



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

**CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO ( $\text{NO}_x$ ), MONÓXIDO DE  
CARBONO (CO), CARBONO NEGRO (CN) Y OZONO ( $\text{O}_3$ ) EN EL SUROESTE DE  
TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO DURANTE EL PROYECTO CCA-PT17**

## **TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**  
(Fisicoquímica de la Atmósfera)

PRESENTA:

**DAVID EDUARDO APARICIO PLAZAS**

**Director de Tesis:**

Dr. Ricardo Torres Jardón (Director de Tesis)  
Centro de Ciencias de la Atmósfera

**Ciudad Universitaria, Cd. México, Noviembre de 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

Jurado Asignado:

Dr. Arón Jazcilevich Diamant	Presidente
Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales	Vocal
Dr. Ricardo Torres Jardón	Secretario
Dr. Harry Álvarez Ospina	Suplente
M. en I. Francisco Hernández Ortega	Suplente

## **AGRADECIMIENTOS**

A todas las personas que participaron directa e indirectamente, e hicieron posible este trabajo de grado, ¡muchas gracias! Por su apoyo, enseñanza y amistad, debo agradecer principalmente al Dr. Ricardo Torres Jardón, director del proyecto de tesis, sin usted, definitivamente este proyecto no hubiese sido posible.

A la Universidad Nacional Autónoma de México – UNAM – por apoyar y fortalecer mis conocimientos a través de los recursos que dispusieron con este fin.

Al Posgrado de Ciencias de la Tierra y al Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, en particular al Grupo de Físicoquímica Atmosférica por las facilidades para la realización de los estudios de maestría.

Asimismo, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada.

Al Jurado de revisión de tesis: Dr. Arón Jazcilevich Diamant, Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales, Dr. Harry Álvarez Ospina y al M. en I. Francisco Hernández Ortega.

## DEDICATORIA

Este trabajo de grado está dedicado a todas las personas que me han guiado por el buen camino, me han dado fuerzas para seguir adelante y no desfallecer en los problemas que se presentaban, enseñándome a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni decaer en el intento.

A mi familia quienes por ellos soy lo que soy. Para mi madre como un homenaje póstumo al gran ser humano que fue en vida; por su apoyo, consejos, comprensión, amor y ayuda en los momentos difíciles. Me ha dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi carácter, mi empeño, mi perseverancia y mi coraje para conseguir mis objetivos.

A mis hermanos por estar siempre presentes, acompañándome para poderme realizar. A la memoria de mi padre, quién hubiese querido ver la persona que soy y los éxitos que posiblemente lograré con este triunfo. A mi novia Rosmy Johana Zipa Romero quien ha sido y seguirá siendo siempre mi motivación, inspiración y felicidad.

*“La dicha de la vida consiste en tener siempre algo que hacer, alguien a quien amar y alguna cosa que esperar”. **Thomas Chalmers***

## ÍNDICE

	pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GENERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
<b>3. MARCO TEÓRICO</b>	<b>17</b>
3.1 INVENTARIO DE EMISIONES	17
3.1.1 ESTRATEGIAS DE EVALUACIÓN DE INVENTARIOS “TOP-DOWN” Y “BOTTOM-UP”	20
3.2 MECANISMOS DE FORMACIÓN Y OCURRENCIA DE OZONO	20
3.2.1 FORMACIÓN Y REMOCIÓN QUÍMICA DE OZONO	21
3.2.2 SENSIBILIDAD DE FORMACIÓN DE OZONO A NO <sub>x</sub> Y COV.	27
3.2.3 TRANSPORTE ADVECTIVO DE OZONO Y SUS PRECURSORES	29
3.3 IDENTIFICACIÓN DE EDAD FOTOQUÍMICA	30
<b>4. METODOLOGÍA</b>	<b>32</b>
4.1 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE MONITOREO	32
4.2 MÉTODOS INSTRUMENTALES	33
4.3 LIMPIEZA Y VERIFICACIÓN DE DATOS	34
4.4 EVALUACIÓN DE INVENTARIOS	35
4.5 CARACTERIZACIÓN DE LA TENDENCIA TEMPORAL DE CO, NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub> Y CARBONO NEGRO Y SUS CORRELACIONES.	35
4.6 CARACTERIZACIÓN DE VARIABLES METEOROLÓGICAS	39
<b>5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>40</b>
5.1 CONSIDERACIONES PREVIAS	40
5.2 SERIES DE TIEMPO E INTERPRETACIÓN DE PATRONES DE CONCENTRACIÓN	41
5.2.1 PATRÓN DE CONCENTRACIÓN HORARIA POR DÍA	46
5.3 CORRELACIONES CO vs NO <sub>x</sub> Y CN vs CO, ANÁLISIS DE COCIENTES CO/NO <sub>x</sub> Y CN/CO, Y VALIDACIÓN DEL INVENTARIO DE EMISIONES	49
5.4 ANÁLISIS DE DATOS METEOROLÓGICOS	55
5.5 ANÁLISIS DEL TRANSPORTE DE OZONO	57
5.6 ANÁLISIS DE LA QUÍMICA DE FORMACIÓN DE OZONO	63
5.6.1 IDENTIFICACIÓN DE SENSIBILIDAD QUÍMICA A TRAVÉS DE LA RELACIÓN O <sub>3</sub> VS NO <sub>x</sub>	63
5.6.2 VELOCIDAD DE ACUMULACIÓN DE OZONO (O <sub>3</sub> )	67

<b><u>6.</u></b>	<b><u>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</u></b>	<b><u>70</u></b>
6.1	CONCLUSIONES	70
6.2	RECOMENDACIONES	72
<b><u>7.</u></b>	<b><u>BIBLIOGRAFÍA</u></b>	<b><u>73</u></b>

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<i>Tabla 1. Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (2008).</i>	13
<i>Tabla 2. Relación de equipos usados, principio de medición, resolución temporal aplicada en campaña, límite de detección y otras características de la medición. ....</i>	33
<i>Tabla 3. Análisis cuantitativo de datos recuperados y descartados de los contaminantes monitoreados en campaña.. ....</i>	40
<i>Tabla 4. Comparación del intercepto, pendiente y coeficiente de correlación resultantes del análisis de regresión lineal aplicado a las relaciones entre CN y CO al suroeste de Toluca durante días hábiles para todo el día y en el horario de las 06:00 a las 10:00, con los de algunas ciudades de Alemania, la Ciudad de México y Tijuana (Baja California). ....</i>	52
<i>Tabla 5. Comparación del promedio de CN monitoreado al suroeste de Toluca durante días hábiles, durante todo el día y en el horario de las 06:00 a las 10:00, con los promedios de algunas ciudades de Alemania y la Ciudad de México. ....</i>	53
<i>Tabla 6. Comparación del inventario de emisiones de NO<sub>x</sub>, CO y CN, obtenido a partir del IE propuesto por García-Reynoso (2018) escalado con respecto al área urbana de Toluca de Lerdo, con el IE oficial para la ZMVT (2010).....</i>	54
<i>Tabla 7. Comparación del inventario de emisiones de NO<sub>x</sub>, CO y CN, obtenido a partir del IE propuesto por García-Reynoso (2018) escalado con respecto a toda el área de la ZMVT, con el IE oficial para la ZMVT (2010). ....</i>	54
<i>Tabla 8. Comparación de los cocientes obtenidos CO/NO<sub>x</sub> y CN/CO en unidades Ton/Ton del inventario para la zona de estudio de García-Reynoso (2018) y el inventario oficial de la ZMVT, con los derivados a partir de mediciones ambientales en el suroeste de Toluca. ....</i>	54
<i>Tabla 9. Pendientes y coeficientes de correlación calculados a partir de las correlaciones de O<sub>3</sub> vs. CO, junto con la máxima concentración de O<sub>3</sub> identificada durante los eventos con niveles de O<sub>3</sub> iguales o mayores a 60.0 ppb en el horario de las 13:00 a las 17:00, para el suroeste de Toluca. ....</i>	59



## LISTA DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
<i>Figura 1. Esquema típico del proceso de gestión de la calidad del aire. ....</i>	17
<i>Figura 2. Resumen de las principales rutas de reacción entre NO<sub>x</sub> y COVs. ....</i>	25
<i>Figura 3. Variaciones diurnas típicas de O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> y CO y las diferentes etapas en la ocurrencia de ozono en el suroeste de la Ciudad de México .....</i>	25
<i>Figura 4. Isopletas de concentración máxima horaria de O<sub>3</sub> calculadas con el modelo EKMA en función a la concentración inicial de COV y NO<sub>x</sub> .....</i>	28
<i>Figura 5. Esquema de los procesos de transporte advectivo y mezclado dentro de la capa de mezcla que pueden afectar la química atmosférica local .....</i>	29
<i>Figura 6. Mapa de orografía y relieve de la cuenca donde se asienta la ZMVT y rosa de vientos anual para Toluca.....</i>	32
<i>Figura 7. Localización de laboratorio móvil del INEEC en campus del Instituto Tecnológico de Monterrey Campus Toluca.....</i>	33
<i>Figura 8. Secuencia de los tratamientos que son aplicados a los datos de monitoreo de CO registrados en el sitio Tecnológico de Monterrey durante la campaña y su objetivo. ....</i>	37
<i>Figura 9. Secuencia de los tratamientos que son aplicados a los datos de monitoreo de NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub> registrados en el sitio Tecnológico de Monterrey durante la campaña y su objetivo. ....</i>	38
<i>Figura 10. Análisis porcentual de datos recuperados y descartados de los contaminantes monitoreados en campaña.. ....</i>	40
<i>Figura 11. Series de tiempo promedio horario para ozono (O<sub>3</sub>) y monóxido de carbono (CO) monitoreados en campaña.....</i>	42
<i>Figura 12. Series de tiempo promedio horario para O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, CO y CN monitoreados en campaña.. ....</i>	44
<i>Figura 13. Series de tiempo como promedio móvil de 8 horas para O<sub>3</sub> y CO monitoreados en campaña.....</i>	45
<i>Figura 14. Patrón de concentración horaria para valores promedio de O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CN y CO; para días hábiles e inhábiles.. ....</i>	47

<i>Figura 15. Correlación de CO vs. NO<sub>x</sub> de las concentraciones medidas durante días hábiles en el horario de las 06:00 a las 09:00.</i>	50
<i>Figura 16. Correlación de CN vs CO de las concentraciones medidas durante días hábiles para todo el día (a) y en el horario de las 06:00 a las 10:00 (b).</i>	50
<i>Figura 17. Comparación de las relaciones entre CN y CO al suroeste de Toluca durante días hábiles para todo el día y en el horario de las 06:00 a las 10:00, con las relaciones reportadas en dos sitios de la Ciudad de México, seis sitios de Alemania y uno al norte de la República Mexicana.</i>	51
<i>Figura 18. Rosa de vientos con valores promedio de 5 minutos del sitio Tecnológico de Monterrey (San Antonio Buenavista), entre febrero y mayo de 2017.</i>	55
<i>Figura 19. Rosas de viento por período horario de 6 horas (24:00 - 06:00, 06:00 – 12:00, 12:00 – 18:00, 18:00 – 24:00) para el sitio Tecnológico de Monterrey (San Antonio Buenavista), comprendida entre febrero y mayo de 2017.</i>	56
<i>Figura 20. Correlación de O<sub>3</sub> vs. CO para días con concentraciones de O<sub>3</sub> iguales o superiores a 60.0 ppb durante el horario de las 13:00 a las 17:00, clasificando los eventos con pendiente positiva (a) y pendiente negativa (b), e identificando los días y fechas en que se observaron dichos eventos.</i>	58
<i>Figura 21. Rosas de contaminantes de O<sub>3</sub> para toda la campaña de monitoreo y por período horario de 6 horas durante la mañana (06:00 – 12:00) y tarde (12:00 – 18:00) para días hábiles e inhábiles.</i>	60
<i>Figura 22. Rosa de contaminantes de O<sub>3</sub> en el horario de las 12:00 a las 18:00 para días hábiles sobrepuesta al mapa de la zona de estudio.</i>	61
<i>Figura 23. Rosa de contaminantes de CO (a) y CN (b) en el horario de las 06:00 a las 10:00 para días hábiles, indicando la escala de concentración correspondiente para cada contaminante.</i>	62
<i>Figura 24. Diagrama de dispersión de concentraciones de O<sub>3</sub> vs NO<sub>x</sub>* medidos entre las 13:00 y las 17:00 al suroeste de la ZMVT, entre el 21 de febrero y el 17 de marzo de 2017.</i>	64
<i>Figura 25. Rosas de contaminantes para los cocientes O<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>* con datos promedio de 5 minutos entre las 13:00 y 17:00 horas durante el 21 de febrero y al 17 de marzo de 2017 para el suroeste de la ZMVT.</i>	66

*Figura 26. Promedio horario del ciclo diurno de NO y O<sub>3</sub> durante días hábiles e inhábiles para la campaña de monitoreo realizada del 21 de febrero al 17 de marzo del año 2017, al suroeste de la ZMVT.....68*

## RESUMEN

Se presentan los resultados obtenidos del análisis de datos de la campaña de monitoreo realizada en un área suburbana al suroeste de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT), que tuvo lugar en el periodo de febrero a mayo del año 2017. Los objetivos del análisis fueron caracterizar e investigar los procesos de formación, acumulación y transporte de ozono ( $O_3$ ) en el sector suroeste de Toluca (Estado de México), y de evaluar los niveles de calidad del aire y la consistencia de los inventarios de emisiones (IE) disponibles para monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y carbono negro (CN) para ese sector suburbano.

De acuerdo a los datos analizados, la concentración de los contaminantes “criterio”: CO, y  $NO_2$ , no rebasaron durante la campaña la normatividad Mexicana aplicable ni las directrices recomendadas por la Organización Mundial de la Salud (WHO) para  $NO_2$ . Sin embargo, si bien los niveles de  $O_3$  (concentraciones promedio móvil de 1 y 8 horas) no excedieron la respectiva norma nacional, sí superaron en varias ocasiones la recomendación guía de la WHO para 8 horas. Por otro lado, al no existir normatividad para CN, la comparación de la concentración promedio de 24 horas medida con otras ciudades en México y otras partes, resultó en un nivel por debajo de la mayoría de los valores reportados.

La aplicación del método “top-down” para evaluar la consistencia de los IE’s teóricos disponibles utilizando como indicadores los cocientes de las concentraciones  $CO/NO_x$  y  $CN/CO$  de las mediciones matutinas en días hábiles. El ejercicio dio por resultado que el cociente  $CO/NO_x$  obtenido a partir de los respectivos IE’s alternos recientemente propuestos para la zona de estudio estuvo subestimado en cerca del 32% con respecto al medido, mientras que el cociente  $CO/NO_x$  obtenido a partir del IE oficial para toda la ZMVT resultó en una sobreestimación del 37% con respecto al cociente de las mediciones.

Por otro lado, la comparación entre el cociente teórico  $CN/CO$  resultante de los IE’s disponibles con respecto al cociente deducido de las mediciones matutinas, indicó que hay una sobrestimación del 266% respecto al cociente matutino medido y del 41% para las 24 horas para el caso de los IE’s del propuestos por el Dr. García. Asimismo, tomando como base el inventario oficial de emisiones, se halló una sobrestimación del 59% y otra que no sobre ni desestimó los cocientes de la zona urbana, para el período matutino y de 24 horas respectivamente.

Asimismo, la aplicación de varios indicadores de interpretación de la química atmosférica de formación de ozono, como los cocientes  $CO/O_3$  y  $O_3/NO_x^*$ , donde  $NO_x^*$  equivale al total de  $NO_y$ , y de su posible región de origen y transporte mediante el análisis de rosas de vientos de contaminantes, sugiere que el suroeste de Toluca es receptor de masas de aire previamente enriquecidas con ozono cuyo origen puede ser tanto regional/rural como de otras contribuciones locales. Las masas de aire parcialmente enriquecidas con ozono que provienen de las zonas rurales, cruzan Toluca hacia el este-noreste con un potencial de incorporación de más ozono al generado localmente.

En conclusión, la campaña de monitoreo realizada en la zona urbana de San Antonio Buenavista al SO de la ZMVT, indica que la calidad del aire fue en términos generales buena y que por su localización geográfica es lugar de paso de parcelas de aire tanto de la zona rural aledaña y del pie de monte de las elevaciones del SO, como de masas de aire provenientes de la zona urbana, sin que sea esta zona un sitio generador de emisiones de CO, NO<sub>x</sub> y CN importante dentro de la ZMVT.

Este trabajo demuestra que la aplicación apropiada de indicadores a datos comunes de calidad del aire representa una herramienta muy valiosa tanto para caracterizar la ocurrencia de niveles de contaminación y su origen potencial, como para evaluar la consistencia de inventarios de emisiones oficiales.

## 1. INTRODUCCIÓN

La Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMVT) se extiende sobre una superficie de 2.669,6 km<sup>2</sup>, que corresponde al 11.9% del territorio estatal (Secretaría del Medio Ambiente – EDOMEX, 2012), en la porción oriental del Estado de México, está integrada por 22 municipios, con una población estimada en 2'166.024 millones de habitantes (INEGI, 2016).

La ZMVT ha mantenido un proceso continuo de urbanización y desarrollo industrial con la consiguiente demanda de servicios, energía y otros factores a costa de cambios en los usos del suelo (hasta hace poco rurales), resultando en una reducción de la frontera agrícola y forestal, invasión de áreas naturales protegidas, deforestación, procesos de erosión, incendios forestales, quemadas de residuos a cielo abierto, así como las emisiones de contaminantes provenientes de industrias que carecen de sistemas de control y de vehículos automotores, entre otros.

En la mayoría de casos, la principal fuente de energía, después de la eléctrica es el uso de combustibles fósiles, lo que genera una gran cantidad de contaminantes primarios como el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>); compuestos orgánicos volátiles (COVs) y partículas finas (PM<sub>2.5</sub>), compuestas principalmente de carbono elemental y orgánico. Otras fuentes importantes de emisión de COVs no atribuibles a procesos de combustión pero asociadas a procesos tanto industriales como comerciales y de servicio, son el uso de solventes, la aplicación de pinturas, la pavimentación y asfaltado de calles, el almacenamiento y distribución de combustibles, entre otros (GEM-SMA, 2012).

El más reciente inventario oficial de emisiones disponible para el público data de 2008 y en él se presentan las siguientes emisiones. La Tabla 1 presenta éste inventario.

Tabla 1. Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (2008).

Sector	Emisión en toneladas anuales						
	PM <sub>10</sub>	PM <sub>2.5</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	NO <sub>x</sub>	COV	NH <sub>3</sub>
Fuentes fijas	931.9	677.9	3601.6	373.2	1,497.0	3,834.2	16.7
Fuentes móviles*	862.9	673.7	3,363.1	1,401,750.9	73,485.7	84,119.7	1,828.6
Fuentes de área	6,848.0	5,616.7	211.9	39,697.2	3,962.7	62,459.5	19,457.9
Fuentes naturales	NA	NA	NA	NA	194.3	316.8	NA
Total	8,642.8	6,958.3	7,176.3	1,441,821.3	79,139.7	150,730.2	21,303.2

\* Incluye las emisiones de fuentes móviles no carreteras.

NA = No aplica

Fuente: GEM-SMA, 2012.

Destaca que en magnitud el CO es el contaminante criterio emitido en mayor cantidad, seguido por los COV, los NO<sub>x</sub>, las PM<sub>10</sub>, el SO<sub>2</sub> y PM<sub>2.5</sub>. El amoníaco no se considera contaminante criterio, aunque por su uso industrial, puede ser un contaminante de alto potencial de riesgo en caso de accidente.

La ZMVT forma parte de la megalópolis de la región centro de México que está conformada por la Ciudad de México, el Estado de México y los estados de Hidalgo,

Puebla, Morelos, y Tlaxcala. En las últimas tres décadas esta megalópolis ha tenido un gran crecimiento que obedece a factores económicos y a la fuerte tendencia hacia el centralismo de México, lo que ha redundado en la región con más emisiones de contaminantes a la atmósfera. No obstante, en el pasado se pensaba que por estar ubicadas cada una de estas zonas urbanas en cuencas atmosféricas aparentemente aisladas, los problemas de contaminación del aire también eran particulares para cada una de ellas (SEMARNAT G026, 2014).

Estudios científicos realizados por instituciones nacionales e internacionales han demostrado que las emisiones de contaminantes no tienen fronteras y que pueden afectar, bajo ciertas condiciones, ciudades aledañas. Ejemplo de ello es el registro en la zona norte de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMVM) de las emisiones generadas por industrias ubicadas en el estado de Hidalgo o bien de ozono transportado de la ZMVT hacia la ZMCM (Molina et al., 2010; García et al, 2010). Además, en muchos casos el transporte de contaminantes se da en ambos sentidos y, dependiendo de la dirección del viento, una ciudad puede actuar como emisora de contaminantes o como receptora de las emisiones generadas en ciudades vecinas, produciéndose un intercambio inter-cuencas de contaminantes importante, como resultado de la combinación de la meteorología sinóptica y local con la orografía (de Foy et al., 2008; Magaña y Caetano, 2007; García-Reynoso et al., 2009; García-Yee, et al., 2018).

No obstante, la ZMVT tiene sus propios problemas de contaminación. En 2009 fue clasificada como la segunda ciudad más contaminada con  $PM_{10}$  en México. Durante ese año se rebasó la norma en el 42% de los días del año, más que en cualquier otra localidad, y el límite anual se superó con concentraciones el doble de dicho límite (SEMARNAT G026, 2014).

Por otro lado, los registros de 2011 en la ZMVT indican que no sólo  $PM_{10}$  rebasa las normas de calidad del aire, sino que otros contaminantes como  $PM_{2.5}$  y ozono históricamente también han representado un problema en esta zona urbana, lo cual indica que no se ha establecido una estrategia eficiente de control de contaminación para esta región (GEM-SMA, 2012).

Dado que los datos de calidad del aire generados por el monitoreo atmosférico, junto con el inventario de emisiones, son la base para aplicar modelos de química atmosférica, que a su vez son los principales instrumentos para evaluar y establecer mejores estrategias de control de la contaminación del aire, es necesario dar certidumbre a esta información a fin de que los resultados de la modelación sean creíbles.

Con este interés, el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (CCA-UNAM) presentó una propuesta de investigación al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) denominada "Impacto de las emisiones móviles y fijas a la distribución de carbono negro y gases contaminantes en la vertical en zonas urbanas y periurbana del centro de México" (Proyecto CCA-PT17), cuyos objetivos principales fueron tanto evaluar los inventarios de emisiones de las cuencas atmosféricas de la Megalópolis como entender la química de formación de ozono en cada una de las zonas urbanas que la conforman, a fin de que la formulación de estrategias de control de la contaminación en la megalópolis cuenten con mayor certidumbre.

En la primera fase de este proyecto se planteó el estudio de la dinámica de emisión, formación de ozono y su transporte inter-regional en la cuenca del Valle de Toluca, así como un diagnóstico del posible transporte intercuenca con la CDMX. La ZMVT es la quinta ciudad más grande del país con un estimado para 2017 de más de dos millones de habitantes y la mayor concentración urbana del Estado de México (Centro Mario Molina, 2014). Si bien esta zona urbana cuenta con una red de monitoreo y con inventarios de emisión que en principio serían suficientes para establecer un diagnóstico en la dinámica de la contaminación del aire en Toluca, no existe hasta ahora ningún estudio previo detallado en la ZMVT sobre los procesos atmosféricos que allí ocurren, ni sobre como impactan las emisiones locales en la calidad regional del aire.

Este trabajo presenta los resultados obtenidos de una campaña de monitoreo realizada en un área suburbana al suroeste de la ZMVT, y que tuvo lugar durante los meses de febrero, marzo, abril y mayo del año 2017. En esta campaña se midió la concentración de los contaminantes criterio: CO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, y otros no criterio como el carbono negro (CN) considerado forzador climático de vida corta. A partir del análisis especializado de las concentraciones registradas se desarrolló: (a) una evaluación la consistencia de los inventarios de emisiones de los gases de CO y NO<sub>x</sub> y de CN más recientes para la ZMVT; (b) un diagnóstico de la calidad del aire; y, (c) un análisis de las posibles causas de formación, ocurrencia, y transporte del ozono. Con estos resultados se busca contribuir a mejorar el conocimiento en la dinámica de la contaminación del aire en Toluca y ofrecer información de calidad para la validación de modelos fotoquímicos aplicados a la región.



## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GENERAL

➤ Evaluar el inventario de emisiones del año 2010 para CO, NO<sub>x</sub> y carbono negro (CN) en la ZMVT, e investigar los procesos de formación, acumulación y transporte de ozono en el sector suroeste de Toluca (Estado de México), empleando datos de calidad del aire.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

➤ Validar e integrar datos de la campaña de monitoreo realizada en San Antonio Buenavista, en el suroeste de la ZMVT entre febrero y mayo de 2017.

➤ Establecer un diagnóstico de la calidad del aire con respecto a los contaminantes criterio: CO, NO<sub>2</sub>, y O<sub>3</sub>; del forzador climático de vida corta CN y su relación con variables meteorológicas de superficie en este sector de la ZMVT.

➤ Evaluar con base en concentraciones de CO, NO<sub>x</sub> y CN; y razones de CO/NO<sub>x</sub> y CN/CO, la congruencia de los inventarios de emisiones disponibles para este sector.

➤ Caracterizar el ciclo diario de formación y ocurrencia de O<sub>3</sub> y su relación con los NO<sub>x</sub>, e identificar si los niveles máximos de O<sub>3</sub> son de origen local y/o regional, mediante el análisis de correlaciones entre los cocientes indicadores CO/O<sub>3</sub> y O<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>\* (donde NO<sub>x</sub>\* equivale al total de NO<sub>x</sub> como sustituto de especies NO<sub>γ</sub>), y su asociación con rosas de contaminantes.

➤ Establecer un diagnóstico preliminar del posible transporte de contaminantes del sector suroeste de Toluca al resto de la zona urbana.

### 3. MARCO TEÓRICO

#### 3.1 INVENTARIO DE EMISIONES

Debido a la compleja naturaleza de la contaminación del aire resulta necesario el desarrollo de planes detallados para identificar las fuentes de emisión (por ejemplo Proaire), así como de métodos para reducir el impacto sobre la salud ocasionado por la exposición a los contaminantes, es ahí donde la gestión de la calidad del aire adquiere su importancia. Los inventarios de emisiones son instrumentos estratégicos de gestión ambiental que permiten identificar a los principales generadores de contaminantes atmosféricos y su aporte por sector, convirtiéndose así en una útil herramienta dentro del proceso de diseño de estrategias, planes y programas para el mejoramiento de la calidad del aire (Figura 1).

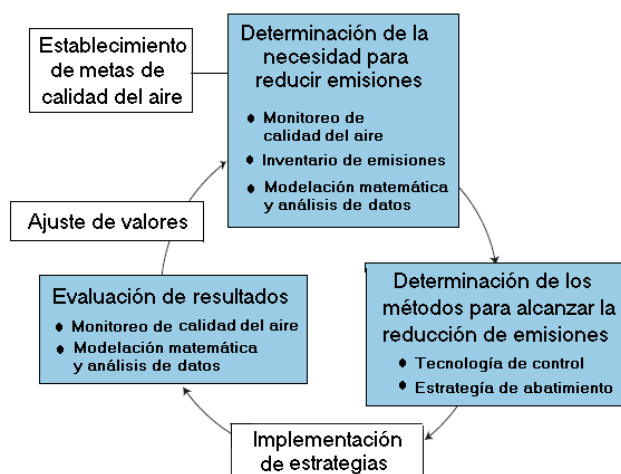


Figura 1. Esquema típico del proceso de gestión de la calidad del aire. (Adaptado de: Chameides et al., 2000).

Un inventario de emisiones tiene como propósito cuantificar la cantidad de contaminantes emitidos por una fuente específica, en un área específica por un período determinado. Es decir, se puede desarrollar un inventario de emisiones con características diferentes para cada caso, de acuerdo con el propósito del mismo, por lo que requiere un gran esfuerzo para la recopilación de datos de entrada.

Los contaminantes incluidos en un inventario de emisiones están determinados por el propósito que cumple dicho inventario. Por ejemplo, cuando se busca conocer el posible origen de la mala calidad del aire en una zona urbana, se hace un inventario de contaminantes criterio, que puede incluir monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), partículas (menores a 10 micrómetros - PM<sub>10</sub>- y menores a 2.5 micrómetros - PM<sub>2.5</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COV) y plomo (Pb); se hace un comparativo de la magnitud de estas emisiones, si lo que se quiere es conocer el origen y magnitud de las emisiones que causan el cambio climático global, se hace un inventario de forzadores climáticos de vida corta (FGVC), que puede incluir el bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), el metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), carbono negro (BC o CN), entre otros.

La obtención de un inventario de emisiones debe entenderse como un proceso sistemático y organizado a partir del cual podrán obtenerse estimaciones de las emisiones generadas por las actividades objeto de estudio. La aplicación correcta de la metodología asegurará que el cálculo realizado sea, no sólo, la mejor aproximación posible a los valores de emisión reales; si no también un proceso transparente, consistente, y comparable. Los inventarios de emisiones son siempre proyectos dinámicos, sujetos a ampliaciones y mejoras.

Sin embargo, los inventarios de emisiones de contaminantes del aire están sujetos a una gran cantidad de incertidumbres debido a que deben contemplarse miles de fuentes emisoras que pueden estar erróneamente clasificadas, omitidas o sobreestimadas, afectando la calidad de los datos de entrada. Además, el procedimiento de cálculo puede incluir demasiadas suposiciones si se considera que los factores de emisión para numerosas categorías de fuentes de emisión han sido obtenidos para tecnología, condiciones de desempeño e incluso climas diferentes al sitio de estudio donde son aplicados (Western Governors Association and Binational Advisory Committee, 1996). Por este motivo, se han propuesto diversas técnicas de evaluación indirecta de los inventarios de emisiones mediante datos independientes asociados a la emisión como lo es el uso de datos de monitoreo de calidad del aire (evaluaciones externas o top-down).

Las redes de monitoreo de calidad del aire constituyen una importante base de datos que permite observar las tendencias de los contaminantes a través del tiempo para ubicaciones seleccionadas cuidadosamente y así obtener datos representativos de la región. Dado que en general las emisiones de fuentes móviles constituyen un porcentaje elevado del total de las emisiones calculadas, la evaluación de IE para fuentes móviles se basa por lo general en el uso de datos de mediciones ambientales simultáneas para CO, NO<sub>x</sub> y COV, debido a que son generados principalmente por el parque vehicular (97%, 93% y 56%, respectivamente en el inventario de emisiones de la ZMVT para el año 2010).

Además los COV y NO<sub>x</sub> actúan como precursores de O<sub>3</sub> troposférico y material particulado producto secundario de reacciones fotoquímicas (NARSTO, 2005). Cuando se dispone de mediciones ambientales de especies como carbono negro es factible aproximar un equivalente a un factor de emisión o bien evaluar si la aproximación reportada en el inventario de emisiones de esta especie está acorde a lo medido (Chen et al., 2001; Baumgardner, 2002). De hecho, la importancia de conocer la contribución del CN en el inventario de emisiones se debe a que las emisiones de fuentes móviles contribuyen substancialmente a las emisiones tanto de CN y carbono orgánico (OC), como de otros componentes de las partículas en áreas urbanas (Zavala et al., 2017).

En particular y aunque ambos tipos de fuentes móviles, vehículos a gasolina y vehículos a diésel son emisores de partículas finas, la evidencia reportada ampliamente en la literatura indica que cuando se normalizan los factores de emisión con respecto al consumo de combustible, los factores de emisión de partículas de vehículos a diésel son de más de un orden de magnitud mayores en comparación a los vehículos a gasolina (Zavala et al., 2017). Ejemplos típicos de este tipo de vehículos son los tractocamiones, transporte de pasajeros, y camiones de carga pesada. Además, estos vehículos son también emisores de NO<sub>x</sub>, CO, COV y otros co-contaminantes. Así, el control de las emisiones de vehículos a diésel tiene el potencial de mejorar la calidad del aire y de

ayudar a la mitigación de los impactos de estos contaminantes en el clima, los ecosistemas y en la salud de la población (Zavala et al., 2017).

Las tendencias o la relación de concentraciones de contaminantes de los datos ambientales pueden ser comparadas con las obtenidas al revisar los datos de IE para evaluar su consistencia. Este tipo de análisis a diferencia de los estudios de túnel, monitoreo remoto y otros que están limitados a cortos periodos de tiempo, con tamaños de flota y estilos de conducción restringidos, permiten ser llevados a cabo en una amplia variedad de sitios donde se cuente con datos ambientales confiables y continuos, con lo cual se puede entonces evaluar un IE de manera global (Fujita et al., 1992; Alpharetta, G. A., et al. 2004).

La evaluación de IE de fuentes móviles a través de datos de calidad del aire está sujeta a ciertas complejidades o factores de interés que pueden influir en los resultados finales como:

- Aporte de fuentes fijas cercanas a los sitios de medición.
- Aporte de contaminantes por transporte desde otros sectores ajenos al análisis.
- Cambios diarios e incluso entre temporadas del año en la emisión de contaminantes, ya que los aportes pueden diferir, por ejemplo, entre días de la semana o entre días laborales y no laborales.
- Variación en el aporte de contaminantes en horas de alto y bajo tráfico vehicular.
- Variaciones en la concentración de contaminantes por efectos de la química atmosférica.
- Variaciones estacionales de la concentración de contaminantes.
- Variaciones debido a la meteorología (dirección del viento, precipitaciones, altura de la capa de mezcla atmosférica).
- Incertidumbre de las mediciones ambientales.

La evaluación de IE de fuentes móviles por medio de datos ambientales se basa en los supuestos de que las mediciones ambientales están correctamente realizadas y sus incertidumbres están dentro de los parámetros establecidos para los contaminantes a analizar, y que la concentración de contaminantes primarios en las regiones urbanas está influenciada principalmente por fuentes vecinas a las estaciones de monitoreo y puede ser representativa de la flota vehicular bajo ciertos criterios. La comparación de relaciones o cocientes de contaminantes en horas pico, cuando se aseguran altas concentraciones debido al tráfico vehicular y baja actividad fotoquímica, aumentan la probabilidad de que un sitio de monitoreo sea representativo del tráfico local y urbano. Además, se considera que por la mañana la capa de mezcla es relativamente baja con intensidad de viento también baja, lo que evita la dispersión y mezclado con otras aportaciones (Fujita et al, 1992).

Comparar tendencias de contaminantes individuales como CO y NO<sub>x</sub> permite observar fallas generales de los IE a través del tiempo. Sin embargo, no permite una comparación directa de resultados entre los datos monitoreados y los datos estimados por cada IE. Adicionalmente, los contaminantes individuales están sujetos a variabilidad debido a

efectos meteorológicos a mediano y largo plazo, ciclos de actividad urbana, efectos de química atmosférica, transporte de contaminantes, entre otros. Las relaciones molares de contaminantes como CO/NO<sub>x</sub> o la relación molar/masa CO/CN pueden disminuir estas interferencias al ser afectadas en menor medida por ciclos estacionales o cambios climáticos (Zavala, A., et al. 2009).

La relación o cociente entre contaminantes como el CO, NO<sub>x</sub> y CN puede derivarse a partir de la regresión lineal de las concentraciones ambientales bajo los siguientes supuestos: los aportes son provenientes mayoritariamente del tráfico urbano o local; la concentración de fondo es estable y constante en el tiempo; la reactividad de los contaminantes es despreciable por factores como la baja radiación solar en la mañana; y no hay variación ni en el volumen donde son emitidos los contaminantes ni en la magnitud del mezclado.

### **3.1.1 Estrategias de evaluación de inventarios “top-down” y “bottom-up”**

Existen básicamente dos metodologías de evaluación de inventarios, internas (bottom-up) y externas (top-down). Una evaluación interna requiere una revisión de los protocolos de recopilación de datos, estudio de las incertidumbres de los datos de entrada al modelo, evaluación del modelo de estimación seleccionado, análisis de sensibilidad, que típicamente demanda mucho tiempo, siendo aplicable por lo general durante la construcción de un inventario. Una evaluación externa emplea información independiente, pero relacionada al inventario, por ejemplo puede emplear balance de masas por consumo de combustible, o razón de concentraciones de una red de monitoreo de calidad del aire, modelos de receptor o modelación directa o inversa. Este tipo de evaluación implica menor tiempo, menor esfuerzo y menos recursos, por lo cual es ampliamente usado (Main y Roberts, 2000).

El concepto *bottom-up* basa la obtención de las emisiones totales para una región en la suma de las emisiones de todas las actividades individuales. Esta aproximación requiere el uso de información detallada de cada una de las fuentes de emisión individuales y permite integrar en el inventario, por ejemplo, valores medidos en continuo. Conocer detalladamente las emisiones de cada una de las actividades implica una gran precisión, pero requiere también un gran volumen de información, que no siempre estará disponible, y un gran esfuerzo de cálculo. Por otro lado, el concepto *top-down* supone calcular las emisiones en total, y luego realiza una distribución espacial de las mismas utilizando patrones de distribución. Esta metodología presenta una precisión global satisfactoria si se usan los parámetros de actividad adecuados, y requiere menos datos de entrada, y menos volumen de cálculo; por lo cual dentro de un inventario de emisiones, estas dos estrategias contrapuestas pueden utilizarse de manera combinada en función de la actividad considerada (Main y Roberts, 2000). Una revisión de la aplicación exitosa del método top-down se presenta en Quiñones, 2012, y Ruiz-Suárez et al., 2015.

## **3.2 MECANISMOS DE FORMACIÓN Y OCURRENCIA DE OZONO**

Las mediciones de ozono en un sitio en particular representan “una instantánea” de las condiciones químicas de la parcela de aire que en ese momento van pasando por esa estación de monitoreo y los niveles medidos son el resultado de la combinación de los diversos procesos, entre los que se destacan:

- La rapidez de formación de ozono a partir de los precursores emitidos en la misma parcela de aire o transportados a ese sitio y la velocidad de destrucción de ozono por reacciones químicas en la misma parcela de aire.
- El tipo de sensibilidad química asociada a la formación de ozono (sensibilidad O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub> - COV).
- La rapidez con la que se transporta verticalmente ozono que se encuentra por arriba de la capa de mezcla y que es acarreado a la superficie y adicionado con el ozono ya presente al crecer la capa de mezcla.
- La rapidez del transporte advectivo horizontal de ozono de otras áreas viento arriba y la eficiencia con la que este ozono se mezcla con el producido localmente.
- La rapidez de remoción de ozono por mecanismos de depósito sobre las superficies expuestas al aire.

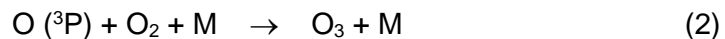
De esta forma, es importante reconocer la diferencia entre formación de ozono y acumulación de ozono. En las secciones siguientes se hace una descripción resumida de estos procesos.

### 3.2.1 Formación y remoción química de ozono

El ozono en la tropósfera se forma a partir de la foto-disociación del dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) (280 - 430nm):



El átomo de oxígeno reacciona rápidamente con una molécula de oxígeno en presencia de un tercer cuerpo que puede ser N<sub>2</sub> para formar el ozono:



Entonces, el óxido de nitrógeno producido en la reacción (1) reacciona rápidamente con el ozono para “titularlo” y así regenerar al NO<sub>2</sub>:



En ausencia de COV se establece un ciclo entre las especies NO, NO<sub>2</sub>, y O<sub>3</sub> y luz:



En este “ciclo foto-estacionario” (Seinfeld y Pandis, 1998), el NO<sub>2</sub> se destruye de acuerdo a la reacción (1) y se forma O<sub>3</sub> de acuerdo a la reacción (2) el cuál se “titula” con el NO

para regenerar al NO<sub>2</sub> según la reacción (3). El ciclo anterior predice que las relaciones del estado fotoestacionario de mezcla de las tres especies están relacionadas por la expresión:

$$\frac{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J_2}{k_1} \quad (4)$$

Donde J<sub>2</sub> es la tasa de fotólisis de NO<sub>2</sub>, y k<sub>1</sub> es el coeficiente de velocidad para la reacción de O<sub>3</sub> con NO. Durante el día, NO, NO<sub>2</sub> y O<sub>3</sub> están típicamente en equilibrio en la escala de tiempo de unos pocos minutos y bajo condiciones ideales estas tres reacciones establecen un ciclo que lleva a una producción neta nula de ozono dado que se reciclan el O<sub>3</sub> y el NO (Seinfeld y Pandis, 1998).

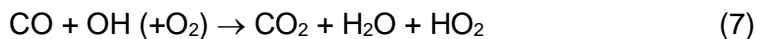
Sin embargo, este ciclo no explica los niveles que se observan en la troposfera urbana. Cuando el monóxido de carbono (CO) y los compuestos orgánicos volátiles (COVs) están presentes, su oxidación produce el radical hidropéroxido (HO<sub>2</sub>) y otros radicales orgánicos peróxido (RO<sub>2</sub>). Estos radicales oxidan el NO para producir NO<sub>2</sub> en una ruta alterna más rápida que por la oxidación del ozono haciendo que éste se acumule (Cuevas J., 2014).

La oxidación de los COV (y el CO) en la troposfera ocurre en presencia del radical hidroxilo (OH), cuya formación tiene varias rutas. Una de las reacciones de producción del radical OH es a partir del ozono. En esta, una fracción del O<sub>3</sub> se fotoliza para producir un átomo de oxígeno excitado el cual reacciona con una molécula de agua para producir dos radicales OH:

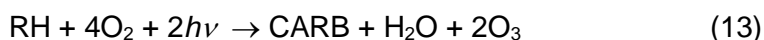


Otras fuentes de radicales incluyen la fotólisis de compuestos carbonílicos y algunas pequeñas contribuciones de la fotólisis del ácido nitroso (HONO), así como otros radicales precursores. El HONO es fácilmente fotolizado desde el amanecer hasta el atardecer.

En la tropósfera urbana los radicales OH reaccionan entonces con el CO y otros compuestos orgánicos (RH) para producir radicales peróxido (HO<sub>2</sub> o RO<sub>2</sub>):



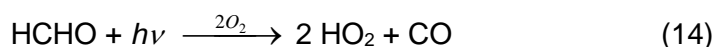
La reacción neta es la suma de las reacciones de la oxidación de los RH (7) a (12) y la de fotólisis del NO<sub>2</sub> (1) y formación de ozono (2) resulta en:



donde CARB es una especie con un grupo carbonilo, como por ejemplo un aldehído (R'CHO) o una cetona (R'CR''O). En esta serie de reacciones no hay un consumo neto de NO<sub>x</sub> ya que se están reciclando, se acumula ozono y además se regenera el radical OH.

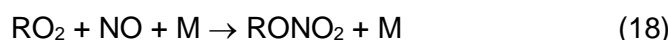
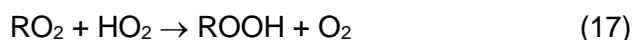
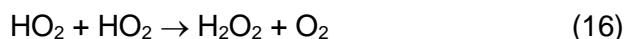
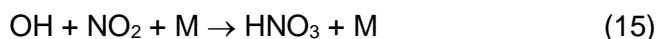
De hecho, las constantes de reacción de HO<sub>2</sub> y RO<sub>2</sub> con NO para producir NO<sub>2</sub> son cerca de 100 veces más rápidas que la constante de velocidad del NO con O<sub>3</sub>. Y aunque las concentraciones de HO<sub>2</sub> y RO<sub>2</sub> son ~ 1000 veces más bajas que las del O<sub>3</sub>, estas reacciones son la base para explicar la producción de O<sub>3</sub> a partir de los COV (Thornton et al., 2002).

Además, los compuestos carbonilos pueden de igual manera reaccionar con el radical OH o fotolizarse para producir radicales peróxi adicionales que reaccionan con el NO para producir NO<sub>2</sub> (Seinfeld, 1988; Finlayson-Pitts and Pitts, 1999).

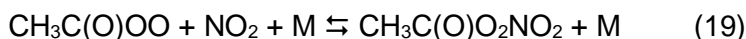


Estos radicales HO<sub>2</sub> se vuelven fuente de OH frescos por medio de las conversiones NO-a-NO<sub>2</sub> de acuerdo a la reacción (12). Las reacciones de los radicales peroxi con NO reducen la concentración de NO y por lo tanto aumentan la concentración de NO<sub>2</sub>. Esto reduce la tasa de ocurrencia de la reacción (1), que es la que destruye el ozono y por ende, se incrementa la tasa de (2) que eventualmente produce ozono en (3).

La formación de ozono es no lineal con respecto a las concentraciones de COV y de NO<sub>x</sub> porque de hecho están compitiendo por los radicales OH. Mientras que los COV son consumidos en la secuencia de formación de ozono, los radicales HO<sub>x</sub> y los NO<sub>x</sub> actúan como catalizadores. La terminación de este conjunto de reacciones ocurre con la reacción del radical OH con el NO<sub>2</sub>, para formar ácido nítrico o cuando el radical HO<sub>2</sub> se combina para formar el peróxido de hidrógeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las reacciones de terminación incluyen:



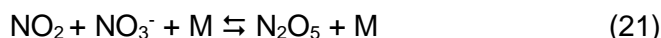
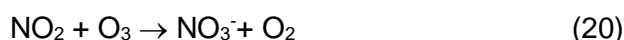
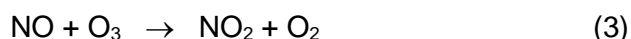
Y la formación reversible de PAN:



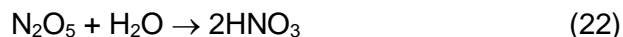


R en las reacciones anteriores representa un átomo de hidrógeno o un fragmento de una cadena conteniendo carbón. Cabe señalar que el PAN se descompone térmicamente en sus precursores, es decir, el radical peroxiacetil y el NO<sub>2</sub>. De esta forma, el PAN puede servir como una reserva nocturna de NO<sub>x</sub> y funciona como el transporte de NO<sub>x</sub> hacia áreas que se encuentran viento abajo.

La diferencia clave entre la química troposférica diurna y nocturna puede resumirse de la siguiente forma: ausencia de reacciones fotolíticas, y eliminación de ozono mediante la reacción con NO y NO<sub>2</sub> para generar el radical nitrato (NO<sub>3</sub><sup>·</sup>). Este radical rápidamente sufre un proceso de fotólisis durante las horas de radiación solar, así que su concentración diurna es despreciable. Durante la noche, el proceso que tiene lugar es:



Finalmente, el N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se convierte de manera irreversible a ácido nítrico en presencia de vapor de agua:



Por otro lado, así como hay producción de ozono durante las horas de luz, hay procesos de remoción tanto diurnos como nocturnos de esta especie. Los procesos químicos de remoción relevantes de O<sub>3</sub> son su reacción con NO y con alquenos (U. S. EPA, 1978). La remoción con NO representada por: NO + O<sub>3</sub> → NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (reacción (3); k<sub>NO-O<sub>3</sub></sub> = 1.89 × 10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> seg<sup>-1</sup>), es por mucho la más importante dadas las concentraciones típicas del NO y puede ocurrir a cualquier hora del día o noche. La reacción con alquenos es importante durante el día durante eventos de ozono, después de media mañana y media tarde. Los alquenos reaccionan rápidamente con ozono en una competencia con el radical OH y con el radical NO<sub>3</sub>.

Las constantes de velocidad de reacción de alquenos acíclicos y cíclicos mono-, di- y trialquenos con ozono se ubican en un rango entre ~10<sup>-18</sup> a ~10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> seg<sup>-1</sup> mientras que, con los radicales OH, la mayor parte de los COV exhiben velocidades de reacción del orden de >~ 5 × 10<sup>-15</sup> cm<sup>3</sup> molécula<sup>-1</sup> seg<sup>-1</sup> (U. S. EPA, 1978). El resultado final de esta serie de reacciones es una acumulación de ozono troposférico. La Figura 2 muestra un esquema general de las principales rutas en este sistema reaccionante.

Por otro lado, el análisis del comportamiento de ocurrencia diaria horaria de niveles de ozono en zonas contaminadas ha sido utilizado para identificar las diversas etapas de ocurrencia de ozono y los mecanismos asociados tanto químicos como físicos asociados (Fujita et al., 2002). Se ha documentado que el ciclo diario del ozono en la tropósfera consiste de cuatro fases:

- 1)Acarreo o arrastre de precursores nocturnos de ozono en/o hacia la superficie.
- 2)Inhibición de la formación de ozono.
- 3)Producción y acumulación de ozono.

#### 4) Ozono post-máximo.

La Figura 3 ilustra la distribución típica de estas etapas durante el día. Las variaciones en cada periodo pueden ser explicadas mediante los procesos fotoquímicos y el balance entre los procesos de emisión-dilución de los  $\text{NO}_x$  y la abundancia de  $\text{O}_3$ . En el primer periodo (5:30 a 10:30 horas) denominado “acarreo o arrastre de precursores”, las concentraciones de precursores como  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{COVs}$  pueden llegar a acumularse por efecto de grandes emisiones nocturnas, disminuyendo relativamente poco hasta el amanecer, a tal punto que el nuevo ciclo de formación de ozono inicia con concentraciones de  $\text{NO}$  y  $\text{COVs}$  altas debido a la suma de los remanentes nocturnos más las emisiones “frescas” del amanecer.

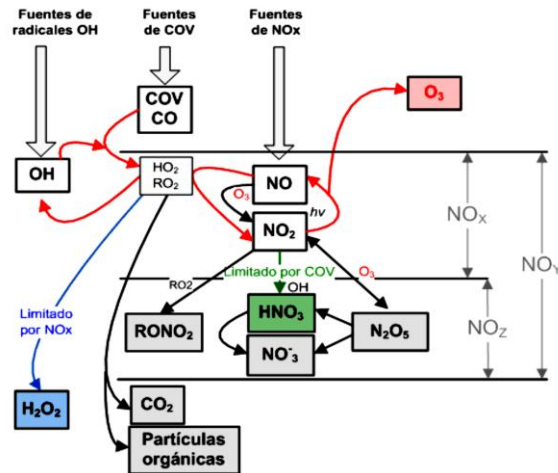


Figura 2. Resumen de las principales rutas de reacción entre  $\text{NO}_x$  y  $\text{COVs}$ . (Adaptado de: Chameides, et al., 2000).

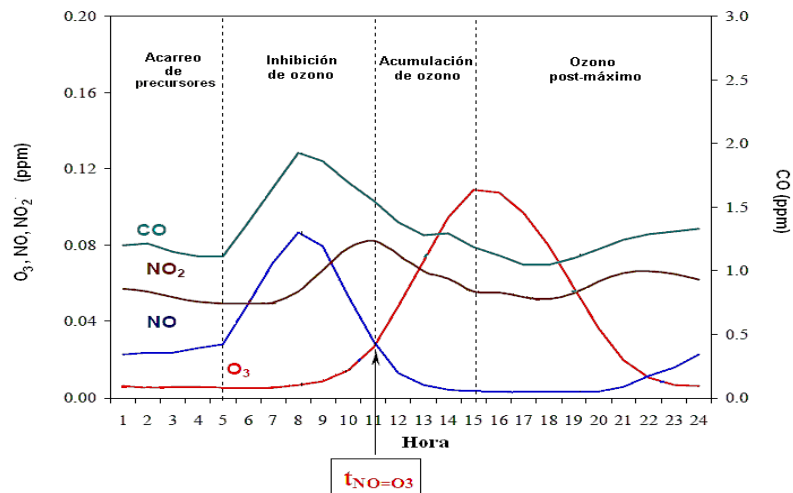


Figura 3. Variaciones diurnas típicas de  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{CO}$  y las diferentes etapas en la ocurrencia de ozono en el suroeste de la Ciudad de México (Dehesa, 2010).

El periodo de inhibición de ozono que se extiende entre poco antes del amanecer y casi a media mañana es dominado ampliamente por la concentración de  $\text{NO}$  y de la proporción inicial de  $\text{NO}_2$  en los  $\text{NO}_x$ . En este periodo, las concentraciones de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$

y COV's aumentan rápidamente, reflejando el incremento de las emisiones vehiculares durante la hora del tráfico matutino y el de otras emisiones por procesos de calentamiento tanto en hogares como diversas actividades fijas, además de que la capa de inversión térmica está muy estable y en su mínimo de altura lo que favorece la acumulación de las concentraciones de los contaminantes primarios (Dehesa M., 2010).

En este periodo la acumulación de ozono es en gran parte inhibida por las altas concentraciones de NO, las cuales a su vez inhiben la formación de radicales al titular el ozono formado (reacción 3), de ahí que este periodo se llama de "inhibición de ozono" Así, durante este periodo el formaldehído (HCHO) y en menor grado el ácido nitroso (HONO) son las principales fuentes de radicales hidroxilo (OH).

Conforme avanza la mañana, se establece una competencia entre la inhibición en la acumulación de O<sub>3</sub> por la titulación del NO y la oxidación de NO por los radicales orgánicos (reacciones 10 y 12) para producir NO<sub>2</sub>. A mayor NO<sub>2</sub> más producción de ozono. De esta forma, la producción de ozono es cada vez más favorecida por el incremento en la radiación solar y de emisiones de HCHO que llevan a un incremento en la producción de radicales orgánicos (reacción 14). Fujita et al., (2002) sugieren que una buena aproximación del término del periodo de inhibición es el momento en que se cruzan las concentraciones de NO y O<sub>3</sub> ( $t_{NO} = t_{O_3}$ ) en el cuál el dominio de la producción de O<sub>3</sub> vía la conversión de NO a NO<sub>2</sub> por radicales peróxido es claro. Puede coincidir este cruce con el máximo de NO<sub>2</sub>.

Sin embargo, también debe considerarse al final de este periodo la influencia del mezclado del ozono "viejo" aislado por arriba de la capa de inversión nocturna y que al "romperse" esta capa ocurre una incorporación y mezclado de este O<sub>3</sub> con los contaminantes "frescos" del nuevo día presentes en las capas bajas. El mezclado del ozono viejo con el ozono generado en el nuevo día puede llevar a un aumento significativo de estos niveles (Velasco et al., 2008). No obstante, las mediciones típicas de O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> no permiten una fácil identificación de la proporción de las contribuciones por producción fotoquímica y por arrastre de O<sub>3</sub> remanente, por lo que el término del periodo de inhibición puede coincidir con el rompimiento de la capa de mezcla.

Durante el tercer periodo identificado como "producción y acumulación de ozono" (10:30 a 15:30 hrs), al principio la radiación solar aumenta significativamente y los procesos fotoquímicos que llevan a la producción de O<sub>3</sub> dominan. El NO es rápidamente consumido para formar el NO<sub>2</sub> que a su vez también empieza a declinar. Esto debido tanto a la conversión de NO<sub>2</sub> en otras especies como PAN y HNO<sub>3</sub> como al incremento de la dilución de las emisiones frescas conforme la capa de mezcla crece en la vertical. Este periodo finaliza por lo general poco después del cenit a partir del cual la producción de ozono tiende a disminuir por un periodo relativamente corto.

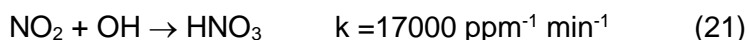
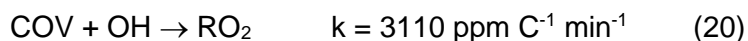
En el periodo definido como "ozono-postmáximo", al ser la radiación solar cada vez menor, la producción fotoquímica prácticamente cesa y eventualmente ya no es posible sostener los altos niveles de ozono, además de que otros mecanismos de remoción química o física son cada vez más dominantes hasta que finalmente inician los mecanismos de química nocturna de remoción de ozono. Es posible que todavía se registren niveles de ozono altos hasta ya avanzada la tarde debido principalmente al paso de parcelas de aire envejecidas fotoquímicamente conteniendo ozono "viejo" que fue

producido y acumulado durante el día en otras regiones viento arriba y que son transportadas por el viento a la zona de monitoreo.

Dado que durante la noche ya no hay producción de ozono, los procesos de remoción de la química nocturna llevan a que los niveles de este oxidante disminuyan aún por debajo de la concentración de fondo, entre 20 y 40 ppb (Colls J., 2002). Este efecto es más notable poco antes del amanecer cuando las emisiones matutinas de NO<sub>x</sub> empiezan a ser intensas.

### 3.2.2 Sensibilidad de formación de ozono a NO<sub>x</sub> y COV.

El radical OH es la especie reactiva clave en la química de la formación de ozono y la reacción de oxidación COV-OH inicia la secuencia. Hay una competencia entre los COV y NO<sub>x</sub> por el radical OH. Esta competencia se puede visualizar considerando las constantes de velocidad para ambos grupos. De acuerdo a Seinfeld (1988), estas constantes se pueden aproximar de acuerdo a:



En condiciones de alta proporción de COV con respecto a los NO<sub>x</sub> (COV/NO<sub>x</sub> >5), los OH reaccionan principalmente con los compuestos orgánicos volátiles; en una proporción baja (<5), la reacción con NO<sub>x</sub> puede predominar (Seinfeld y Pandis, 1998). Los hidroxilos reaccionan con COV y NO<sub>2</sub> a una tasa similar cuando la proporción de concentración de COV/NO<sub>2</sub> es de ~ 5. En general, este cociente depende de la mezcla de compuestos orgánicos volátiles presentes, así como de las constantes de velocidad k<sub>OH</sub> de COV de la mezcla. Debido a la interrelación que hay entre el O<sub>3</sub> y los NO<sub>x</sub>, los niveles de O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> están estrechamente relacionados. Así, la respuesta a cambios en las concentraciones de NO<sub>x</sub> es no-lineal, e incluso cualquier reducción en los NO<sub>x</sub> está invariablemente acompañada de un aumento en el O<sub>3</sub>. Además, cambios en las concentraciones locales de O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> pueden llevar a un aumento en la concentración de fondo del ozono.

De esta forma, la producción de ozono puede estar limitada a ya sea la abundancia de los COV o los NO<sub>x</sub>. La existencia de estos dos regímenes opuestos se representa esquemáticamente con el diagrama generado a partir del modelo numérico denominado EKMA por sus siglas en inglés (Empirical Kinetic Modeling Approach), en términos de las fuentes relativas de OH y NO<sub>x</sub> (Figura 4).

Una isopleta para el O<sub>3</sub> es una representación tridimensional en la cual la concentración de ozono se expresa como función de las concentraciones de NO<sub>x</sub> y COVs. El modelo tiene en cuenta los valores de los precursores (que varían en un determinado rango) y las condiciones de la simulación generando una representación de los valores de ozono. Las gráficas de las isopletas muestran, por lo tanto, la relación entre los niveles de NO<sub>x</sub>, COVs y O<sub>3</sub>.

Las isopletas de ozono tienen gran importancia para las políticas de control de formación de ozono troposférico, puesto que permiten distinguir las dos regiones fundamentales: la

región del régimen limitado por  $\text{NO}_x$ , que es el área donde la concentración de ozono depende de la cantidad de  $\text{NO}_x$ , y esto sucede cuando hay un déficit de óxidos de nitrógeno en la atmósfera. En esta región, las concentraciones de COVs suelen ser altas, generalmente como consecuencia de la abundante presencia de vegetación y emisiones de  $\text{NO}_x$  limitadas como en zonas rurales. En estas zonas el control de los  $\text{NO}_x$  es esencial para reducir las concentraciones de ozono. En la Figura 4 se puede observar que una modificación de los niveles de COVs en la región limitada por  $\text{NO}_x$  apenas haría variar los niveles de ozono, mientras que una reducción de los óxidos de nitrógeno conllevaría un sustancial descenso en los niveles de  $\text{O}_3$ .

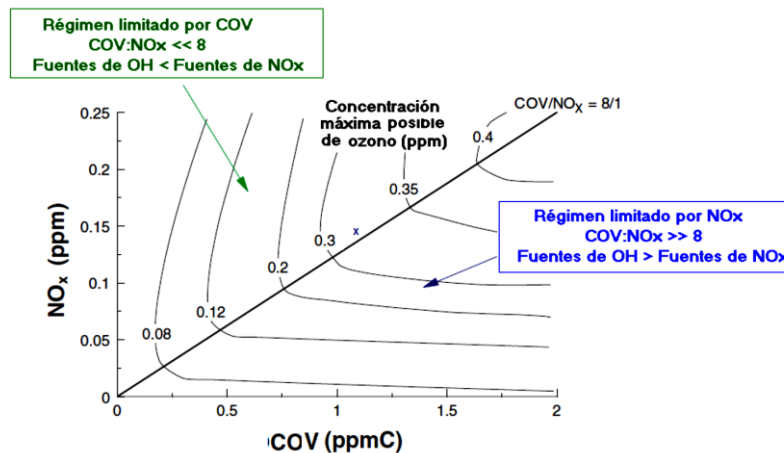


Figura 4. Isopletas de concentración máxima horaria de  $\text{O}_3$  calculadas con el modelo EKMA en función a la concentración inicial de COV y  $\text{NO}_x$ . (Adaptado de Chameides, et al., 2000).

Por otro lado, en la región limitada por COVs, es la región donde la concentración de ozono depende de la cantidad de COVs presentes en la atmósfera. En esta región, las políticas de reducción de ozono irían encaminadas al control de los compuestos orgánicos volátiles. Tal y como se muestra en la Figura 4, en esta zona de la isopleta un cambio en la concentración de  $\text{NO}_x$  no afecta a los niveles de ozono, produciéndose un cambio significativo si se alteran las concentraciones de COVs, mientras que si erróneamente se reducen los  $\text{NO}_x$  podría tenerse incluso un incremento en los niveles máximos de ozono. En las zonas urbanas por lo general domina el régimen químico sensible a los COVs. Finalmente, entre estas dos regiones se ubica una región de transición. En esta región el ozono es sensible en igual magnitud a los  $\text{NO}_x$  y los COVs, pero insensible a cualquiera de las otras dos regiones (Chameides, et al., 2000).

En el pasado se utilizaba el cociente  $\text{COVs}/\text{NO}_x$  para identificar si una parcela de aire estaba bajo el régimen sensible a  $\text{NO}_x$  o al sensible a COVs. Posteriormente otras aproximaciones han sido utilizadas para esta identificación a partir de mediciones ambientales típicas y en cocientes de especies indicadoras equivalentes a la implicación mecanística del principio del modelo EKMA. Estas aproximaciones se conocen como "métodos observacionales" por estar basados en mediciones y no en inventarios de emisiones. De estos métodos, el método de indicadores fotoquímicos de Sillman es uno de los que podría ser destacado (Sillman y He, 2002). Este autor propone el uso de un modelo de química ambiental avanzado para artificialmente encontrar el valor de

transición entre los regímenes sensibles a  $\text{NO}_x$  y COVs utilizando indicadores representativos de estas dos regiones (Torres-Jardón et al., 2009).

Teniendo en cuenta lo descrito, se pueden usar los cocientes:  $\text{O}_3/\text{NO}_y$  (donde  $\text{NO}_y$  es la suma de todas las especies oxidadas de nitrógeno);  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCHO}/\text{NO}_y$  de entre otros. Dado que este cociente representa el equivalente de una pendiente, puede ser graficado como referencia de esta transición en correlaciones entre mediciones simultáneas de estas especies. Así, se puede deducir en forma preliminar el régimen químico de parcelas de aire identificando la zona en la gráfica representativa de condiciones sensibles a  $\text{NO}_x$  o a COVs, dependiendo del cociente utilizado y del valor de transición correspondiente.

### 3.2.3 Transporte advectivo de ozono y sus precursores

Se define transporte por advección o transporte advectivo a la condición cuando el transporte de los contaminantes se da con la misma velocidad y en la misma dirección que el viento que los transporta en la horizontal. Al mismo tiempo que los contaminantes son transportados en la atmósfera (por difusión o advección), pueden experimentar reacciones químicas que los llevan a formar nuevos contaminantes. Así, las emisiones de  $\text{NO}_x$  y COV reaccionan inicialmente en las masas de aire donde son emitidos pero el ozono máximo ocurre a donde son transportadas estas parcelas.

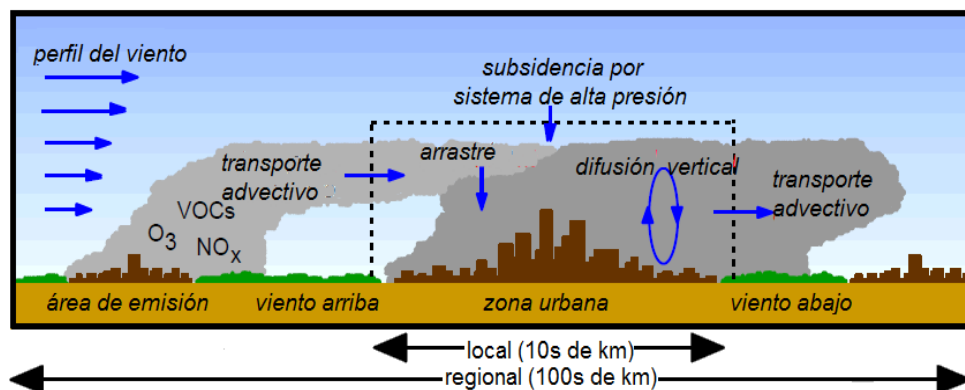


Figura 5. Esquema de los procesos de transporte advectivo y mezclado dentro de la capa de mezcla que pueden afectar la química atmosférica local. Fuente: Notas del curso "Técnicas de muestreo y análisis de gases". Dr. Ricardo Torres Jardón. Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM.

A escalas urbanas, el transporte advectivo de las parcelas de aire llevan a que el máximo de  $\text{O}_3$  ocurra de tres a cuatro horas después de la emisión de los precursores. La distancia a la cual se presenta este máximo es dependiente del patrón local del viento y es, por lo general, inversamente relacionada con el pico del ozono (U. S. EPA, 1978). Los vientos fuertes acarrearán las parcelas de aire más lejos durante el periodo de reacción, aumentando la dilución de las concentraciones a lo largo de la trayectoria. Los vientos débiles junto con alturas de capas de mezcla limitadas tenderán a causar altas concentraciones cerca de la fuente de emisión de precursores más importante.

A nivel “mesoescala”, el transporte advectivo es en parte una extensión del transporte a escala urbana y se caracteriza por el desarrollo de una pluma urbana rica en oxidantes secundarios. Esta pluma puede extenderse hasta más de 100 km con anchuras de algunas decenas de kilómetros (U. S. EPA, 1978). Por otro lado, cuando hay una persistencia de vientos tanto en dirección como en intensidad, las parcelas de aire pueden pasar por más de un área emisora de precursores y puede entonces desarrollar y acarrear niveles de ozono que al sumarse a los niveles de la última zona de formación llevan al registro de concentraciones más significantes viento abajo (Figura 5).

### 3.3 IDENTIFICACIÓN DE EDAD FOTOQUÍMICA

Se ha planteado que la gráfica de dispersión entre mediciones simultáneas de  $\text{NO}_x$  vs  $\text{O}_3$  puede ser utilizada para identificar si una parcela de aire es fotoquímicamente “joven” o “vieja”. Esta aproximación está basada en el uso de los indicadores de Sillman y en el hecho de que generalmente, una parcela de aire tendrá una condición vespertina sensible a los  $\text{NO}_x$  (cociente  $[\text{O}_3]/[\text{NO}_y]$  alto con respecto al respectivo valor de transición) y ya será “vieja” en zonas rurales a donde fue transportada la parcela, o podrá ser considerada como sensible a COVs dentro de una zona urbana o bien “joven” en términos fotoquímicos (cociente  $[\text{O}_3]/[\text{NO}_y]$  bajo) con respecto a la transición por estar dentro o cerca de las emisiones (Fehsenfeld et al., 1994).

Dado que las mediciones disponibles de las especies de nitrógeno normalmente consisten de  $\text{NO}_x$  y no de  $\text{NO}_y$ , podría pensarse que no es posible esta identificación. Salcedo et al., (2012) y García-Yee et al., (2018) mencionan que es posible esta aproximación cualitativa si se considera que los analizadores típicos de  $\text{NO}_x$  no miden el  $\text{NO}_2$  verdadero, sino que esta medición consiste de los  $\text{NO}_x$  más otras especies  $\text{NO}_z$  como son  $\text{HNO}_3$ , PAN,  $\text{NO}_3$  y otros. Es decir, las mediciones de  $\text{NO}_x$  por quimioluminiscencia representan una medida más de  $\text{NO}_y$  que de  $\text{NO}_x$ . Este hecho es en particular cierto para el periodo vespertino, ya que en la mañana prácticamente no se tienen concentraciones importantes de las especies  $\text{NO}_z$ , por lo que puede suponerse con cierto grado de confiabilidad que las medidas de  $\text{NO}_x$  matutinas representan  $\text{NO}_x$  y las vespertinas  $\text{NO}_y$ .

Asimismo, la correlación entre  $\text{O}_3$  y CO se ha utilizado para identificar el posible origen de parcelas de aire como función de las características químicas de estas especies, básicamente su reactividad y su abundancia (Parrish et al., 1998; Wang et al., 2004; Wang et al., 2010). Mientras que la reactividad del CO es relativamente baja, la del ozono es alta. En general esta aproximación involucra el uso de una gráfica dispersión en la que la pendiente ( $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{CO}]$ ) obtenida a partir de valores medidos por la tarde y cuyo significado puede ser inferido a partir de la magnitud y signo de la pendiente.

Cocientes altos  $\text{O}_3/\text{CO}$  positivos sugieren el paso de parcelas de aire urbanas “envejecidas” o que fueron originadas en zonas rurales parcialmente limpias con bajo CO, mientras que valores bajos indican parcelas de aire frescas con influencia de fuentes locales. Una correlación positiva fuerte indica que ha ocurrido una rápida producción fotoquímica de  $\text{O}_3$  a partir de sus precursores antropogénicos durante el transporte.

Una correlación negativa de la correlación  $\text{O}_3$  vs CO implica que está ocurriendo remoción de ozono en las parcelas de aire durante su transporte llevando a bajos niveles de este contaminante mientras que los niveles de CO de origen urbano son todavía altos.

Se considera que el CO en la escala de tiempo de contaminación del aire regional no afecta al ozono, sin embargo es trazador del NO que es co-emitido con el CO, por lo que se puede asumir que el monóxido de nitrógeno es el responsable de la remoción del O<sub>3</sub> para formar NO<sub>2</sub> (3).

Una correlación “neutral” o sin tendencia refleja la supresión de producción fotoquímica por nubosidad, aunque esto no afecta al CO. También se ha sugerido que la transición entre remoción química y producción fotoquímica de O<sub>3</sub> se refleja en una aparente desaparición de la correlación O<sub>3</sub>-CO.

Para identificar la posible zona de origen estos cocientes, los valores son agrupados de acuerdo a la dirección de proveniencia de las parcelas de aire ya sea utilizando rosas de viento de contaminantes y/o trayectorias de retroceso.



## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 DESCRIPCIÓN DEL SITIO DE MONITOREO

La ZMVT está rodeada por grandes sierras y aparatos volcánicos individuales. Entre ellos se encuentra: al suroeste, la Sierra Nevada de Toluca; al sureste la Sierra de las Cruces; al noroeste la Sierra de Ocoyotepec; al noreste la Sierra de Monte Alto y al sur, la Sierra Matlazinca; además se encuentran en forma aislada algunas elevaciones, entre las que destaca, el Molcajete en la Sierra Morelos, al noreste del municipio de Toluca (Figura 6). Este conjunto de cadenas montañosas tienen una función determinante en la dinámica de vientos, de tal forma que se presenta un “barrido” dominante de emisiones en las zonas urbanizadas del sector SSO, S, SSE hacia el NNE, N y NNO (GEM-SMA, 2012).

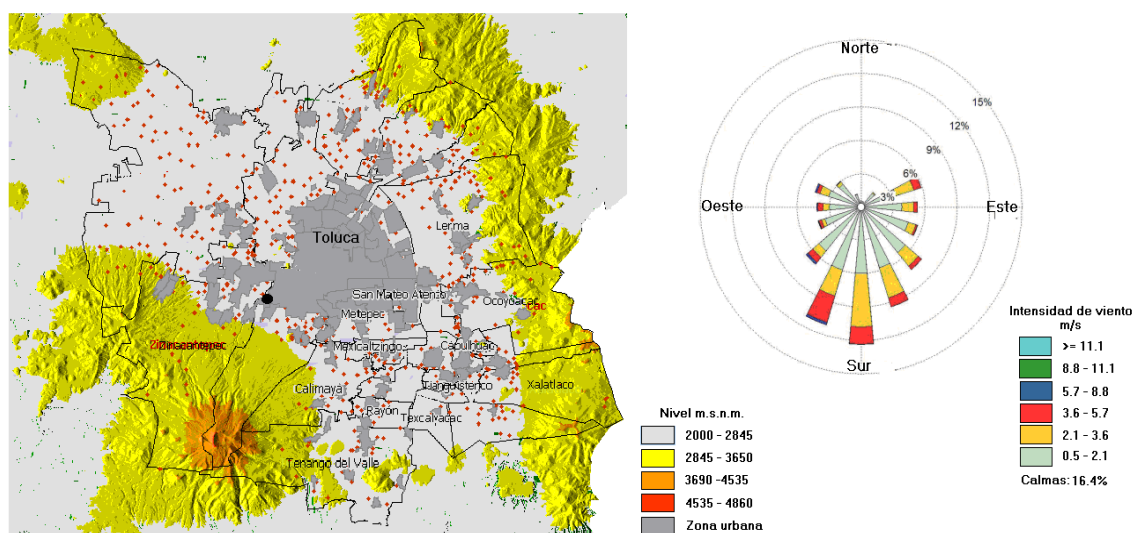


Figura 6. Mapa de orografía y relieve de la cuenca donde se asienta la ZMVT y rosa de vientos anual para Toluca. El círculo en negro indica la zona de estudio. Adaptado con datos del INEGI de GEM-SMA, 2012.

Como se indica a continuación, el laboratorio móvil de monitoreo de contaminantes del INECC se ubicó dentro del Campus Toluca del Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey en la comunidad de San Antonio Buenavista en las coordenadas 19°16'09"N; 99°42'19"O, y a 2,747 m.s.n.m. (Figura 7). Por su posición, el sitio representa un sitio de referencia viento abajo con gran importancia para el proyecto.

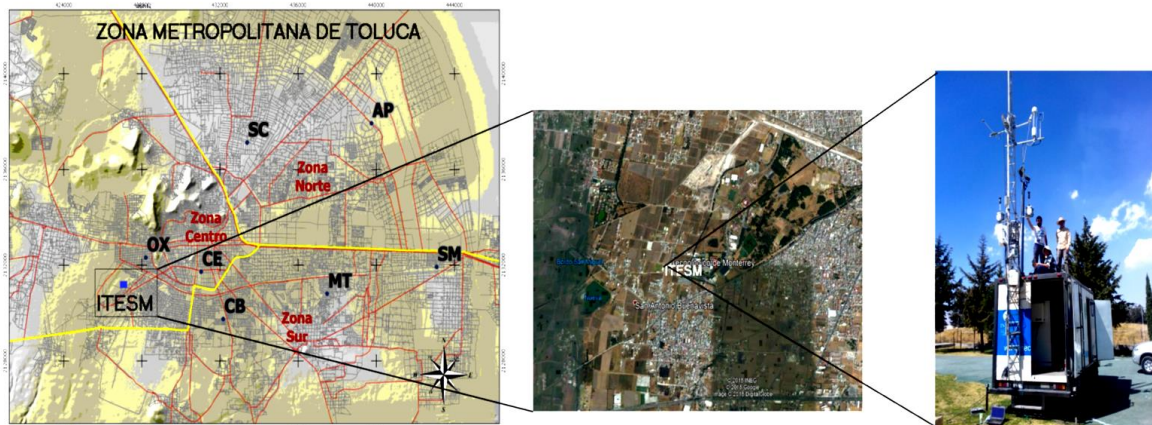


Figura 7. Localización de laboratorio móvil del INEEC en campus del Instituto Tecnológico de Monterrey Campus Toluca. Las abreviaturas representan las estaciones de monitoreo de la Red oficial de Toluca.

## 4.2 MÉTODOS INSTRUMENTALES

La instrumentación automática instalada dentro del laboratorio móvil de monitoreo del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) incluyó analizadores para:  $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $CO$  y  $SO_2$ , además de las especies metano y amoníaco. Las mediciones de carbono negro fueron obtenidas con equipo propiedad del Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey que fue ubicado dentro del camión. El laboratorio también contó con una estación meteorológica para la medición continua de dirección y velocidad del viento, temperatura ambiente, presión atmosférica, humedad, precipitación y radiación solar. La Tabla 2 presenta un resumen del equipo utilizado para este trabajo de tesis y características básicas de su operación.

Tabla 2. Relación de equipos usados, principio de medición, resolución temporal aplicada en campaña, límite de detección y otras características de la medición.

Especie o Parámetro	Equipo	Método o principio de Medición	Resolución temporal en campaña	Límite de detección analizadores y de precisión en meteorología
$O_3$	Environment Ozone Analyzer Model O342M	Fotometría de absorción ultravioleta	5 minutos	0.4 ppb
$NO_x$ , $NO_2$ , $NO$	Environment Nitrogen Oxides Analyzer Model AC32M-CNH3	Quimioluminiscencia	5 minutos	0.4 ppb
$CO$	Environment Carbon Monoxide Analyzer Model CO12M	Correlación de filtro de gas por infrarrojo no dispersivo	5 minutos	0.05 ppm (50 ppb)
Carbono negro	Aethalometer Magee Scientific Model AE-51	Absorción de luz a longitudes de onda entre 370 y 880 nm	10 minutos con promedios a 1 hora	$<0.005 \mu g/m^3$ en 1 – hora
Dirección y Velocidad Viento	Campbell Scientific Wind Monitor Model 05103-45-L37	Potenciómetro interno y sensores de hélice	5 minutos	$\pm 3^\circ$ $\pm 0.3 \text{ m/s}$ 1% de lectura

Fuente: El autor. Datos tomados de las especificaciones técnicas de cada equipo de medición, 2018.

### 4.3 LIMPIEZA Y VERIFICACIÓN DE DATOS

Una vez descargada la información del sistema de adquisición de datos del laboratorio móvil, se le aplicó una serie de criterios para su limpieza y validación. Entre estos criterios se encuentra la eliminación y revisión de datos inválidos, datos nulos o negativos, extremos o aberrantes y datos fuera del rango típico. Los criterios de revisión fueron tomados de SEMARNAT-INECCC (2011) y Torres - Jardón (2017).

Algunos criterios para la invalidación de datos fueron los siguientes:

- Presencia de valores constantes por tres horas consecutivas.
- Datos por debajo del límite inferior de detección o negativos.
- Datos extremos aberrantes o con código de falta de registro.
- Datos colectados durante operaciones de calibración, verificación de cero-span, cortes de energía y fallas de equipo.
- Datos de velocidad y dirección del viento con valores negativos.

Una vez realizada la limpieza de los datos, se procedió a la verificación de la representatividad de los mismos. La verificación consiste en la revisión, confirmación y en su caso sustitución de datos que parezcan sospechosos y/o que no correspondan al comportamiento típico esperado, y que no hayan sido identificados en la limpieza. El paso inicial es el trazo de la serie de tiempo de los datos en el mismo periodo de registro de tal forma que sea posible observar tanto su tendencia como la presencia de valores aberrantes. En el caso del CO las principales características a detectar son: presencia de valores por debajo de 0.08 ppm y tendencia de rampa con el tiempo. En el primer caso, se identifica si la línea base de los datos se sostuvo sobre el valor antes mencionado y que representa un aproximado de la concentración de fondo de este contaminante. Valores por debajo de este valor de referencia indican problemas de calibración y/o de operación del analizador.

Asimismo, se identifica que los extremos no representen el caso de una influencia de emisiones cercanas a la unidad no atribuibles a concentraciones ambientales. En el caso de presencia de rampa, la tendencia de la línea base se ajusta con un procedimiento algebraico-gráfico de tal forma que los valores más bajos de la serie reproduzcan una linealidad razonable tomando como base los primeros días de datos después de la calibración. La presencia de rampa es típica en analizadores que tienen problema de detección cerca de su límite de detección como el caso de los analizadores comerciales de CO. Una vez ajustada la tendencia se procede a una revisión lag-plot para identificar y eliminar valores que no ajusten a la tendencia de la respectiva gráfica.

En el caso de los analizadores de NO<sub>x</sub>, el procedimiento de validación es más detallado, pues estos analizadores miden NO<sub>2</sub> por diferencia entre las mediciones de NO<sub>x</sub> y NO. El criterio básico es que nunca puede ser mayor ni el NO ni el NO<sub>2</sub> que los NO<sub>x</sub> o que haya una discrepancia muy fuerte entre la suma de NO + NO<sub>2</sub> con respecto al total de NO<sub>x</sub>. Una vez corregido por esta situación, se procede a detectar la presencia de rampas o de

valores extremos aberrantes, tal y como se aplica para el CO. En los NO<sub>x</sub> no aplica el criterio de valor de concentración de fondo porque tanto el NO como el NO<sub>2</sub> pueden alcanzar valores mínimos cercanos o dentro del rango del límite de detección.

Para el analizador de ozono la validación va a la identificación de valores aberrantes y/o dentro del límite de detección. Tampoco aplica el criterio de concentración de fondo. En el caso de los datos de carbono negro, estos fueron validados por personal del ITESM con una resolución temporal de promedios horarios.

#### 4.4 EVALUACIÓN DE INVENTARIOS

Para evaluar la consistencia de los inventarios de emisiones de NO<sub>x</sub> y CO, se realiza la comparación entre el cociente (pendiente) resultante de la regresión entre NO<sub>x</sub> vs CO con el respectivo cociente del inventario reportado, por lo que es necesario transformar las cantidades de los inventarios en unidades molares, ya que el cociente obtenido con mediciones (ppb NO<sub>x</sub>/ppb CO) es equivalente a un cociente entre unidades molares. Para realizar este cálculo se efectúan las siguientes operaciones.

$$\text{Para NO}_x: \quad \text{Tons NO}_x \times \frac{1}{\text{Peso Molecular promedio}_{\text{NO}_x}} = \text{Tons mol NO}_x$$

Dónde, peso molecular promedio de NO<sub>x</sub> = 46 Ton/Ton-mol.

$$\text{Para CO:} \quad \text{Tons CO} \times \frac{1}{\text{Peso Molecular}_{\text{CO}}} = \text{Tons mol CO}$$

Dónde, peso molecular CO = 28 Ton/Ton-mol

En el caso del cociente CN/CO para verificar la consistencia del inventario de CN, se aplica un procedimiento similar con la consideración de que las unidades finales deben ser: masa CN/masa CO. Dado que las unidades de medición de CN están dadas en microgramo por metro cúbico (µg/m<sup>3</sup>), se requiere convertir las de CO en la misma unidad para que así al realizar el cociente se tengan por ejemplo: Ton CN / Ton CO.

Los inventarios disponibles a ser evaluados son el Inventario de Emisiones de 2010 para la zona metropolitana del Valle de Toluca para CO y NO<sub>x</sub>, el inventario de carbono negro de 2010 para el Estado (SMAGEM, 2010) y un inventario alternativo propuesto por García-Reynoso (2018).

#### 4.5 CARACTERIZACIÓN DE LA TENDENCIA TEMPORAL DE CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> Y CARBONO NEGRO Y SUS CORRELACIONES.

Esta actividad concierne con la evaluación de la tendencia temporal diaria y horaria de las especies medidas y la evaluación de las diferentes correlaciones discutidas en la introducción que permitan determinar la certidumbre de los inventarios de emisiones para CO, NO<sub>x</sub> y carbono negro y para obtener un mejor conocimiento de la química atmosférica asociada a la ocurrencia de ozono en este sitio, viento abajo de la ZMVT. Las Figuras 8 y 9 presentan diagramas esquemáticos del tipo de procesamiento de la información aplicada a los diferentes datos validados.

Los procedimientos para el tratamiento de los datos se han apegado a guías de la Organización Mundial de la Salud (WHO-GEMS, 1980). En la Figura 8 se explica de manera general el tratamiento realizado a los datos de CO. Las concentraciones matutinas de esta especie son utilizadas para la validación de su propio inventario como de los NO<sub>x</sub> y del carbono negro, debido principalmente, a que durante este horario se espera haya una mayor emisión de estas especies (asociada al tráfico vehicular), entre otras características que se explicaran posteriormente, y que permiten una mayor fiabilidad a la evaluación. Asimismo, la obtención de los promedios temporales a corto plazo permitirá caracterizar su comportamiento durante el día.

Por otro lado, la obtención de su correlación (CO con respecto a ozono) con datos del periodo vespertino, apoyados mediante el uso de rosas de contaminantes, permitirá confirmar si el suroeste de Toluca se puede considerar viento arriba o viento abajo de las emisiones y productos de contaminantes generados en la zona urbana y que son transportados a esta. Los datos son así mismo promediados en la base de tiempo señalada por la respectiva norma oficial mexicana de calidad del aire, para evaluar su cumplimiento. En los casos que aplique, se hace una distinción entre días hábiles e inhábiles a fin de confirmar la influencia de este efecto en los niveles registrados.

Asimismo, la Figura 9 presenta la secuencia de manejo de datos tanto de NO<sub>x</sub> como de ozono y el objetivo de estos procedimientos. Tal y como se indicó para el caso de CO, los NO<sub>x</sub> son utilizados en conjunto con el monóxido de carbono para evaluar los inventarios correspondientes.

La variación temporal a corto plazo y la identificación de las diversas etapas de ocurrencia de NO<sub>x</sub> y ozono es analizada mediante la obtención de los promedios en base horaria de las concentraciones respectivas. El ozono en particular es utilizado en combinación con el CO para identificar si el sitio es receptor de ozono generado viento abajo tal y como se muestra previamente en la Figura 8. La identificación del tipo de sensibilidad química como confirmación cualitativa de la zona de estudio como zona urbana o periurbana es realizada con la relación NO<sub>x</sub>\* vs O<sub>3</sub>, donde los NO<sub>x</sub>\* se consideran equivalentes a NO<sub>γ</sub> y que son las mismas mediciones vespertinas de NO<sub>x</sub> asumiendo que la medición de estas especies incluye compuestos como HNO<sub>3</sub> y PAN debido a las deficiencias del método de medición del analizador, tal y como se discutió anteriormente. En este caso, se asume que el indicador de transición O<sub>3</sub>/NO<sub>γ</sub> es de 8.1 que se utiliza para la CDMX (Torres – Jardón et al., 2009) y que es válido para la ZMVT dada la similitud en las actividades urbanas entre las dos metrópolis.

Finalmente, el estado de la calidad del aire respecto a O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub> es obtenido a partir de la consideración del tiempo promedio de evaluación establecido por las respectivas normas mexicanas. En los casos de la norma de promedio móvil de 8 h de CO y de 1 h para NO<sub>2</sub>, se hace una comparación con las guías recomendadas por la Organización Mundial de la Salud a fin de establecer una evaluación preliminar internacional.

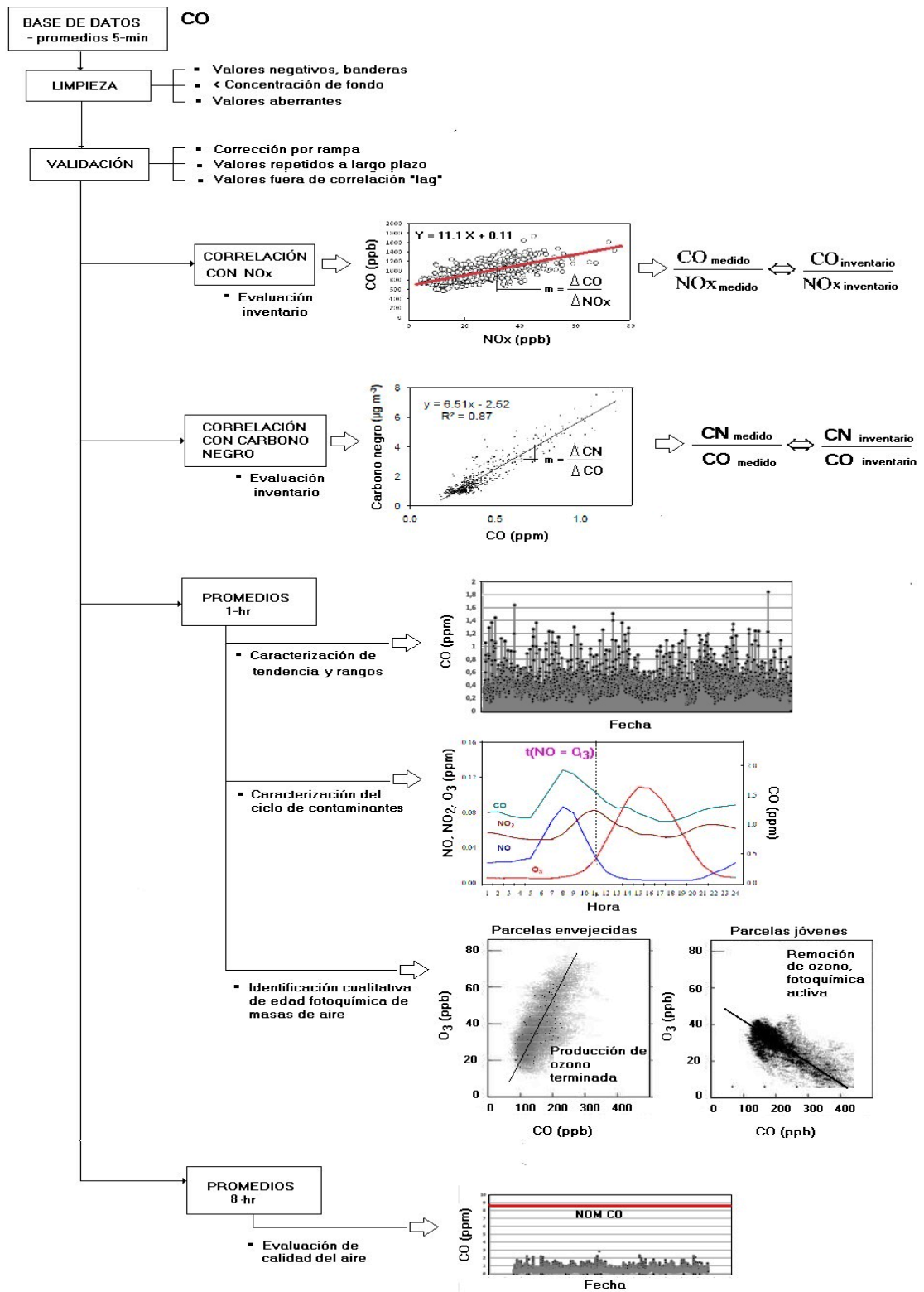


Figura 8. Secuencia de los tratamientos que son aplicados a los datos de monitoreo de CO registrados en el sitio Tecnológico de Monterrey durante la campaña y su objetivo.



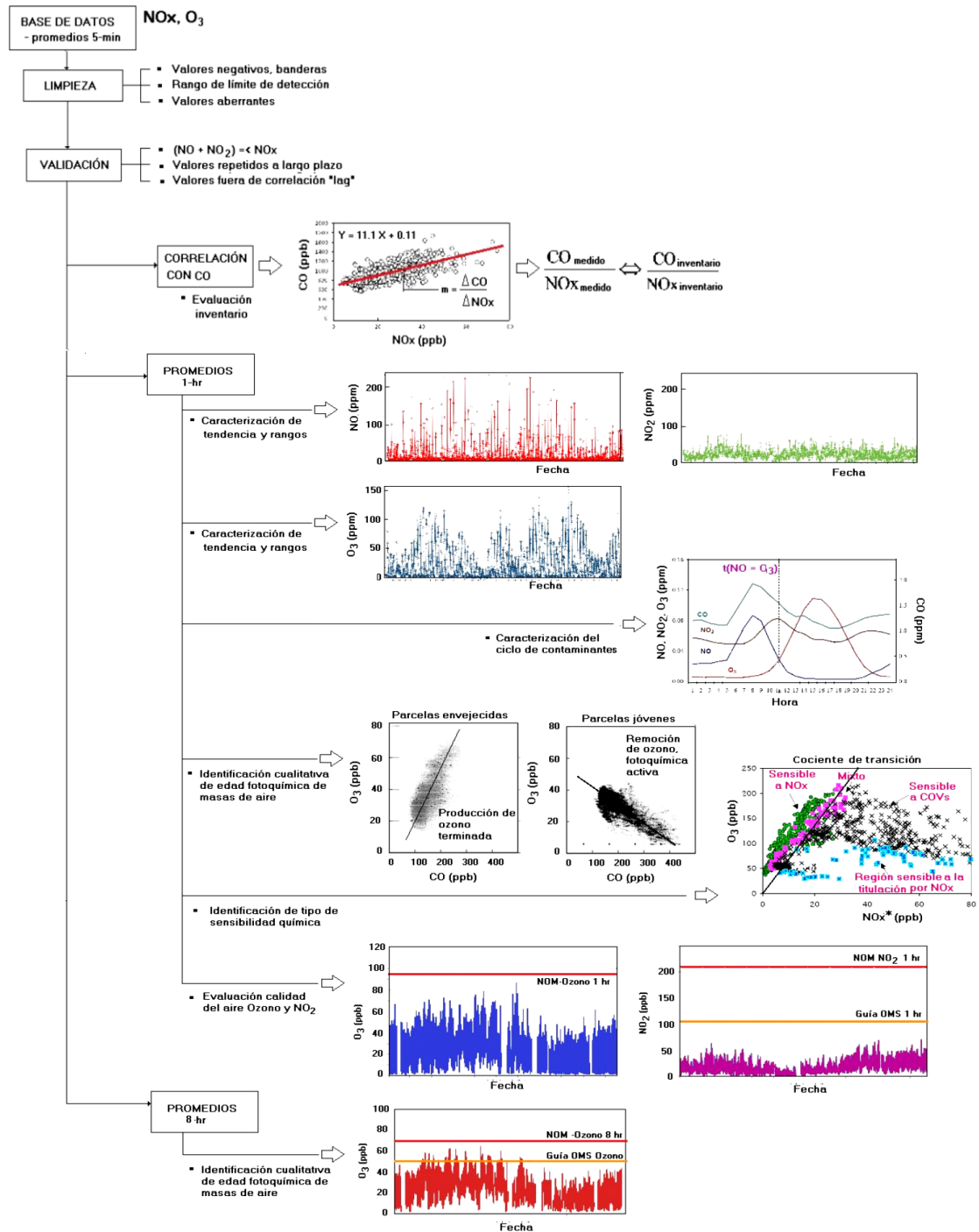


Figura 9. Secuencia de los tratamientos que son aplicados a los datos de monitoreo de NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub> registrados en el sitio Tecnológico de Monterrey durante la campaña y su objetivo.

#### 4.6 CARACTERIZACIÓN DE VARIABLES METEOROLÓGICAS

Para la caracterización de las variables meteorológicas se hizo un diagnóstico general de su comportamiento. No obstante, para las variables intensidad y dirección de viento el análisis se realizó en mayor detalle teniendo en cuenta las de mayor influencia en la ocurrencia de contaminación del aire. Para este trabajo se utilizan rosas de viento y rosas de contaminantes como complemento necesario en el diagnóstico de la calidad del aire. Mientras que los diagramas de rosas de viento proporcionan un resumen gráfico de la distribución de frecuencia de la dirección y la intensidad del viento a lo largo de un periodo previamente determinado sobre una gráfica circular o polar utilizando un rango de resolución angular como por ejemplo  $22.5^\circ$ . Las rosas de vientos de contaminantes son una presentación gráfica de las concentraciones de un contaminante asociadas con cada dirección de viento siguiendo el mismo formato de representación que las rosas de vientos. El tamaño de los “pétalos” que representan los diferentes sectores de viento y su orientación proporciona una visualización de que dirección de proveniencia es la dominante, en tanto que el largo de cada segmento de los rangos de magnitud del pétalo representa su frecuencia de ocurrencia.

La principal suposición en una rosa de vientos de contaminantes es que la intensidad de viento y su dirección permanecen constantes desde la fuente de emisión y hasta que la dispersión asociada del contaminante llega o pasa por la estación de monitoreo y que la gráfica indica de donde pudo provenir ese contaminante en el periodo de tiempo previamente definido. Así, las rosas de vientos de contaminantes pueden ser utilizadas para encontrar la concentración direccional de un contaminante y facilitar la identificación asociada con altos y bajos niveles de contaminantes. No obstante, no permite determinar si la fuente o conjunto de fuentes de emisión viento arriba se ubican cerca o lejos de la estación de monitoreo. En este trabajo, las rosas de viento de contaminantes se elaboran sustituyendo los rangos de intensidad de viento por rangos de concentración en el mismo periodo en el que se tiene el dato de dirección de viento (Vallero, 2008).

En este trabajo se hace un análisis de ambos tipos de rosas de vientos para diferentes periodos del día para caracterizar la importancia de la meteorología en la ocurrencia de los diversos contaminantes. Las rosas de viento de contaminantes se aplican a las concentraciones de ozono, y al cociente  $O_3/CO$  en el periodo vespertino, y a las de CN en el periodo matutino, como ejercicios adicionales para identificar la posible procedencia y dominancia de masas de aire ricas en ozono y de CN, respectivamente.



## 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 CONSIDERACIONES PREVIAS

La campaña de monitoreo tuvo lugar en el período que abarca los días desde el 21 de febrero al 29 de mayo del año 2017, y los datos fueron registrados con una resolución promedio de 5 minutos para el caso de los gases: O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub> y CO. Mientras tanto, el carbono negro (CN) se monitoreo desde el día 12 de febrero al 21 de abril del año 2017 con una resolución temporal de promedios de 1 hora. Cabe destacar, a pesar de que se midió la concentración de CN concerniente a otras longitudes de onda, para el presente estudio solo se tuvieron en cuenta los datos referentes a la longitud de onda de 880 nm, asociado al máximo de absorción del CN (Annual Report for the UK Black Carbon Network, 2013).

De los 98 días de monitoreo (2352 horas) se obtuvieron en conjunto un total de 148303 datos crudos de los cuales se logró validar alrededor de 66231. Al respecto, la figura 10 y la tabla 3 presentan un análisis porcentual y cuantitativo respectivamente, de los datos registrados o capturados en campaña, junto con los perdidos y validados. Puede apreciarse que los datos de los gases de NO<sub>x</sub>, NO y NO<sub>2</sub> tan solo fue posible la validación del 20%; para CO se validaron y recuperaron cerca de en un 88%, mientras que los datos de O<sub>3</sub> y CN obtenidos fueron recuperados con mayor alcance (91%).

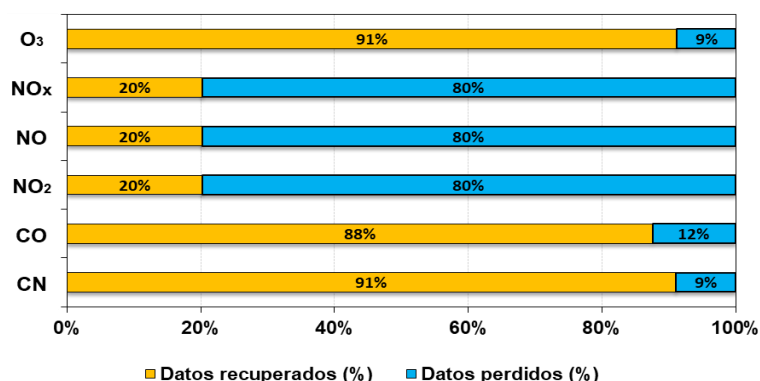


Figura 10. Análisis porcentual de datos recuperados y descartados de los contaminantes monitoreados en campaña. Fuente: El autor, 2018.

Tabla 3. Análisis cuantitativo de datos recuperados y descartados de los contaminantes monitoreados en campaña. Nótese que el número de datos de O<sub>3</sub> obtenidos es inferior al de otros gases (por ejemplo CO).

Contaminantes monitoreados	Datos registrados	Datos recuperados (validados)	Datos perdidos
O <sub>3</sub>	19907	18160	1747
NO <sub>x</sub>	31692	6415	25277
NO	31692	6415	25277
NO <sub>2</sub>	31692	6415	25277
CO	31692	27766	3926
CN	1628	1483	145

Fuente: El autor, 2018.

## 5.2 SERIES DE TIEMPO E INTERPRETACIÓN DE PATRONES DE CONCENTRACIÓN

Se realizaron series de tiempo promedio horario teniendo en cuenta las fechas con datos validados. Así, para el caso del O<sub>3</sub> y el CO se logró establecer una serie temporal de datos con fecha inicial el día 22 de febrero del año 2017 y fecha final el día 29 de mayo de 2017. La figura 11 presenta la serie temporal promedio horario para estos dos gases.

En la serie temporal de promedios horario de O<sub>3</sub> es posible apreciar ausencia de datos en el período temporal del día 18 de marzo a las 18 y finaliza el día 18 de abril, período en el cual no se realizó registro de datos de O<sub>3</sub> debido a fallas en la comunicación entre el analizador de O<sub>3</sub> y el equipo de captura de datos (datalogger). La concentración máxima alcanzada por este contaminante como promedio horario durante la campaña fue de 88.0 ppb el día sábado 22 de abril. También fue posible apreciar, pocos días, valores máximos con concentraciones superiores a 60 ppb. Hubo una dominancia de niveles máximos entre 40 y 60 ppb. Considerando toda la serie de datos para ozono, se aprecia que en ninguna ocasión se rebasó la norma de mexicana de calidad del aire de 95 ppb.

Entretanto, el CO alcanzó una concentración promedio horario máxima de 1846.3 ppb el día lunes 22 de mayo, seguida (en orden de magnitud) por concentraciones de 1642.1 ppb el día viernes 03 de marzo y de 1509.8 el día lunes 03 de abril. En este caso, la serie de tiempo horaria no permite evaluar desde el punto de vista normativo la calidad del aire por CO en esta zona, ya que no existe norma mexicana para promedios de 1 hora para este contaminante primario. Sin embargo, la comparación con el estándar de calidad del aire para CO de los Estados Unidos (NAAQS por sus siglas en inglés) que indican que el CO no debe exceder las 35 ppm (35000 ppb) como promedio horario (EPA, 2018) una vez al año, permite indicar que los niveles están muy alejados de esta recomendación, por lo que en esta zona respecto a este contaminante, puede decirse que la calidad del aire es buena.

Independientemente del periodo sin datos para ozono, se aprecia que no hay acoplamiento entre las concentraciones de CO y las de ozono. En un caso ideal, concentraciones altas de CO podrían ser representativas de altas emisiones de precursores de ozono, y como consecuencia se esperaría observar también altos niveles de ozono. Dado que los máximos de ozono no se ven acoplados a los máximos de CO, se puede inferir que la química de formación de ozono no depende de las emisiones locales. La figura 12 presenta las series de tiempo como promedio horario para los contaminantes: O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, CO y CN; durante el período de 23 días, que inicia el día 22 de febrero de 2017 y finaliza el 17 de marzo del mismo año, periodo en el que se contó con datos de NO<sub>x</sub>, y que permitió acoplar las series de tiempo de todos estos contaminantes en promedios horarios. La figura incluye la respectiva norma de calidad del aire para los contaminantes O<sub>3</sub> y NO<sub>2</sub>, para los que existen valores límites en promedios horarios (95 ppb O<sub>3</sub>; NOM-020-SSA1, 2014; y 210 ppb NO<sub>2</sub> NOM-023-SSA1, 1993).

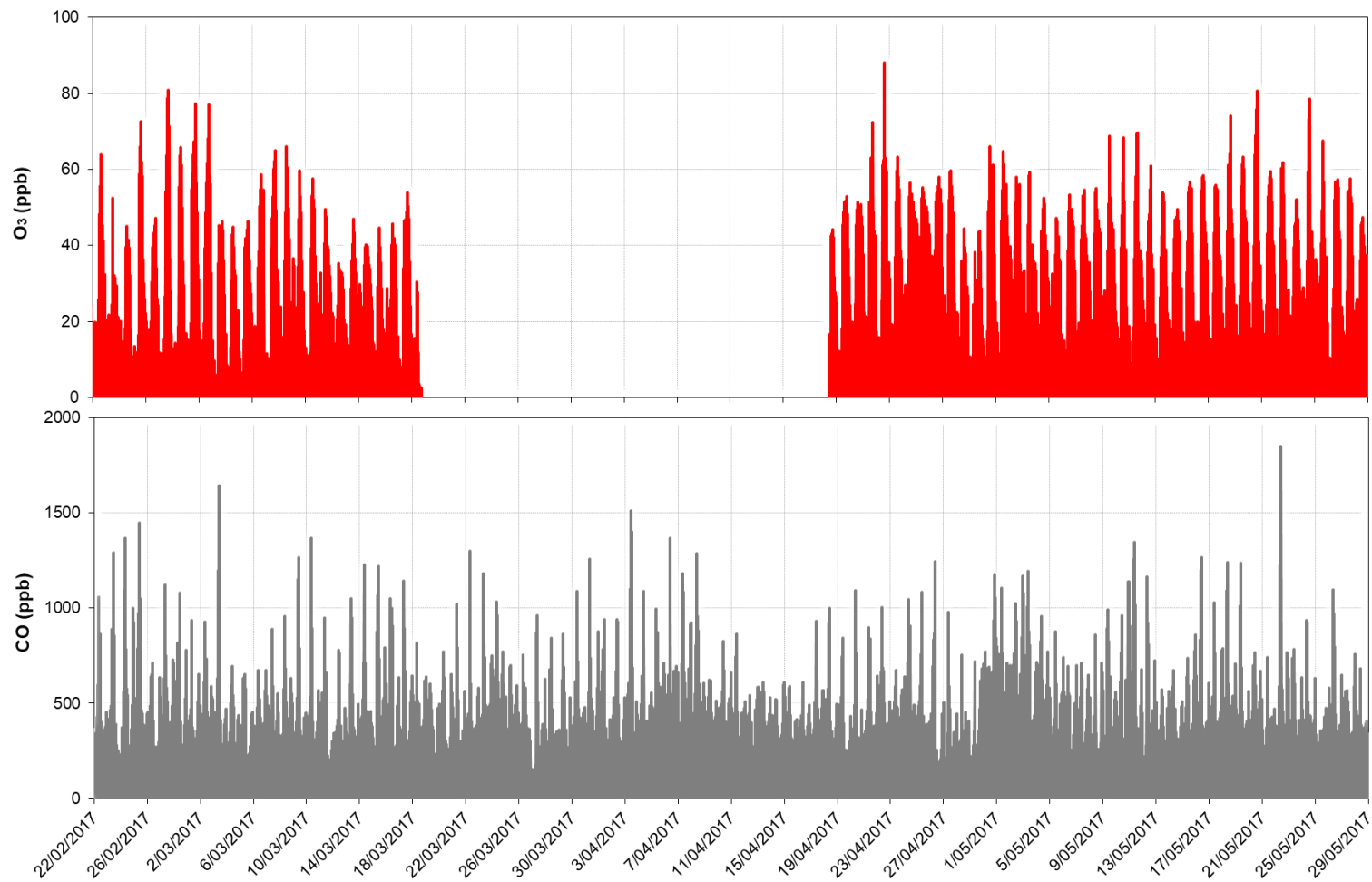


Figura 11. Series de tiempo promedio horario para ozono (O<sub>3</sub>) y monóxido de carbono (CO) monitoreados en campaña. Fuente: El autor, 2018.

La serie de tiempo para NO<sub>2</sub> incluye la directriz recomendada por la Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés), de no exceder una concentración menor o igual a 200 µg/m<sup>3</sup> como promedio horario (WHO, 2005), concentración que, por conversión de unidades y corrección por altura para Toluca corresponde a 92.6 ppb. No hay recomendación horaria para ozono por la WHO.

En este sentido, el O<sub>3</sub> y el NO<sub>2</sub> no rebasan en ningún momento la normatividad mexicana ni las recomendaciones de la WHO (en lo que respecta al NO<sub>2</sub>), demostrando que los niveles de contaminación por NO<sub>2</sub> son relativamente bajos. Teniendo en cuenta que para los demás contaminantes indicados en la figura 12 no existe una directriz específica que regule el nivel de concentración máximo horario, y salvo el caso de CO que pudo compararse con la normatividad de la US EPA como se mencionó previamente, no es posible deducir su grado de afectación o incumplimiento desde el punto de vista normativo.

Por otro lado, la figura 13 presenta la serie de tiempo de promedios máximos de 8 horas para O<sub>3</sub> y CO, para los cuales hay normatividad y recomendaciones aplicables. Si bien bajo este criterio normativo no se rebasa en ningún día el valor máximo de 70 ppb (NOM-020-SSA1, 2014), se evidencia que la concentración de O<sub>3</sub> como promedio móvil de 8 horas excedió en varias ocasiones durante todos los meses en que se obtuvieron datos la guía establecida por la WHO, correspondiente a 100 µg/m<sup>3</sup> que corregido por altitud equivale a 46.3 ppb. Siguiendo la normatividad nacional se podría decir que la calidad del aire para ozono en el SO de Toluca es satisfactoria. Sin embargo, bajo la recomendación de la WHO, no es apropiado asegurar esta aseveración. Esto es relevante, pues hay que tener en cuenta que altas concentraciones de ozono pueden afectar la salud humana y podrían incluso ser perjudiciales para la vegetación (Mills et al., 2007).

Mientras tanto, los niveles de CO mostrados en la figura 13 no lograron superar en ningún momento la concentración máxima permisible señalada por la normatividad nacional, cuyo valor corresponde a una concentración de 11 ppm (11000 ppb) en promedio móvil de ocho horas una vez al año (NOM-021-SSA1, 1993). Incluso, los promedios máximos de 8 horas de CO no superan el estándar respectivo de la US EPA de 9 ppm (9000 ppb) una vez al año (EPA, 2011).

Desde otra perspectiva, no reglamentaria, la variación de las series de tiempo horario presentadas en la figura 12 permite ver un comportamiento aparentemente similar entre el CO, NO y los NO<sub>x</sub>, con picos de concentración que por lo general se alcanzan en la mañana, asociándose de manera preliminar a períodos con mayor tráfico vehicular, que se presentan a esas horas del día. El NO<sub>2</sub> alcanzó aun máxima concentración de 43.8 ppb, el día 23 de febrero.

Como se indicó anteriormente, los registros analizados de CN corresponden al monitoreo bajo el canal de 880 nm, este tuvo un comportamiento horario durante el período analizado similar al de otros gases asociados a emisiones del parque automotor (NO<sub>x</sub> y CO), con un pico máximo evidenciado de 14 µg/m<sup>3</sup> el día 8 de marzo.

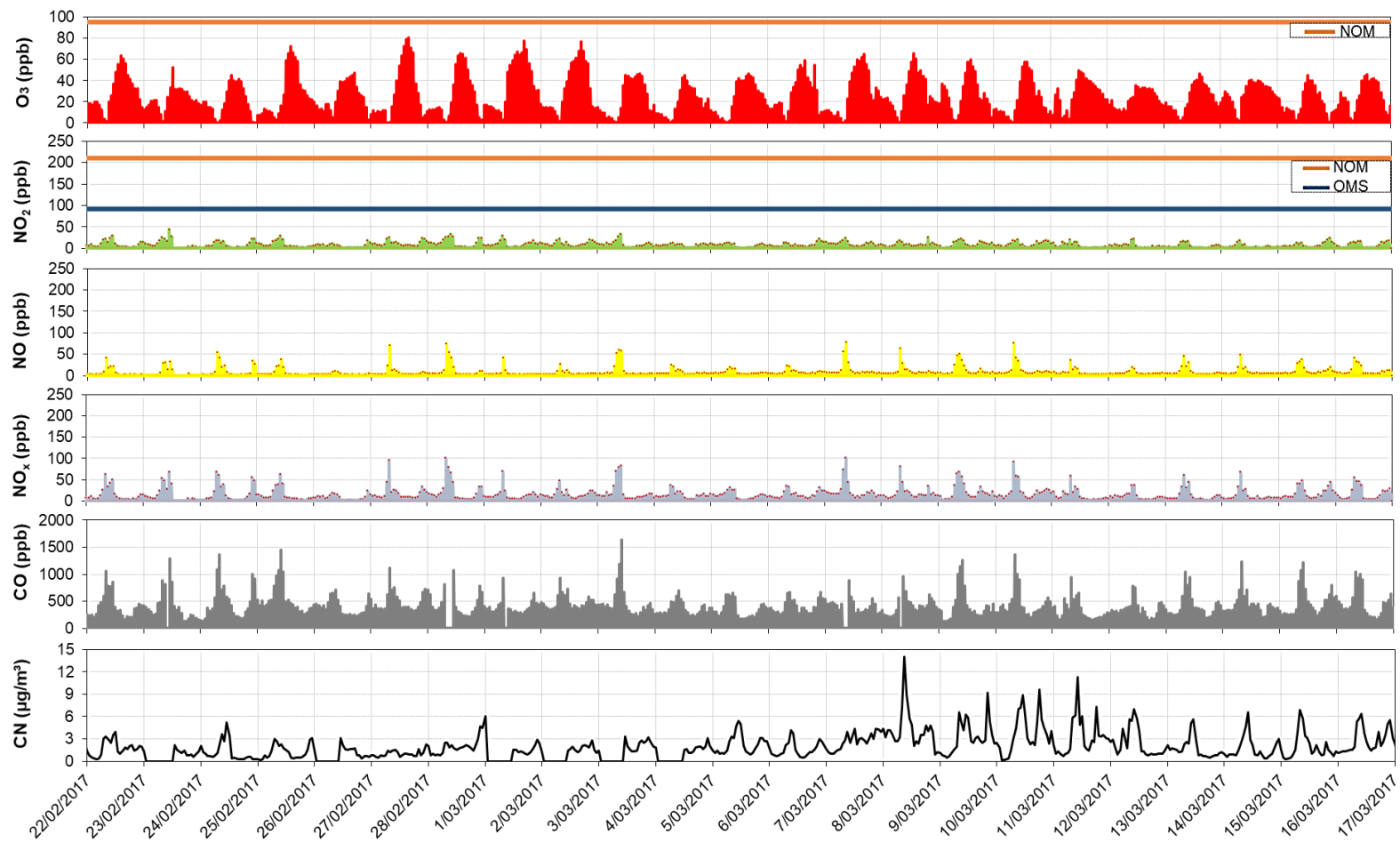


Figura 12. Series de tiempo promedio horario para O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, CO y CN monitoreados en campaña. La línea horizontal naranja representa los estándares de calidad del aire de México para concentraciones en promedio horario (95 ppb para O<sub>3</sub> y 210 ppb para NO<sub>2</sub>), mientras que la línea horizontal azul representa la directriz establecida por la WHO como guía para NO<sub>2</sub> (92.6 ppb). Fuente: El autor, 2018.

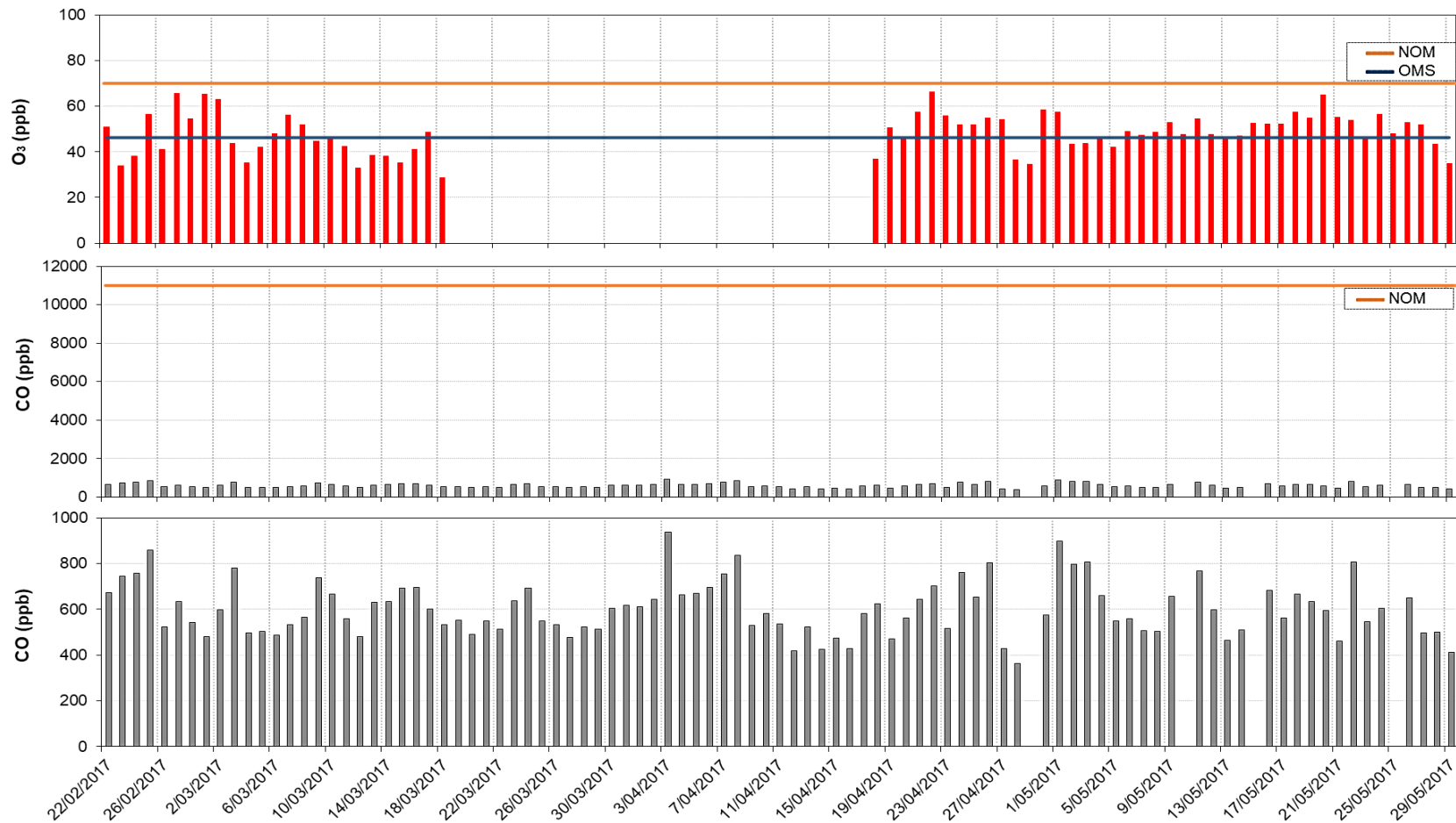


Figura 13. Series de tiempo como promedio móvil de 8 horas para O<sub>3</sub> y CO monitoreados en campaña. La línea horizontal naranja representa los estándares de calidad del aire de México para datos en promedio móvil de 8 horas, mientras que la línea azul representa la directriz establecida por la WHO como guía para O<sub>3</sub>. La figura presenta dos series de tiempo para CO en escala diferente con el fin de poder contrastar con la norma mexicana correspondiente y apreciar detalles de su comportamiento durante el período de estudio, respectivamente. Fuente: El autor, 2018.

### 5.2.1 Patrón de concentración horaria por día

Con el objetivo de distinguir el patrón horario de concentraciones de las diferentes especies químicas se integraron promedios por cada hora del día, presentados mediante la figura 14, tanto para días hábiles (lunes a viernes) como inhábiles (sábado y domingo). Para efectos de una fácil visualización e identificación, ésta presenta tres ejes, dos del lado izquierdo con diferente unidad de concentración y escala (teniendo en cuenta que para el CN se requiere otra unidad y escala que difiere de la de los gases), y una del lado derecho que indica la unidad de concentración en ppb para el CO.

Es posible apreciar diferencias entre los patrones de concentración de los contaminantes durante días hábiles con respecto a días inhábiles. Así, mientras que el patrón de O<sub>3</sub> de días hábiles presenta una concentración mínima de 1.6 ppb y una máxima de 53.1 ppb, durante los días inhábiles las concentraciones son 4.5 ppb y 45.4 ppb respectivamente. Pese a estas diferencias, días hábiles e inhábiles presentaron un nivel mínimo y máximo a las 8 y 14 horas respectivamente. En general, el ciclo diurno de O<sub>3</sub> mostró el perfil esperado, con concentraciones máximas a medio día y en las primeras horas de la tarde (entre las 12 y 14 horas), generadas principalmente por las emisiones tempranas de NO<sub>x</sub> y COV's (no tenidos en cuenta para el presente estudio), que como se puede estimar en la figura 14, inician aproximadamente a las 5 horas y decaen rápidamente después de las 8 horas durante días hábiles, coherente con las emisiones generadas por el aumento del tráfico vehicular principalmente en días laborales.

Entre tanto, el patrón de O<sub>3</sub> de días inhábiles presenta una marcada diferencia con respecto al de días hábiles durante la noche, con un leve aumento en los niveles de O<sub>3</sub> que comienza a partir de la primera hora y finaliza a las 3 horas del día, y debido a la ausencia de radiación solar, podría ser evidencia previa del transporte regional de contaminantes. Otro aspecto notable a tener en cuenta, es la diferencia en la concentración mínima de O<sub>3</sub> alcanzada los días hábiles e inhábiles, que como se mencionó antes, es mayor durante los días inhábiles, con una menor prominencia o pendiente de caída, que indica un menor consumo de O<sub>3</sub> durante su titulación con NO y producción de niveles importantes de NO<sub>2</sub>. Otros aspectos relacionados con la formación, transporte y acumulación de O<sub>3</sub> en la zona serán tratados en capítulos posteriores.

Un comportamiento similar entre sí se distingue en los NO<sub>x</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO y CN tanto en días hábiles como inhábiles, pero difiere notablemente entre los períodos evaluados, así por ejemplo, durante el fin de semana los patrones de estos contaminantes presentan dos protuberancias con concentraciones máximas muy aproximadas. Así, en días hábiles se puede apreciar un aumento en las concentraciones de estos gases, que inicia a las 5 horas y finaliza con una concentración máxima a las 8 horas, lapso que concuerda con las elevadas emisiones generadas en la zona por la alta actividad vehicular en vías conexas al sitio de monitoreo y que a su vez se ve favorecido por la meteorología local, debido a que generalmente, en este período del día hay una menor turbulencia en la capa de mezcla (Shuyan, Liu; et al., 2010), que puede ayudar en la acumulación de los contaminantes recién emitidos y los remanentes de la noche.

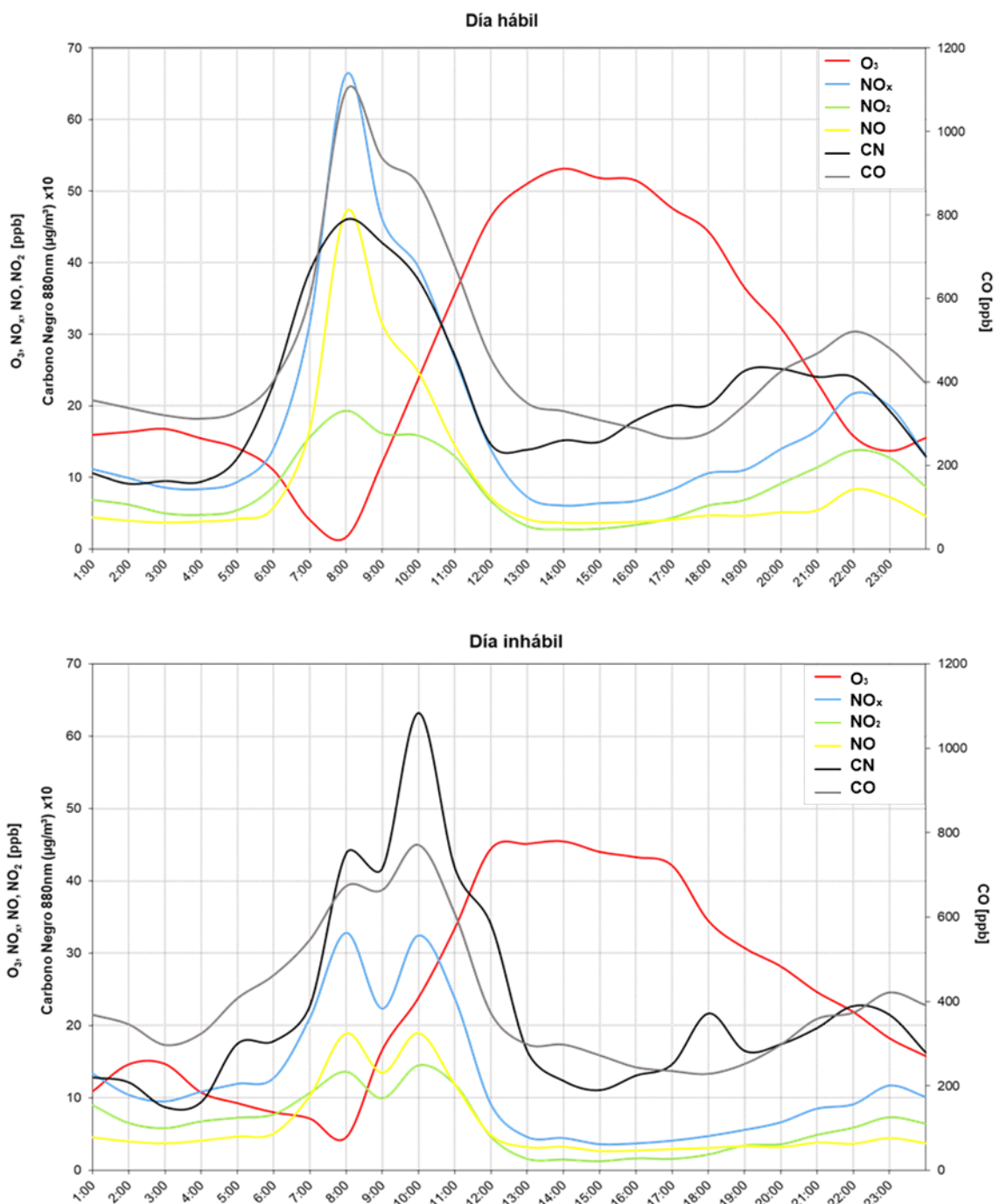


Figura 14. Patrón de concentración horaria para valores promedio de O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, CN y CO; para días hábiles e inhábiles. Fuente: El autor, 2018.

Por lo general, según Padilla, Zuhelen (2014), en zonas como ésta, durante las primeras horas de luz solar, la capa de inversión está completamente establecida y la ruptura de la capa de mezcla suele darse precisamente entre las 8 y 9 horas de la mañana, dando como resultado una disminución rápida de las concentraciones de todos los



contaminantes, al favorecerse su mezclado vertical con masas de aire más limpio, previamente ubicadas por arriba de la capa de inversión.

En el caso de los días inhábiles es posible apreciar un patrón diferente, donde los  $\text{NO}_x$ , NO,  $\text{NO}_2$  y CO presentan concentraciones más bajas en comparación con los días hábiles y dos prominencias notables y continuas que exhiben puntos máximos en el primer caso a las 8 horas y en el segundo a las 10 horas, con una caída entre éstas, evidenciada (en todos los contaminantes excepto el  $\text{O}_3$ ) a las 9 de la mañana. Esto podría explicarse por la potencial reducción en las emisiones del tráfico vehicular local durante los sábados y domingos (no confirmada para el presente estudio), y la posible influencia de tráfico de paseantes en la cercanía a la zona de estudio, cuyas horas más intensas de flujo vehicular son diferentes.

Hay que tener en cuenta que cerca del sitio donde se realizó la campaña no existe una fuente puntual trascendente que pueda emitir estos contaminantes, pero sí varias avenidas relativamente importantes por las que fluyen diversas fuentes de emisión móvil. Así, las emisiones del fin de semana durante la mañana iniciarían alrededor de las 5 y 6 horas del día con una reducción entre las 8 y 9 horas, para nuevamente aumentar a partir de las 9 horas y reducirse progresivamente conforme pasa el día desde las 10 de la mañana. Sin embargo, existe la posibilidad incluso de que haya habido dificultades en la captura de datos, que puede influenciar el patrón irregular observado durante el fin de semana, ya que solo se tuvieron en cuenta (debido a la pérdida de datos en el caso de  $\text{NO}_x$ , por ejemplo), 3 fines de semana, reduciendo así el número de datos a analizar y aumentando la eventualidad de un error en éstos.

En torno a las 17 y 18 horas (tanto en días hábiles como inhábiles) comienza un nuevo incremento en el tráfico vehicular que trae consigo un ligero aumento en las concentraciones de  $\text{NO}_x$ , NO,  $\text{NO}_2$  y CO, alcanzando un pico alrededor de las 22 horas para días hábiles y 23 horas para días inhábiles; que contrasta conforme llega la noche, con la reducción progresiva de  $\text{O}_3$  causada por la titulación con las emisiones frescas de NO nocturnas y otros procesos de remoción en superficie. La influencia en la reducción de la actividad antropogénica, y otros procesos de remoción por contacto en superficies es evidenciada en la reducción que se da en los niveles de los contaminantes primarios.

Aunque la mayoría de  $\text{NO}_x$  emitidos por los vehículos está en forma de NO, una proporción no despreciable tiene forma de  $\text{NO}_2$  (Carslaw y Beevers, 2004). Autores como Latham et al., (2001), han confirmado que los motores diésel tienen una mayor relación  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  en comparación con los vehículos de gasolina. Podría especularse que el aumento en la proporción  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  evidenciado en días inhábiles, está asociado a una mayor dominancia en las emisiones de  $\text{NO}_x$  de camiones a diésel y a una mayor eficiencia en la conversión NO a  $\text{NO}_2$  al tenerse una disminución importante en las emisiones de COVs de vehículos a gasolina. En la noche, los  $\text{NO}_x$  están presentes en mayor medida como  $\text{NO}_2$ , y de acuerdo con Wallace, Hobbs (2006), esto se debe esencialmente a la titulación de  $\text{O}_3$  descrita en la ecuación (3).

Por otro lado, el CN tuvo un comportamiento distinto los días hábiles respecto de inhábiles, análogo al comportamiento de  $\text{NO}_x$  y CO, alcanzando una concentración máxima que coincide con la de estos gases, a las 8 horas en el primer caso y a las 10 horas en el segundo, mientras que los niveles más bajos se generaron entre las 2 y 3

horas respectivamente. Hay que tener en cuenta que el CN se produce por la oxidación incompleta de combustibles fósiles (Goldberg, 1985), lo que permite correlacionar los procesos de combustión directamente entre el CN con el CO, esto puede apreciarse al observar la similitud en el patrón observado de los dos contaminantes (figura 14). Lo anterior, es consistente con el hecho de que el CN medido corresponda al canal de 880 nm.

Pese a esto, a diferencia del comportamiento del CO, el CN muestra concentraciones mayores durante días inhábiles. Se aprecia un ascenso a las 18 horas los fines de semana, que podría ser explicado por un aumento repentino de su emisión por cuenta del parque automotor en la zona. De acuerdo con Schauer et al., (1999), los vehículos diésel pueden contribuir con más del 70% al total de CN emitido, lo que podría indicar entonces este patrón atípico, ya que en proporción, el CO está más asociado a emisiones vehiculares de motores otto que tipo diésel, además, se ha establecido a nivel general, que los vehículos tipo diésel emiten más NO<sub>2</sub> en proporción a los vehículos cuyo motor es Otto (Rensoli, 2017), lo que nuevamente podría reforzar la idea de que este tipo de vehículos influyó las concentraciones de CN y NO<sub>2</sub> evidenciadas.

La reducción de la flota vehicular otto durante días inhábiles junto con la constante emisión de camiones o autobuses durante los fines de semana (vehículos a diésel), explicaría la razón principal del patrón variable que presentó el CN en el sitio. Además, durante el estudio, no se realizó un monitoreo exhaustivo acerca de los posibles incendios forestales que pudieron haberse presentado cerca, por lo tanto es difícil indagar acerca de su incidencia (e incluso aporte) sobre el comportamiento observado en el CN y en el CO.

Asimismo, otra explicación probable acerca de las elevadas concentraciones de CN durante días inhábiles en el horario de las 8 a las 13 horas, sería la suma a las emisiones vehiculares tipo diésel, de las generadas por quema de biomasa o carbón que suelen llevarse a cabo por la realización de eventos familiares o por cocción de alimentos, relacionados directamente con hábitos culturales como por ejemplo la realización de asados o el uso de estufas de leña. Es posible que una fracción de este CN diferente de las emisiones de vehículos haya podido ser detectada por el sensor respectivo en los 880 nm.

### **5.3 CORRELACIONES CO vs NO<sub>x</sub> Y CN vs CO, ANÁLISIS DE COCIENTES CO/NO<sub>x</sub> Y CN/CO, Y VALIDACIÓN DEL INVENTARIO DE EMISIONES**

Para la relación de CO vs. NO<sub>x</sub> se procedió a organizar el conjunto de datos con resolución temporal de 5 minutos, de menor a mayor en función de las concentraciones de CO. Luego se reorganizaron las parejas de esta ordenación mediante el promedio de concentraciones por cada decil de todo el conjunto con su correspondiente desviación estándar. Análogamente, para la correlación de CN vs. CO se ordenaron los datos con resolución temporal de una hora de menor a mayor en función del CO, fraccionándolos en intervalos de 0.25 mg/m<sup>3</sup>, para obtener finalmente los promedios de estos contaminantes y la desviación estándar correspondiente para cada intervalo del CN medido, equivalente con la metodología aplicada por Baumgardner D., et al. (2002). Del mismo modo y con el fin de verificar la consistencia de los inventarios de emisiones para CN teóricos disponibles por diversas fuentes, se obtuvo el cociente CN/CO de las

mediciones matutinas en días hábiles y se comparó con el respectivo cociente derivado de los inventarios, y con los reportados para sitios dentro y fuera de la República Mexicana. Asimismo, el promedio resultante de la concentración de CN en 24 horas se comparó con otros sitios. La figura 15 presenta la correlación y ecuación obtenida para la relación de CO con NO<sub>x</sub>, mientras que las figuras 16 (a) y 16 (b) muestran los resultados obtenidos para la relación de CN con CO con datos de durante todo día y en el horario de las 6 a las 10 horas para días hábiles respectivamente. Se decidió realizar estos dos tipos de correlación con fines de comparación respecto a otros estudios similares.

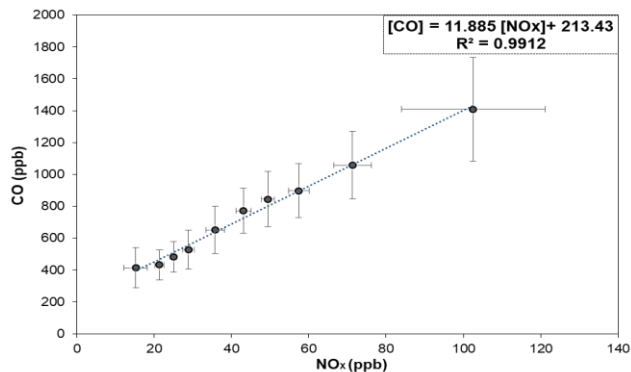


Figura 15. Correlación de CO vs. NO<sub>x</sub> de las concentraciones medidas durante días hábiles en el horario de las 06:00 a las 09:00. Las barras de error indican la desviación estándar de los datos correlacionados. Fuente: El autor, 2018.

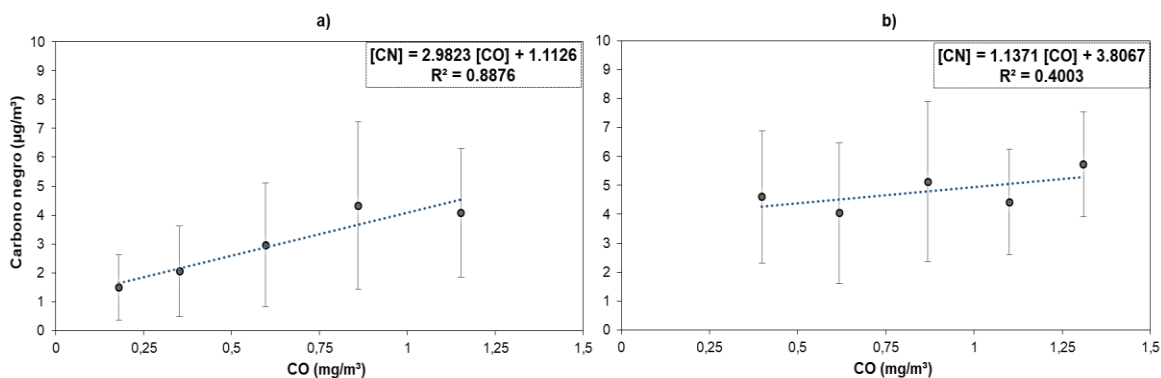


Figura 16. Correlación de CN vs CO de las concentraciones medidas durante días hábiles para todo el día (a) y en el horario de las 06:00 a las 10:00 (b). Las barras de error indican la desviación estándar de los promedios relacionados de CN. Fuente: El autor, 2018.

Los resultados muestran que existe una correlación fuerte entre el CO y los NO<sub>x</sub> ( $R^2 = 0.99$ ); y de moderada a fuerte entre el CN y el CO durante días hábiles cuando se tienen en cuenta todos los promedios horarios ( $R^2 = 0.88$ ), aunque el coeficiente de regresión se torna débil al considerar únicamente los datos de lunes a viernes entre las 6 y 10 de la mañana ( $R^2 = 0.40$ ). Autores como Fujita et al, (1992) consideran que una buena correlación entre CO y NO<sub>x</sub> puede ser indicador de fuentes de emisión local si no existe otra evidencia que indique lo contrario, mientras que Agudelo D., et al, (2014) formulan que una relación positiva mayor de 0.5 confirmaría la influencia directa de fuentes móviles

en la zona, tal como ocurre según los resultados, en el sitio donde se llevó a cabo el estudio.

Respecto al coeficiente calculado para días hábiles entre las 6 y 10 horas, se puede especular que la disminución en la  $R^2$  se deba a interferencias en la medición por parte de emisiones de CN de otras como el uso de carbón y leña para la cocción de alimentos, e incluso puede haber influencia de la dispersión por la quema de pastos y residuos en este sector de Toluca. También es factible que el hecho de que al ser los datos de CN promedios horarios, se hayan perdido las fluctuaciones que se observan en los de CO que fueron registrados como promedios por cada 5 minutos. De esta forma, al convertir los de CO a promedios horarios, para poder hacer la correlación respectiva, se haya perdido esa fluctuación.

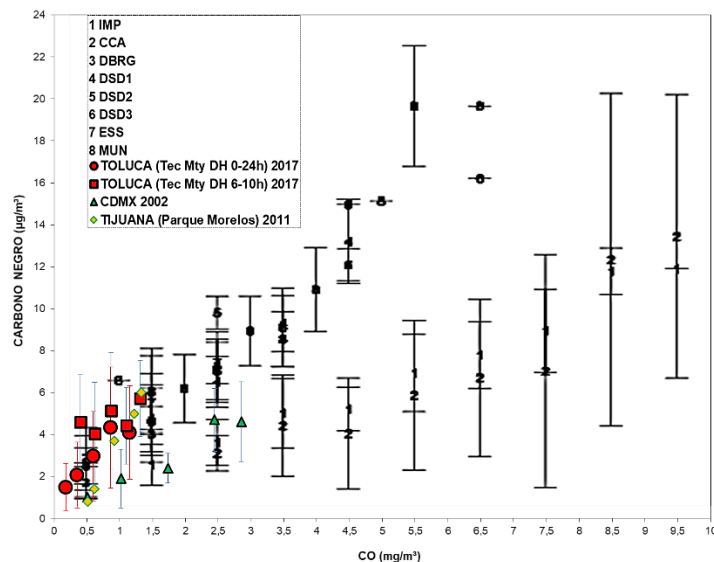


Figura 17. Comparación de las relaciones entre CN y CO al suroeste de Toluca durante días hábiles para todo el día y en el horario de las 06:00 a las 10:00, con las relaciones reportadas en dos sitios de la Ciudad de México, seis sitios de Alemania y uno al norte de la República Mexicana. Fuente: El autor, 2018. Gráfica adaptada de Baumgardner D., et al., (2002).

Asimismo, y con el fin de investigar si las regresiones resultantes de CN vs. CO eran representativas para establecer una evaluación de los inventarios, se compararon tanto las gráficas de correlación como las ecuaciones de regresión respectivas de las Figuras 16 (a) y 16 (b) con otras regresiones reportadas en la literatura. La Figura 17 muestra la comparación del comportamiento gráfico de la regresión de CN vs. CO de este estudio sobre puesta a otras regresiones reportadas por Baumgardner D., et al., (2002). Estos autores correlacionaron el CN con el CO medido en 2 sitios de México (Instituto Mexicano del Petróleo – IMP – al norte de la Ciudad de México, y Centro de Ciencias de la Atmósfera – CCA – ubicado al sur de la misma ciudad), y 6 áreas urbanas de Alemania (Bucholz Station, Duisburg - DBRG; Cornelius Strasse, Düsseldorf – DSD1; Mörsenbroich, Düsseldorf – DSD2; Mörsenbroich, Düsseldorf – DSD3; Essen – ESS; y Múnich – MUN). Esta figura incluye otros resultados de Baumgardner D., et al., (2007) y Shores, C. (2011), que correlacionaron datos monitoreados en Ciudad de México y en un

sitio ubicado en Tijuana, Baja California, respectivamente. La Tabla 4 muestra detalles de estas regresiones.

En general, los resultados para Toluca muestran estar dentro de los rangos medidos en diferentes sitios de México y Alemania. La tendencia gráfica de los datos de CN vs. CO para Toluca en la mañana muestra que se asemejan más al caso de Tijuana y las ciudades alemanas donde las emisiones de motores a diésel son dominantes, en tanto que la correlación para todo el día sugiere que la contribución aledaña al sitio de monitoreo, fue dominada por emisiones de vehículos a gasolina. Un tanto similar a las tendencias para la CDMX con emisiones de CN y CO dominadas por vehículos a gasolina.

Igualmente, al suponer que la composición del combustible usado en Alemania y México es similar y que la distancia del sitio de medición a la fuente de emisiones es despreciable como para que se presente una notable dilución durante el tránsito de la masa de aire, los resultados indicarían que en el sitio monitoreado de la ZMVT hay una menor carga de CN en la atmósfera que en otros lugares como Múnich o Ciudad de México, similar a la reportada por sitios menos contaminados como la ciudad alemana de Duisburg, lo que se puede incluso corroborar al observar la tabla 5, que compara los promedios de CN medidos en la Ciudad de México, Alemania y al suroeste de la ZMVT, para todas las mediciones y durante días hábiles e inhábiles, respectivamente.

Tabla 4. Comparación del intercepto, pendiente y coeficiente de correlación resultantes del análisis de regresión lineal aplicado a las relaciones entre CN y CO al suroeste de Toluca durante días hábiles para todo el día y en el horario de las 06:00 a las 10:00, con los de algunas ciudades de Alemania<sup>a</sup>, la Ciudad de México<sup>a,b</sup> y Tijuana (Baja California)<sup>c</sup>.

Nombre	Intercepto de la regresión	Pendiente de la regresión (µg CN/mg CO)	Coefficiente de correlación
IMP	1	1.5	0.98
CCA	1.1	0.5	0.94
DBRG	2.2	1.2	0.97
DSD1	2.4	1.5	0.98
DSD2	2.5	2.2	0.98
DSD3	2.2	2	0.99
ESS	2.3	2.4	0.96
MUN	1.8	3.4	0.96
TOLUCA (Tec Mty DH 0-24h) 2017	1.1	3.0	0.89
TOLUCA (Tec Mty DH 6-10h) 2017	3.8	1.1	0.40
CDMX 2002	-	1.8	0.97
TIJUANA (Parque Morelos) 2011	-	6.5	0.87

<sup>a</sup>Baumgardner D., et al., (2002)

<sup>b</sup>Baumgardner D., et al., (2007)

<sup>c</sup>Shores, C. (2011)

Fuente: El autor. Los superíndices indican la procedencia de los datos, diferentes a los del presente estudio, 2018.

Por su parte, Baumgardner D., et al., (2002) describen que el tipo de combustible usado, tanto diésel como gasolina, debido al número de átomos de carbono (mayor en diésel que en gasolina), se podría esperar una mayor o menor relación CN/CO, indicando que

un elevado número de átomos implicaría una alta relación y viceversa. Además, factores como la eficiencia de combustión o la meteorología local (en menor proporción) pueden afectar la relación entre CN y CO, por ejemplo, la presencia de nubes y lluvia podría impactar al CN más que al CO, si el material higroscópico ha cubierto éstas partículas (Baumgardner D., et al., 2002); esta situación pudo haber ocurrido en San Antonio Buenavista (ZMVT) durante las primeras horas de la mañana, ya que en las fechas en que se realizaron las mediciones se presentaron precipitaciones que pudieron alterar, en algunos casos, los niveles monitoreados de CN en el sitio.

Otro aspecto de especial interés es la altitud de la ZMVT, pues mayor altitud implica una menor presión atmosférica que se traduce en una menor proporción de oxígeno atmosférico (O<sub>2</sub>), lo que produce una disminución de la eficiencia de combustión de los motores y así un aumento en la relación CN/CO (Baumgardner D., et al., 2002).

Tabla 5. Comparación del promedio de CN monitoreado al suroeste de Toluca durante días hábiles, durante todo el día y en el horario de las 06:00 a las 10:00, con los promedios de algunas ciudades de Alemania y la Ciudad de México<sup>a</sup>.

Nombre	Promedio CN (µg/m <sup>3</sup> )
IMP	7.0
CCA	7.7
DBRG	3.7
DSD1	7.6
DSD2	6.8
DSD3	8.5
ESS	5.9
MUN	12.8
TOLUCA - Tec Mty (Todos los días - 24 h)	2.1
TOLUCA - Tec Mty (Días hábiles - 24 h)	2.1
TOLUCA - Tec Mty (Días inhábiles - 24 h)	2.2
TOLUCA - Tec Mty (Todos los días - 6 a 10 h)	4.2
TOLUCA - Tec Mty (Días hábiles - 6 a 10 h)	4.1
TOLUCA - Tec Mty (Días inhábiles - 6 a 10 h)	4.3

<sup>a</sup>Baumgardner D., et al., (2002)

Fuente: El autor, 2018.

Las tablas 6 y 7 comparan: (1) el inventario de emisiones de NO<sub>x</sub>, CO y CN, obtenido a partir de la metodología para el cálculo del IE propuesto por García-Reynoso (2018) escalado con respecto a: (a) al área urbana de la ciudad de Toluca de Lerdo de 426.1 Km<sup>2</sup> (INEGI, 2016), y (b) para toda el área de la ZMVT (2669,6 Km<sup>2</sup>). El escalamiento es comparado con el IE oficial para la ZMVT para estas mismas especies. Si se asume que la información de García-Reynoso (2018) resulta en inventarios de emisiones anuales “más precisos” para NO<sub>x</sub>, CO y CN por Km<sup>2</sup>, al escalarlos con respecto al área urbana de Toluca de Lerdo y compararlos con respecto al IE oficial, se obtiene que éste último tiene una subestimación cercana 0.53 veces en NO<sub>x</sub>, y sobrestimaciones del 1.5 para CO y 1.65 veces en CN. Mientras que al escalar los factores de emisión de García-Reynoso (2018) para el área correspondiente a la ZMVT, resultan sobre-estimaciones de 13 veces, 4.1 veces y 3.7 veces con respecto al IE oficial, respectivamente. Lo anterior sugiere, que al considerar todos los 22 municipios que conforman la ZMVT como superficie representativa, no sería adecuado.

Tabla 6. Comparación del inventario de emisiones de NO<sub>x</sub>, CO y CN, obtenido a partir del IE propuesto por García-Reynoso (2018) escalado con respecto al área urbana de Toluca de Lerdo, con el IE oficial para la ZMVT (2010).

Procedencia de los datos	Inventario de emisiones		
	NO <sub>x</sub> (Ton/año)	CO (Ton/año)	CN (Ton/año)
Inventario de emisiones propuesto por García-Reynoso (2018)	53727.2	166182.9	447.5
Inventario de emisiones oficial de la ZMVT (2010)	25207.3	250494.9	741.9

Fuente: El autor, 2018.

Tabla 7. Comparación del inventario de emisiones de NO<sub>x</sub>, CO y CN, obtenido a partir del IE propuesto por García-Reynoso (2018) escalado con respecto a toda el área de la ZMVT, con el IE oficial para la ZMVT (2010).

Procedencia de los datos	Inventario de emisiones		
	NO <sub>x</sub> (Ton/año)	CO (Ton/año)	CN (Ton/año)
Inventario de emisiones propuesto por García-Reynoso (2018)	336599.7	1041131.2	2803.5
Inventario de emisiones oficial de la ZMVT (2010)	25207.3	250494.9	741.9

Fuente: El autor, 2018.

Por otro lado, la evaluación de la consistencia de los inventarios de emisiones teóricos disponibles utilizando como indicadores los cocientes CO/NO<sub>x</sub> y CN/CO, obtenidos de las mediciones, se presenta en la Tabla 8.

Tabla 8. Comparación de los cocientes obtenidos CO/NO<sub>x</sub> y CN/CO en unidades Ton/Ton del inventario para la zona de estudio de García-Reynoso (2018) y el inventario oficial de la ZMVT, con los derivados a partir de mediciones ambientales en el suroeste de Toluca.

Procedencia de los datos para la obtención del resultado	Cociente		
	CO/NO <sub>x</sub> (Ton/Ton)	CN/CO (6 - 10h) (Ton/Ton)	CN/CO (Todo el día) (Ton/Ton)
Campaña de monitoreo (Tecnológico de Monterrey)	7.23	1.14E-03	2.98E-03
Inventario de emisiones propuesto por García-Reynoso (2018)	4.88	4.18E-03	4.10E-03
Inventario de emisiones oficial de la ZMVT (2010)	9.94	2.96E-03	2.96E-03

Fuente: El autor, 2018.

La Tabla 8 indica, que hay una subestimación de aproximadamente 32% en el cociente CO/NO<sub>x</sub> del IE resultante con los factores de emisión de García-Reynoso (2018), y una sobrestimación del 37% si se considera el IE respectivo de toda la ZMVT. La comparación del cociente CN/CO del IE resultante con los factores de emisión de García-Reynoso (2018), para la zona de estudio con respecto al mismo cociente, tanto para el periodo matutino como para el de todo el día resulta que el de García-Reynoso presenta una sobrestimación del 268 % y del 37 %, respectivamente. Mientras que, esta misma comparación considerando todos los datos en 24 horas resulta en una sobrestimación de un 159% con el cociente de las mediciones matutinas y prácticamente igual con el cociente resultante de todo el día.

El hecho de que se tenga subestimación en el cociente CO/NO<sub>x</sub> del IE del Dr. García, y bajo la suposición de que el cálculo de emisiones de CO está sujeto a menores problemas

de incertidumbre, sugiere que el IE para  $\text{NO}_x$  puede estar sobrestimado, mientras que, si se considera que el cociente  $\text{CO}/\text{NO}_x$  medido en el SO de la ZMVT es representativo para toda la zona urbana, la sobrestimación de este cociente en el IE oficial para la ZMVT está desestimando las emisiones esperadas de  $\text{NO}_x$ .

Por otro lado, y bajo la misma consideración de que las emisiones de CO son más confiables, el IE de CN de García-Reynoso (2018), está sobrestimado en 1.4 veces, si se considera el cociente  $\text{CN}/\text{CO}$  para todo el día, aunque esta sobrestimación en las emisiones de CN es mucho mayor si se toma el cociente respectivo para el periodo matutino (3.7 veces). Con respecto al IE oficial y asumiendo también el cociente matutino de la zona de estudio como válido para toda la ZMVT, se puede sugerir que hay una sobrestimación en el IE del CN con respecto al cociente  $\text{CN}/\text{CO}$  de las mediciones matutinas, mientras que no hay ni sobre ni desestimación con las evaluaciones del CN del IE oficial para toda la zona urbana, al comparar con el cociente  $\text{CN}/\text{CO}$  de las mediciones de todo el día.

#### 5.4 ANÁLISIS DE DATOS METEOROLÓGICOS

Se estima que durante los meses de febrero a mayo en la ZMVT se presenta una época seca-cálida, caracterizada por temperaturas relativamente altas con baja precipitación (GEM-SMA, 2012). Entretanto, con los datos meteorológicos obtenidos durante la campaña, con una resolución temporal de 5 minutos, desde el día 22 de febrero al 29 de mayo de 2017, se procedieron a realizar rosas de viento, incluyendo todos los datos para las 24 horas (ver figura 18) y por períodos horarios de 6 horas cada uno (ver figura 19), con el fin de caracterizar el patrón de vientos de la zona de estudio en cada caso.

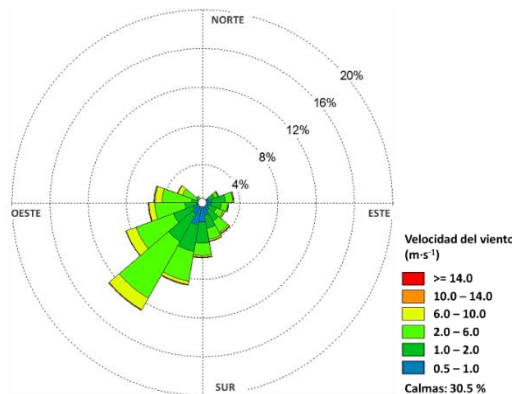


Figura 18. Rosa de vientos con valores promedio de 5 minutos del sitio Tecnológico de Monterrey (San Antonio Buenavista), entre febrero y mayo de 2017. Fuente: El autor, 2018.

La rosa de vientos para toda la campaña indica que en la zona hubo una predominancia marcada de vientos del sector OSO, SO y SSO, esto es, de las elevaciones localizadas en este sector del Valle de Toluca hacia la zona urbana, con un rango de velocidad preponderante de  $2 - 6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , registrándose un porcentaje de calmas de un 30.46 %. Las rosas de viento por período horario de 6 horas (24:00 - 06:00, 06:00 - 12:00, 12:00 - 18:00, 18:00 - 24:00) muestran una alta incidencia de calmas en la noche y en la mañana, sobre todo en el horario de las 24:00 a las 06:00 (calmas de un 52.3 %) y entre las 06:00



y las 12:00 (calmas de un 37.5 %), mientras que en la tarde y primeras horas de la noche se presentó una baja incidencia, con calmas de un 4.5 % en el horario de las 12:00 a las 18:00 y un 27.5 % entre las 18:00 y las 24:00.

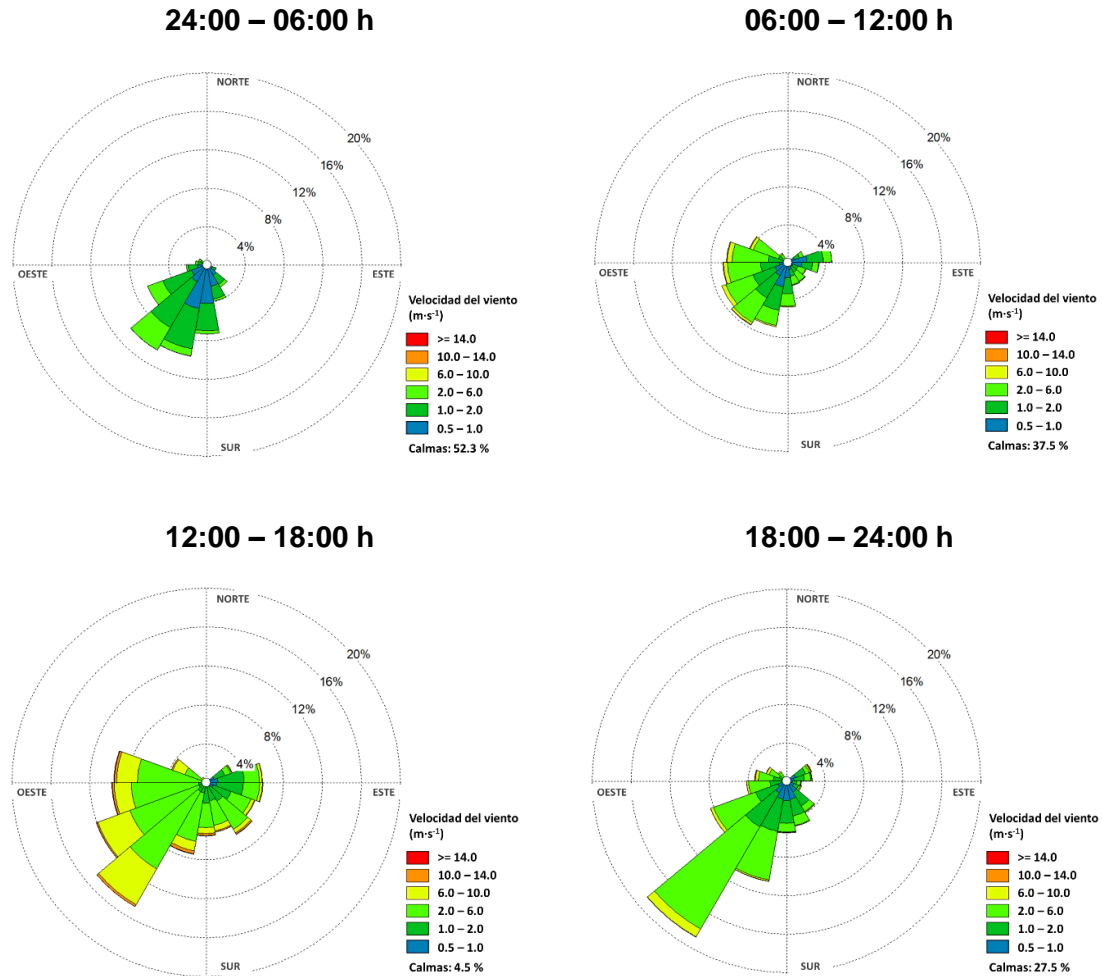


Figura 19. Rosas de viento por período horario de 6 horas (24:00 - 06:00, 06:00 – 12:00, 12:00 – 18:00, 18:00 – 24:00) para el sitio Tecnológico de Monterrey (San Antonio Buenavista), comprendida entre febrero y mayo de 2017. Fuente: El autor, 2018.

Durante la media noche y madrugada (24 a 6 horas) se determinó una predominancia de vientos del SO, con una velocidad preponderante de  $1 - 2\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , mientras que en el alba y primeras horas de la mañana (6 a 12 horas) se presentaron vientos con una mínima predominancia de este mismo sector SO, con varios pétalos que evidencian una gran variabilidad de la dirección del viento, manifestadas principalmente por corrientes provenientes del sector O y velocidades de entre  $2$  y  $6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

En el cenit y durante la tarde (12 a 18 horas), a pesar de haber una importante variación de los vientos, se evidencia una clara tendencia en la dirección del viento proveniente del SO y hacia el Noreste y una tendencia al cambio de dirección del sector O. En este horario, la velocidad del viento dominante estuvo en el intervalo de  $2$  y  $6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; sin

embargo, no se puede subestimar el hecho de que en este horario velocidades entre 6 y 10  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  tuvieron una frecuencia del 17 %, mientras que velocidades de 10 a 14  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  o incluso mayores a 14  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  se registraron con una frecuencia de casi un 2 %. Del período de las 18 a las 24 horas, la velocidad que predominó fue de 2 a 6  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; mientras que la dirección con mayor influencia que se apreció fue la que provino del SO en dirección NE.

## 5.5 ANÁLISIS DEL TRANSPORTE DE OZONO

Como ya se mencionó, el CO es un gas que se comporta como un buen indicador de emisión antropogénica con tiempo de vida relativamente largo, meses e incluso años (Seinfeld y Pandis, 1998), lo que permite que sea usado como trazador de diversas fuentes de combustión. Mientras que el ozono, además de ser contaminante secundario, tiene un tiempo de vida menor al del CO (Lazaridis M., 2010). De esta forma, la interpretación del comportamiento de sus cocientes en forma de pendientes en la correlación  $\text{O}_3$  vs. CO permite una aproximación del posible estado de envejecimiento de las parcelas de aire que pasan por una estación de monitoreo en sitios con baja influencia de emisiones vehiculares. Al mismo tiempo, estas correlaciones se utilizan principalmente para deducir las tasas de producción fotoquímica y los flujos de exportación de  $\text{O}_3$  antropogénico fuera de una región emisora principal (Parrish et al., 1993; Mauzerall et al., 2000).

Para establecer en forma preliminar el origen de las masas de aire conteniendo  $\text{O}_3$  por arriba de la concentración de fondo que pasaron por la zona de estudio, se seleccionaron los días, los días, en que las concentraciones promedio horario de este contaminante fueron mayores o iguales a 60.0 ppb, teniendo en cuenta únicamente el período entre las 13 y 17 horas tanto en días hábiles como inhábiles, siguiendo el procedimiento de Wang T., et al., (2004), pues en este horario se espera que la capa límite atmosférica y la fuerza vertical alcancen el punto máximo del día, representando de este modo, condiciones regionales.

Bajo este criterio, se empalmaron los datos de CO promedio horario junto con los de  $\text{O}_3$ , de los días por arriba de la concentración de referencia y se obtuvo la respectiva pendiente, el coeficiente de correlación y el nivel máximo de  $\text{O}_3$  alcanzado durante estos eventos. Así, se lograron identificar 23 casos, de los cuales 3 eventos presentaron pendiente negativa, 11 positiva y 9 restantes, sin pendiente (cercana a cero). Asimismo, se identificaron 5 días con altos niveles de  $\text{O}_3$  durante el fin de semana, de los cuales 3 obtuvieron pendiente positiva y un coeficiente de correlación alto, y dos sin pendiente y coeficiente de correlación bajo. La Figura 20 presenta los resultados obtenidos, permitiendo identificar las fechas y días en que se presentaron, mientras que la Tabla 8 muestra en detalle las características calculadas para cada evento.

Previamente se había descrito que cocientes  $\text{O}_3/\text{CO}$  positivos altos sugieren el paso de parcelas de aire urbanas “envejecidas”, y valores bajos, parcelas de aire frescas, mientras que relaciones fuertemente negativas o anti-correlaciones podrían haber indicado como lo discuten Wang et al. (1997), titulación de  $\text{O}_3$  por NO fresco.

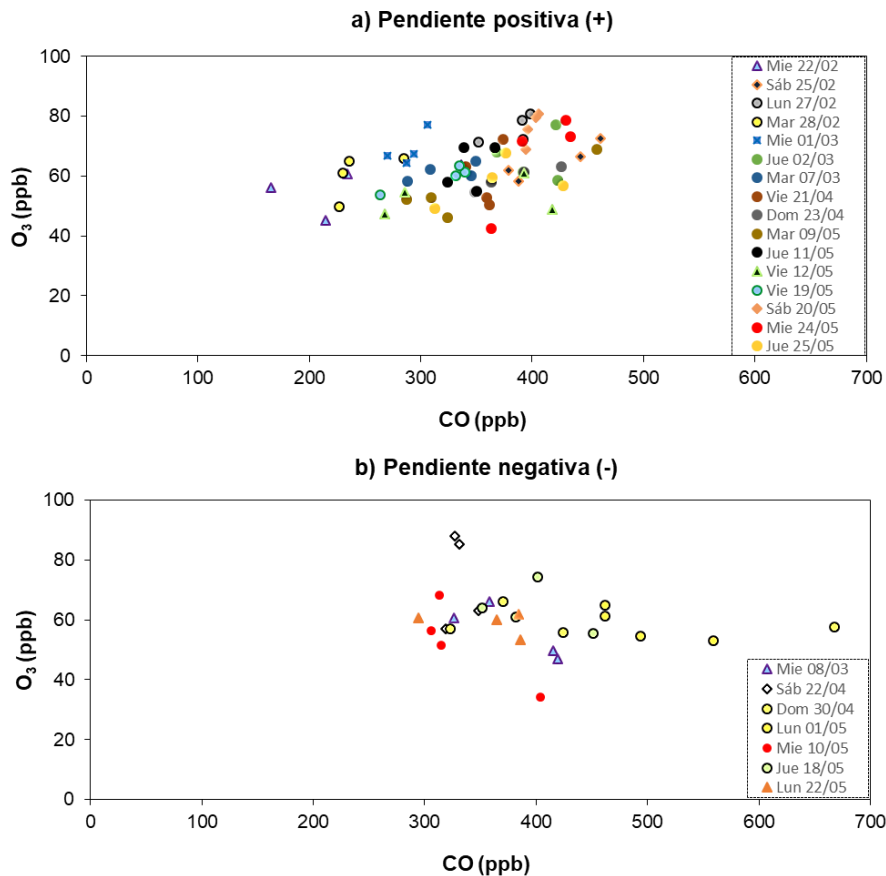


Figura 20. Correlación de O<sub>3</sub> vs. CO para días con concentraciones de O<sub>3</sub> iguales o superiores a 60.0 ppb durante el horario de las 13:00 a las 17:00, clasificando los eventos con pendiente positiva (a) y pendiente negativa (b), e identificando los días y fechas en que se observaron dichos eventos. El autor, 2018.

De este modo, y a partir de los resultados obtenidos, 11 eventos tuvieron pendiente positiva con coeficiente de correlación “alto” (11) (envejecidas) con posible origen regional, en tanto que sólo 3 tuvieron pendientes negativas con R<sup>2</sup> también “alto” con origen presumiblemente local (jóvenes).

No obstante, 9 eventos presentaron atributos concernientes con eventos que tuvieron pendientes prácticamente neutras o nulas (entre -0.07 y 0.07 ppb O<sub>3</sub>/ppb CO) y coeficientes de correlación relativamente bajos, con niveles de O<sub>3</sub> entre 88.0 ppb (sábado 22 de abril) y 60.9 ppb (viernes 12 de mayo), suigiendo que su posible origen pudo ser una combinación entre masas de aire de origen local y regional, con posiblemente masas de aire de retorno a la zona urbana, sin descartar contribución de la tropósfera libre.

Desde la perspectiva previamente discutida, se realizaron rosas de contaminantes para O<sub>3</sub>, con el fin de identificar el posible sector de origen de las masas de aire que llegan al sitio, teniendo en cuenta los datos con resolución temporal de 5 minutos para toda la compañía y por período horario de 6 horas durante la mañana (06:00 – 12:00) y tarde (12:00 – 18:00), del período evaluado. Se clasificaron tanto para días hábiles como inhábiles. Estas se presentan mediante la figura 21.

Tabla 9. Pendientes y coeficientes de correlación calculados a partir de las correlaciones de O<sub>3</sub> vs. CO, junto con la máxima concentración de O<sub>3</sub> identificada durante los eventos con niveles de O<sub>3</sub> iguales o mayores a 60.0 ppb en el horario de las 13:00 a las 17:00, para el suroeste de Toluca. El texto en color rojo indica eventos extraordinarios con pendiente “neutral”, y las filas en color gris claro indican los eventos con pendiente negativa.

Fecha del evento	Día	Pendiente calculada O <sub>3</sub> /CO (ppb/ppb)	Coefficiente R <sup>2</sup>	O <sub>3</sub> máximo (ppb)
22/02/2017	miércoles	0.06	0.323	63.8
25/02/2017	sábado	0.14	0.826	72.6
27/02/2017	lunes	0.16	0.502	80.8
28/02/2017	martes	0.16	0.348	65.8
1/03/2017	miércoles	0.27	0.510	77.2
2/03/2017	jueves	0.01	0.002	77.0
7/03/2017	martes	0.06	0.380	64.9
8/03/2017	miércoles	-0.17	0.731	66.0
21/04/2017	viernes	0.18	0.061	72.4
22/04/2017	sábado	-0.06	0.003	88.0
23/04/2017	domingo	0.11	0.940	63.3
30/04/2017	domingo	-0.01	0.068	66.1
1/05/2017	lunes	-0.10	0.717	64.8
9/05/2017	martes	0.11	0.782	68.8
10/05/2017	miércoles	-0.26	0.742	68.4
11/05/2017	jueves	0.16	0.155	69.5
12/05/2017	viernes	0.02	0.084	60.9
18/05/2017	jueves	-0.07	0.142	74.2
19/05/2017	viernes	0.11	0.903	63.3
20/05/2017	sábado	0.90	0.838	80.7
22/05/2017	lunes	-0.03	0.128	61.8
24/05/2017	miércoles	0.42	0.755	78.5
25/05/2017	jueves	0.07	0.196	67.6

Fuente: El autor, 2018.

Las rosas resultantes permiten apreciar a nivel general, una predominancia de la dirección desde el sector SO – SSO – OSO y hacia el NE – NNE – ENE, con una mayor frecuencia en las concentraciones en orden de magnitud, de 20.0 ppb a 40.0 ppb y de 40.0 ppb a 60.0 ppb, al tener en cuenta todos los horarios.

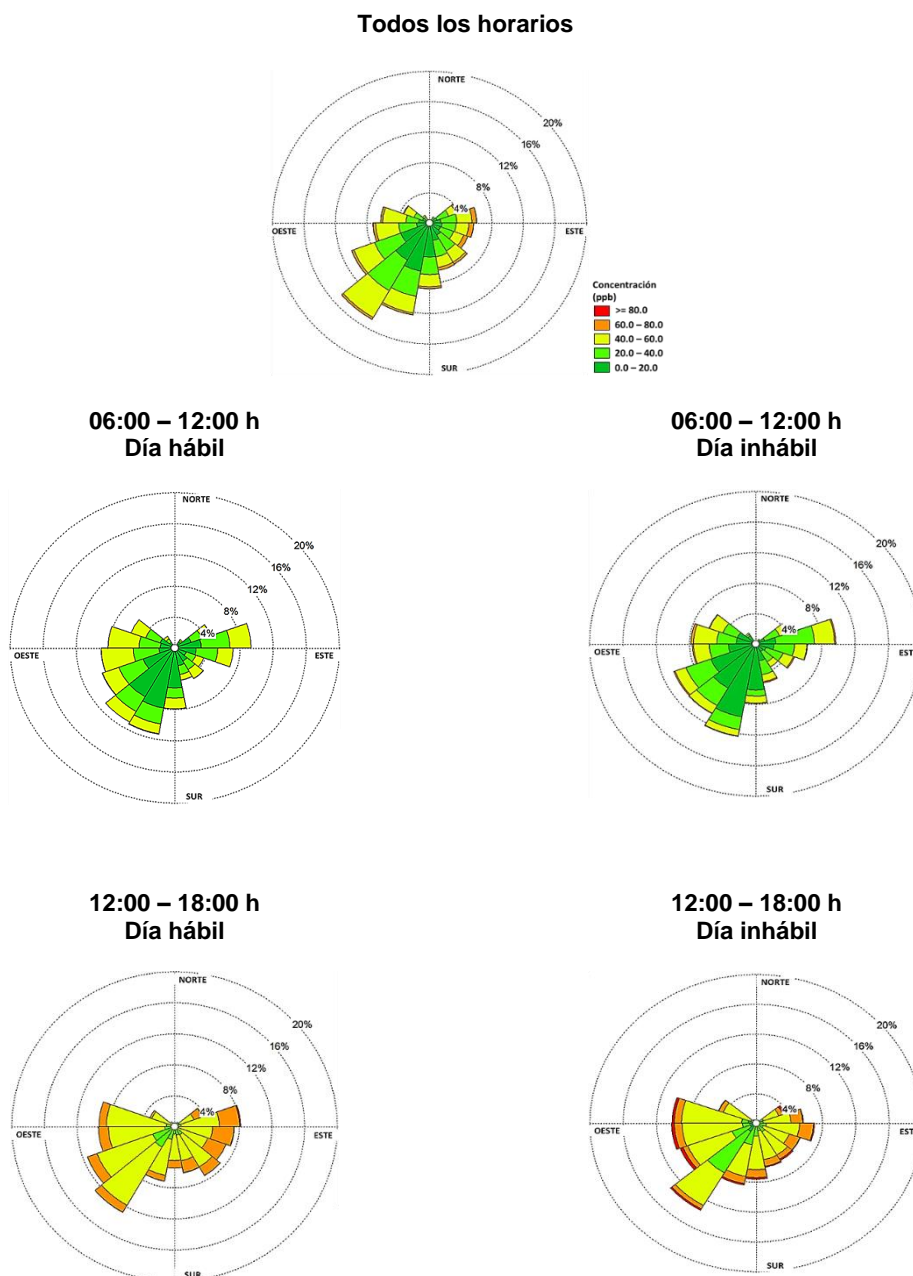


Figura 21. Rosas de contaminantes de O<sub>3</sub> para toda la campaña de monitoreo y por período horario de 6 horas durante la mañana (06:00 – 12:00) y tarde (12:00 – 18:00) para días hábiles e inhábiles. Nótese que se indica una sola escala de concentración usada para todas las rosas. Fuente: El autor, 2018.

En el horario matutino (de 06:00 a 12:00) las concentraciones más frecuentes encontradas van de 0.0 a 20.0 ppb, seguidas por niveles de 20.0 a 40.0 ppb y en menor proporción de 40.0 a 60.0 ppb provenientes fundamentalmente de direcciones SSO – SO – OSO e incluso del E - ESE, dirigidas hacia el NNE – NE – ENE y el O – ONO durante días hábiles, con un comportamiento similar observado los fines de semana, aunque en

estos días se distingue una mínima frecuencia en el intervalo de concentración entre las 60.0 y 80.0 ppb, no apreciable entre semana.

Altas concentraciones de  $O_3$  durante las horas de la tarde (12:00 a 18:00) provenientes esencialmente del sector rural (SO – OSO - O) y de la zona urbana (E - ESE) se observan durante días hábiles, mientras que las direcciones hacia donde están orientadas corresponde a los sectores NE – ENE – E y O - ONO respectivamente, con una alta incidencia en la concentración de 40.0 a 60.0 ppb, alcanzando en ocasiones niveles superiores a las 80.0 ppb. Asimismo, concentraciones similares se evidenciaron en este horario para días inhábiles, con una mayor frecuencia en las concentraciones de 40.0 a 60.0 ppb, pero con un leve aumento en la periodicidad que en días hábiles, de las relaciones de mezcla mayores o iguales a 80.0 ppb provenientes de zonas menos urbanizadas, de las direcciones SO – O – OSO, que viajan hacia el NE – E – ENE básicamente. Teniendo en cuenta estos resultados, la figura 22 muestra de manera sobrepuesta a la zona de estudio, la rosa de vientos de contaminantes de  $O_3$  en el horario vespertino, con el fin de apreciar de manera clara el origen y destino de las parcelas de aire durante este período de tiempo.

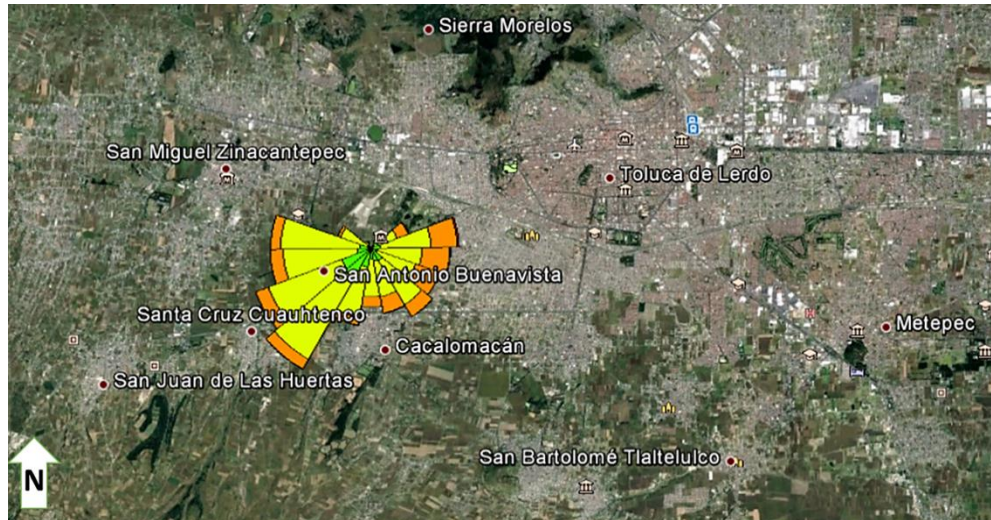


Figura 22. Rosa de contaminantes de  $O_3$  en el horario de las 12:00 a las 18:00 para días hábiles sobrepuesta al mapa de la zona de estudio. Fuente: El autor, 2018.

Esta rosa de contaminantes adaptada a la zona de investigación, muestra que durante la tarde en el período en que se llevó a cabo la campaña de monitoreo, llegan parcelas de aire con  $O_3$  relativamente alto (mayores a 40.0, 60.0 y hasta 80.0 ppb), que provienen tanto de la ciudad de Toluca (E – ESE), como del sector montañoso (SO - OSO – O), donde se encuentra la Sierra Nevada de Toluca y elevaciones menores como el cerro la Calera y el volcán Gordo. De este modo, es posible que las masas de aire cargadas con este contaminante secundario proveniente de sitios menos urbanizados (O - OSO) y rural (SO), impacten en el centro y hasta el sector oriental de la ZMVT.

Concordante con este análisis, el origen del aire con mayor frecuencia de concentraciones de  $O_3$  (entre 60.0 a 80.0 ppb, e incluso mayor a 80.0 ppb) se origina en el área urbana (E – ESE) de la ciudad de Toluca de Lerdo e incluso del sector SE donde



se encuentra ubicada la localidad de San Bartolomé Tlaltelulco del Municipio de Metepec al sur de la ZMVT.

Basado en que la acumulación de contaminantes secundarios en el periodo post-máximo de ozono indica masas de aire envejecidas, se puede decir que el transporte posterior de  $O_3$  que va hacia la zona urbana, podría ser un factor de incremento a los niveles de este contaminante secundario ya presentes más adelante. Así, es posible también que las masas de aire ricas en contaminantes primarios sean transportadas advectivamente del sector urbano al rural y viceversa, mientras se van transformando fotoquímicamente en  $O_3$  (Vukovich et al., 1977; Logan, 1989).

Del mismo modo en que se procedió a realizar rosas de contaminantes para  $O_3$ , se estableció generar rosas de contaminantes para CO y CN, teniendo en cuenta únicamente el horario entre las 06:00 y las 10:00 durante días hábiles, el mismo que se acordó para generar la correlación CN vs. CO. La Figura 23 presenta estos resultados, indicando las escalas de concentración correspondientes en cada caso.

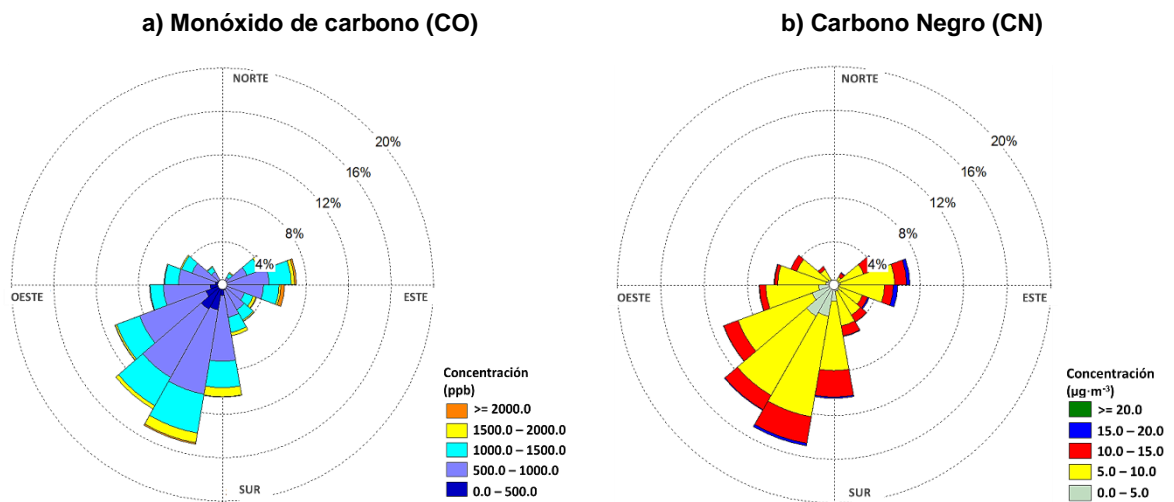


Figura 23. Rosa de contaminantes de CO (a) y CN (b) en el horario de las 06:00 a las 10:00 para días hábiles, indicando la escala de concentración correspondiente para cada contaminante. Fuente: El autor, 2018.

Los resultados indican que en las primeras horas del día, en el momento en que inician diversas actividades antropogénicas, se tienen las mayores emisiones de estos dos contaminantes por actividad vehicular, procesos de combustión externa y múltiples actividades industriales (Molina L. T., et al., 2010). El rango de concentración medido más frecuente fue entre 500 y 1000 ppb para el CO, y menos frecuente de 1000 a 1500 ppb, llegando incluso a concentraciones superiores a 2000 ppb; mientras que el rango más frecuente en el caso del CN correspondió a valores entre 5 y 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , seguida por el intervalo entre 10 y 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y logrando niveles superiores a los 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Por su parte, las direcciones de donde provinieron estas emisiones suponen en los dos casos, ser del sector menos urbanizado (SO – SSO – S) con dirección hacia el área metropolitana y periurbana cerca de la Sierra Morelos (NE – NNE – N), y en menor medida, pero con

concentraciones aún más altas, desde el sector E (área urbana de la ciudad de Toluca) y hacia el O donde se ubica el municipio de San Miguel de Zinacantepec.

Considerando que el CO y el CN son compuestos relativamente estables y de que en la mañana el transporte advectivo no es intenso, las rosas podrían ser evidencia de que hay un traslado de las masas de aire contaminado desde y hacia el centro de la zona urbana.

## **5.6 ANÁLISIS DE LA QUÍMICA DE FORMACIÓN DE OZONO**

### **5.6.1 Identificación de sensibilidad química a través de la relación $O_3$ vs $NO_x$**

Con el fin de identificar el carácter de sensibilidad a la formación de  $O_3$  del suroeste de Toluca se utilizó la correlación  $O_3$  vs  $NO_y$ . Sin embargo, dado que no se tuvieron mediciones directas de  $NO_y$ , y basado en que los  $NO_x$  pueden ser considerados, según estudios previos, como el límite inferior de  $NO_y$  (Salcedo D., et al., 2012, Lei et al., 2007; LaFranchi et al., 2011), se hizo la suposición de que los valores medidos de  $NO_x$  entre las 13 y 17 horas, podrían ser equivalentes a las concentraciones de  $NO_y$ , definiéndolas como  $NO_x^*$ , tal y como se justificó previamente en el marco teórico. La figura 24 presenta la variación de la relación de mezcla de  $O_3$  frente a  $NO_x^*$  para días hábiles e inhábiles, indicando el umbral de transición asumido ( $O_3/NO_y$ ) de  $8.1 \pm 0.3$  que se utiliza para la CDMX (Torres Jardón et al., 2009), y que se asume como válido para la ZMVT, dada la similitud entre las metrópolis tanto por las actividades urbanas como por su ubicación geográfica.

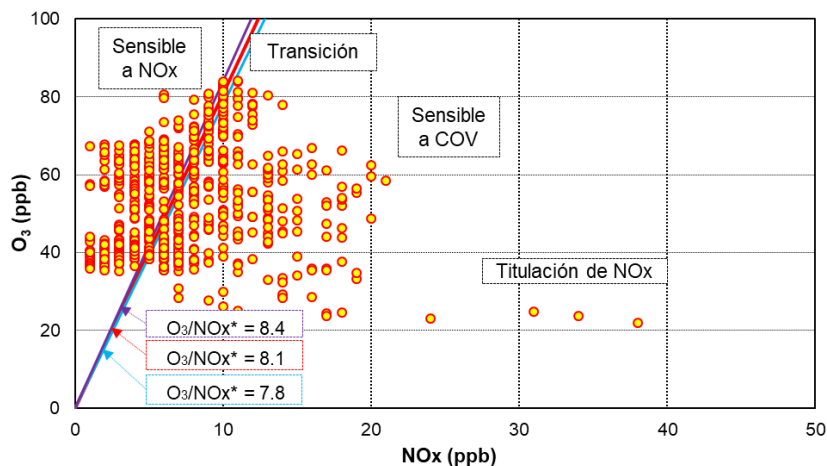
La Figura 24 muestra que hay una aparente dominancia de puntos dentro de la región sensible a  $NO_x$  en días hábiles como inhábiles, aunque entre semana hay una acumulación importante de puntos en la región sensible a los COV's. Salcedo D., y colaboradores (2012) señalan que valores altos del cociente  $O_3/NO_y$  están asociados con zonas rurales generalmente viento abajo de las ciudades, representando el paso de aire envejecido fotoquímicamente. Mientras que valores bajos de este mismo cociente representan condiciones sensibles a COV, es decir, las parcelas de aire están todavía bajo la influencia de emisiones relativamente recientes de precursores de  $O_3$ .

Con el fin de dar mayor certidumbre a la identificación de las condiciones de sensibilidad en el área de estudio, se realizaron rosas de contaminantes basadas en la relación de datos entre los cocientes obtenidos de  $O_3/NO_x^*$  por cada evento analizado y la dirección del viento asociada a este periodo. La figura 25 presenta los resultados.

Los resultados varían de la siguiente forma: para todo el conjunto de datos las condiciones sensibles a  $NO_x$  tuvieron una frecuencia de 55.5 %; para días hábiles se obtuvo una frecuencia del 47.6 %, y para días inhábiles se presentó una frecuencia de 75.7 %. Mientras que las condiciones sensibles a COV's fueron 37.2 %, 44.5 % y 18.6 % para toda la campaña, días hábiles e inhábiles, respectivamente. Las condiciones que podrían ubicarse como de transición fueron menores al 8 % en todos los casos.



### a) Días hábiles



### b) Días inhábiles

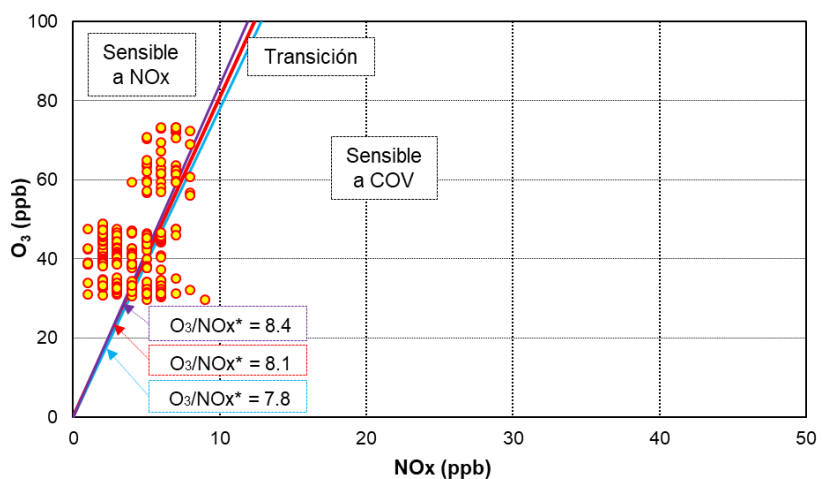


Figura 24. Diagrama de dispersión de concentraciones de  $O_3$  vs  $NO_x^*$  medidos entre las 13:00 y las 17:00 al suroeste de la ZMVT, entre el 21 de febrero y el 17 de marzo de 2017. El valor de transición  $O_3/NO_x$  asumido se representa por una línea de color rojo (8.1), mientras que el límite máximo de la zona de transición de 8.4 se indica por una línea de color azul oscuro y el límite inferior de 7.8 por una línea de color azul celeste. Fuente: El autor, 2018.

La Figura 25 muestra además, que cuando el viento provino de la zona rural, de los sectores O – OSO – SO – SSO – S, fueron principalmente masas de aire con la condición de sensibilidad a  $NO_x$ , esto es aire rural o envejecido quizás de retorno a la ciudad, mientras que cuando el viento provino de la zona urbana (SE – SSE – E - ENE), hubo un incremento en la incidencia de llegada de parcelas de aire todavía sensibles a COV's, sobre todo en días hábiles, aunque también se identifica una frecuencia en el paso de un conjunto de parcelas de aire fotoquímicamente envejecidas.

El hecho de que en días inhábiles dominen las condiciones sensibles a  $\text{NO}_x$ , puede deberse a que en estos días hay una disminución importante en las emisiones matutinas tanto de COV's como  $\text{NO}_x$ , además de que las que ocurren, se producen algunas horas después de la hora "pico" de tráfico, lo que favorece la ocurrencia de estas condiciones sensibles a  $\text{NO}_x$ .

Los resultados evidencian en todo caso y a nivel general, que en la zona existe un tipo de sensibilidad química asociada principalmente a cambios de  $\text{NO}_x$  con una sutil tendencia hacia la transición; además, por las características del sitio (periurbano), era poco probable que quedara en la región sensible a COV, lo que implica que la mayor parte del ozono medido pueda asociarse a masas de aire transportadas localmente y enriquecidas en principio, con contaminantes atmosféricos primarios. Estos resultados son consistentes con los bajos niveles de óxidos de nitrógeno, medidos en esta región.

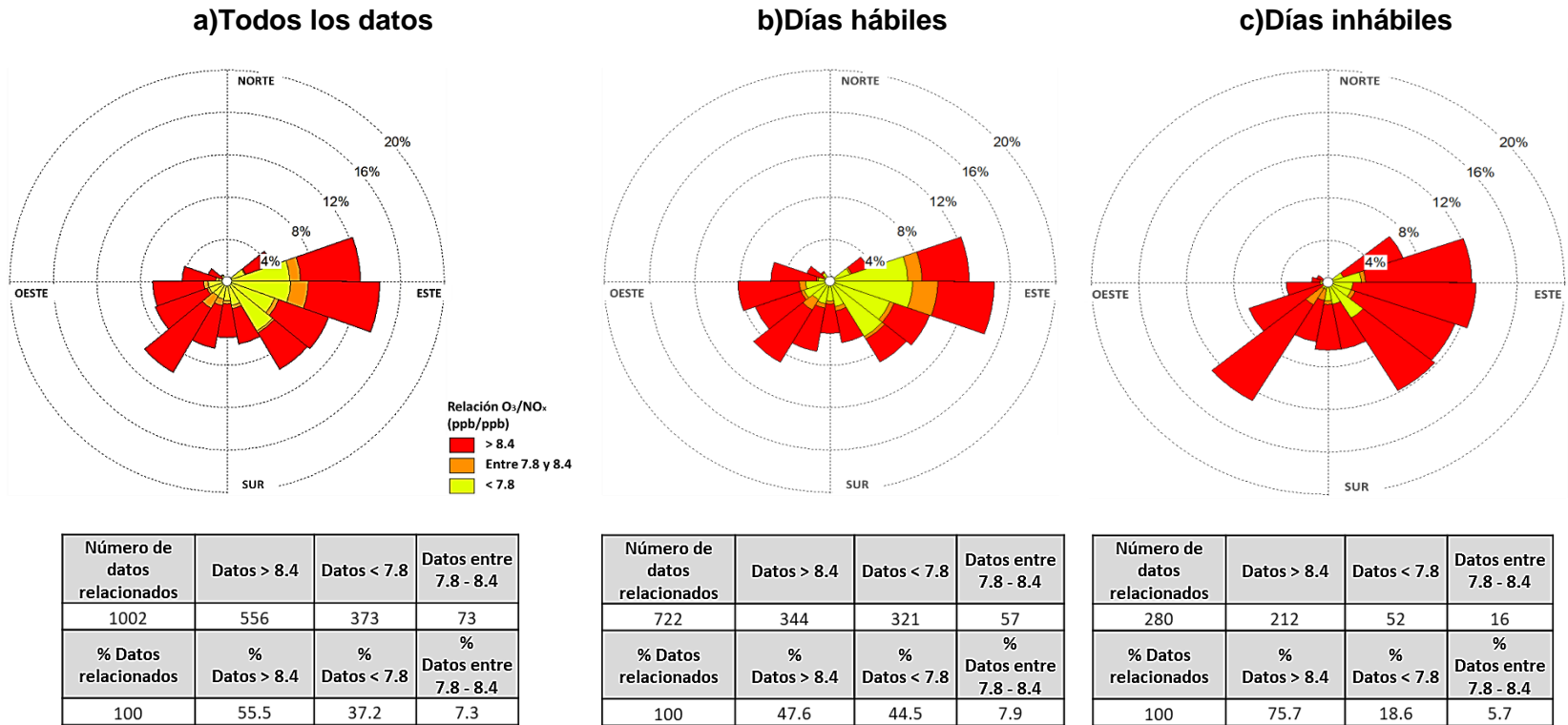


Figura 25. Rosas de contaminantes para los cocientes O<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>\* con datos promedio de 5 minutos entre las 13:00 y 17:00 horas durante el 21 de febrero y al 17 de marzo de 2017 para el suroeste de la ZMVT. Se muestra la frecuencia de ocurrencia de eventos sensibles a NO<sub>x</sub> (> 8.4), sensibles a COV (< 7.8) y con tendencia a la transición asumida en el intervalo entre 7.8 y 8.4 para todo el conjunto de datos, y para días hábiles e inhábiles. Fuente: El autor, 2018

### 5.6.2 Velocidad de Acumulación de Ozono (O<sub>3</sub>)

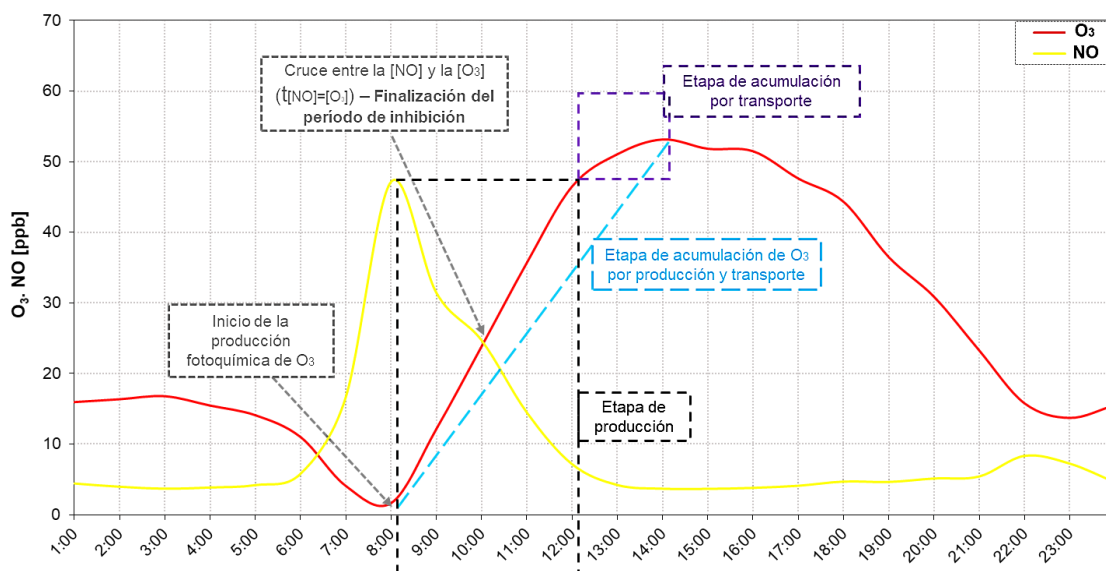
Previamente se presentó y explicó el patrón horario de concentraciones de las diferentes especies químicas, integrando promedios por cada hora del día y observando discrepancias entre días hábiles e inhábiles. Se identificó una concentración mínima promedio de O<sub>3</sub> de 1.6 ppb y un primer máximo de quiebre de 46 ppb con un segundo máximo de 53.1 ppb en días inhábiles, mientras que para días hábiles las equivalentes fueron de 4.5 ppb, 44.4 ppb y 45.4 ppb respectivamente. En ambos tipos de día el mínimo de ozono ocurrió en promedio a las a las 08:00, el primer máximo de quiebre aproximadamente a las 12:00 y máximo del día a las 14:00 horas. La Figura 26 amplía de manera detallada esta información, e implícitamente explica las diferentes etapas de producción y acumulación de O<sub>3</sub> en el suroeste de la ZMVT.

Se observa que la diferencia más notable entre ambos días es que en días hábiles el promedio máximo de ozono es unas 10 ppb mayor en días hábiles que en inhábiles. La velocidad de acumulación de ozono durante la etapa de producción de O<sub>3</sub> resulta en 11.1 ppb O<sub>3</sub>/h y en 10.1 ppb O<sub>3</sub>/h para días hábiles e inhábiles, respectivamente. Así, prácticamente se tiene la misma velocidad. Igualmente, la velocidad promedio de acumulación de O<sub>3</sub> hasta el segundo máximo y que incluye las contribuciones de transporte para días hábiles, resultó en 8.9 ppb O<sub>3</sub>/h y el fin de semana en 7.1 ppb O<sub>3</sub>/h, entonces, es ligeramente mayor en el primer caso. En tanto que la velocidad de acumulación una vez establecida la etapa de transporte fue de 3.5 ppb O<sub>3</sub>/h y 0.5 ppb O<sub>3</sub>/h para días hábiles e inhábiles, respectivamente. Lo último sugiere que las contribuciones regionales son ligeramente mayores en días hábiles.

Por comparación, en 2015 la velocidad de acumulación de O<sub>3</sub> hasta el primer máximo en la CDMX en la misma temporada de la campaña en Toluca fue entre 10 y 20 ppb O<sub>3</sub>/h, tomando 5 sitios de referencia, siendo el más alto en el SO (Pedregal) y el más bajo en Xalostoc, localizado viento arriba de la zona urbana (Rensoli, 2017). Del mismo modo, el rango de velocidad de acumulación hasta el segundo máximo en la CDMX para ese mismo año fue de 7.7 a 15 O<sub>3</sub>/h. Se observa de esta comparación que el SO de Toluca se parece a las tasas tanto de velocidad de producción como de acumulación más bajos típicos de la CDMX.

Por otro lado, como puede apreciarse en la figura 26, la concentración promedio máxima de NO durante la etapa de inhibición para días hábiles fue de 48 ppb en torno a las 08:00 h, mientras que en días inhábiles se observaron dos máximos de aproximadamente 19 ppb entre las 08:00 h y las 10:00 horas, el primero posiblemente asociado al tráfico de carga cercano y el segundo al tráfico urbano típico de los fines de semana, en todo caso, no queda clara la razón específica por la cual se presentaron estos dos picos.

### a) Días hábiles



### b) Días inhábiles

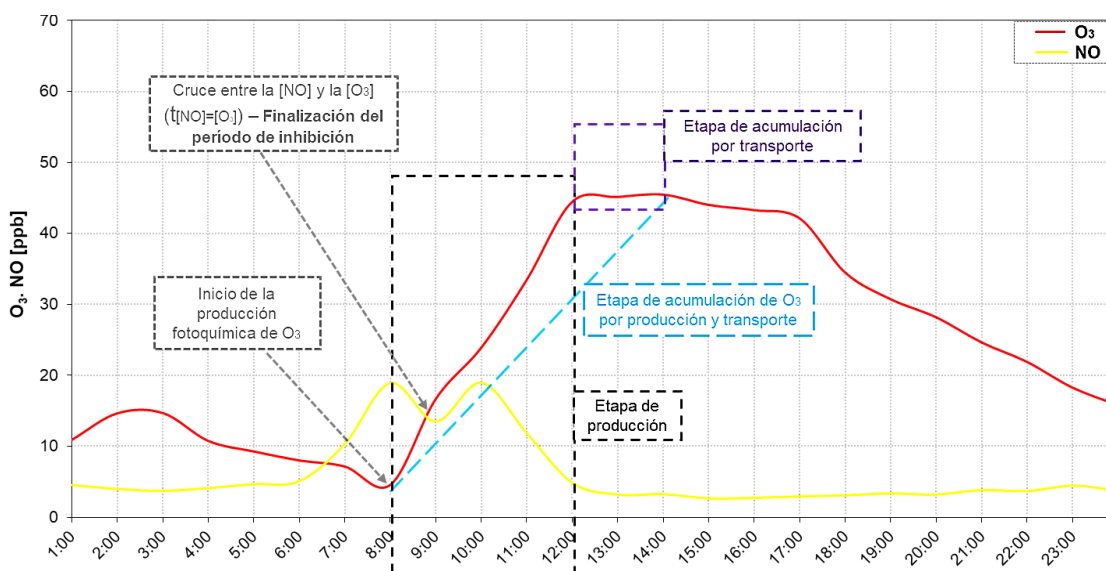


Figura 26. Promedio horario del ciclo diurno de NO y O<sub>3</sub> durante días hábiles e inhábiles para la campaña de monitoreo realizada del 21 de febrero al 17 de marzo del año 2017, al suroeste de la ZMVT. Las pendientes de las líneas punteadas representan la tasa de acumulación de ozono para varios casos, mientras que los recuadros y flechas sirven como referencia. Fuente: El autor, 2018.

La terminación del periodo de inhibición, se presenta en Toluca cuando en promedio  $[NO] = [O_3] = 24$  ppb en días hábiles, a aproximadamente las 10:00 h, en tanto que  $[NO] = [O_3] = 15$  ppb a eso de las 9:00 h en días inhábiles. Estas diferencias en el máximo de NO, la concentración en el punto de terminación del periodo de inhibición y la hora en la que

esta condición atmosférica ocurre, sugiere que sí hay una reducción importante en la emisión de  $\text{NO}_x$  en días inhábiles, lo que trae como consecuencia, que el periodo de inhibición, cuando domina la reacción de titulación del NO con el ozono, sea más corto y menos intenso.

También por comparación con la CDMX para 2015, el rango de la concentración promedio máximo de NO fue entre 43 ppb y 127 ppb; el rango para  $[\text{NO}] = [\text{O}_3]$  entre 27 ppb y 35 ppb; y la hora en que  $t[\text{NO}] = t[\text{O}_3]$  fue en promedio a las 09:00 h y 11:00 h, todos los casos para Pegregal y Xalosotoc, respectivamente (Rensoli, 2017). En principio, las tres condiciones analizadas para NO en días hábiles en la zona de estudio se aproximan al caso de Pedregal.

En principio se podría proponer que el efecto de “fin de semana” podría estar también presente en el SO de Toluca. No obstante, la velocidad de acumulación de ozono posterior al periodo de inhibición no muestra diferencia entre el tipo de día, así como la característica más importante del efecto “fin de semana”, en que el ozono es mayor en días inhábiles que en días hábiles. Dado que el ozono en la tropósfera baja en este periodo del día sólo tiene dos orígenes: producción química y/o acarreo de ozono en la altura por arriba de la capa de inversión, se puede especular que, dados los niveles bajos de  $\text{NO}_x$  encontrados, el acarreo de ozono de capas superiores a la superficie, al romperse la capa de inversión es la alternativa más viable que se pudo haber presentado prácticamente todos los días.

## 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1 CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan los resultados del análisis de datos obtenidos durante la campaña de monitoreo de la calidad del aire en el sector periurbano de San Antonio Buenavista al suroeste de la ZMVT durante los meses de febrero a mayo del año 2017. Se utilizó el laboratorio móvil del INNEC ubicado dentro del campus Toluca del Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey. El trabajo incluyó la recuperación, validación e interpretación de los datos obtenidos correspondientes a los contaminantes atmosféricos de O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, CO y CN, así como las variables meteorológicas intensidad y dirección de viento.

En general, las concentraciones de todos los contaminantes criterio, se mantuvieron por debajo de los estándares de calidad del aire aplicables en México durante la campaña, con niveles relativamente bajos para la mayoría de gases, y tolerables en el caso particular del O<sub>3</sub>, sin sobrepasar incluso las recomendaciones como promedio horario (en el caso particular del NO<sub>2</sub>), y en promedio móvil de 8 horas (para el caso del O<sub>3</sub>), dadas por WHO. Sin embargo, se evidenció que las concentraciones de O<sub>3</sub> como promedio móvil de 8 horas excedieron en varias ocasiones la recomendación dada por la WHO correspondiente a 100 µg/m<sup>3</sup> que corregido por altitud equivale a 46.3 ppb. Por otra parte, si bien no hay recomendación para las concentraciones de CN, se encontró que los promedios de 24 horas de este contaminante durante la campaña fueron menores con respecto a otros sitios contaminados en México, como otros de referencia en el mundo.

Fue posible apreciar diferencias entre los patrones de concentración de los contaminantes durante días hábiles e inhábiles. Además, un comportamiento similar entre sí se encontró en los NO<sub>x</sub>, NO y CO, con una concentración máxima a las 08:00 en días hábiles y a las 10:00 durante el fin de semana. También se apreciaron incrementos en los niveles de estas especies en la tarde, que podrían incluso indicar un nuevo aumento en el tráfico vehicular. Este comportamiento sugiere correspondencia con las emisiones generadas por la actividad vehicular en vías conexas al sitio de monitoreo.

Asimismo, el CN tuvo un comportamiento distinto los días hábiles respecto a los inhábiles con cierto grado de correspondencia en el comportamiento de NO<sub>x</sub> y CO, alcanzando una concentración máxima que coincide con la de estos gases, a las 8 horas en el primer caso y a las 10 horas en el segundo, mientras que los niveles más bajos se generaron a las 18 y 3 horas respectivamente. Además, se presume que la marcada diferencia en el comportamiento del CN entre días hábiles e inhábiles, podría ser indicador de que gran parte de las emisiones generadas en la zona, pueden ser producto de vehículos de carga pesada (motor tipo diésel) combinada con otras emisiones, como quema de biomasa.

En general, el ciclo diurno de O<sub>3</sub> mostró un perfil común de ambientes urbanos con bajas concentraciones en la madrugada y primeras horas de la mañana, en contraste, máximas a medio día y en las primeras horas de la tarde, en tanto que el ciclo de NO<sub>x</sub> también fue el típico de zonas urbanas, aunque las concentraciones fueron bajas.

Utilizando los registros de promedios de 5 minutos de CO y NO<sub>x</sub> entre las 06:00 y las 09:00 horas, las concentraciones promedio horario de CO y CN, y mediante la aplicación del método "top-down" se evaluó la consistencia de los inventarios de emisiones teóricos

disponibles utilizando como indicadores los cocientes de las concentraciones CO/NO<sub>x</sub> y CN/CO obtenidos de las mediciones realizadas durante la campaña. Se determinó que el cociente CO/NO<sub>x</sub> de los inventarios teóricos disponibles está subestimado en aproximadamente 1.5 veces, en el caso del inventario local propuesto por García-Reynoso (2018); y sobrestimado en aproximadamente 1.4 veces por el inventario de emisiones de Toluca del año 2010.

Una subestimación en el cociente CO/NO<sub>x</sub> indica dos posibilidades: (1) que el estimado de las emisiones de NO<sub>x</sub> es muy alto; o, (2) que el inventario de CO es muy bajo. En el caso contrario, una sobrestimación en este cociente indica que: (1) el inventario de emisiones de NO<sub>x</sub> es muy bajo, o bien (2) que la estimación de emisiones de CO fue muy alta. Asumiendo que la información de García-Reynoso (2018) es “más precisa” que la del IE oficial, los resultados indican que los NO<sub>x</sub> parecen estar subestimados en aproximadamente 0.53 veces, mientras que el CO y el CN podrían haber sido sobrestimados 1.5 y 1.65 veces respectivamente, si se considera únicamente el área urbana de Toluca de Lerdo. Al tener en cuenta los 22 municipios que integran la superficie territorial de la ZMVT, se evidencia una sobrestimación de los contaminantes de 13 veces, 4.1 veces y 3.7 veces por cuenta del inventario de García-Reynoso (2018), respecto del oficial para el año 2010; indicando de este modo, que la superficie de la ciudad de Toluca representaría mejor las emisiones anuales en el sitio.

Del mismo modo, la comparación entre el cociente CN/CO de los inventarios de emisiones sugerido por el Dr. García, está sobrestimado en 1.4 veces, si se considera el cociente CN/CO para todo el día, aunque esta sobrestimación en las emisiones de CN es mucho mayor si se toma el cociente respectivo para el periodo matutino (3.7 veces). Con respecto al IE oficial y asumiendo también el cociente matutino de la zona de estudio como válido para toda la ZMVT, se puede sugerir que hay una sobrestimación de 2.5 veces en el IE del CN con respecto al cociente CN/CO de las mediciones matutinas, mientras que no hay ni sobre ni desestimación con las evaluaciones del CN del IE oficial para toda la zona urbana, al comparar con el cociente CN/CO de las mediciones de todo el día.

Los datos meteorológicos de viento de febrero a mayo de 2017 muestran una predominancia de vientos provenientes del Suroeste (SO) y una alta frecuencia de la velocidad en el intervalo de 2 – 6m·s<sup>-1</sup>, registrando a nivel general, un porcentaje de calmas de un 30.46 %. Es posible que las elevaciones como la Sierra Nevada de Toluca, el cerro la Calera y el volcán Gordo ubicados en el sector Oeste, Suroeste y Sur con respecto a la zona de estudio, influyan de un modo determinante en la dinámica del viento observada, con importantes contribuciones de vientos fríos de montaña combinados con el fenómeno de la isla de calor del área urbana.

Por su parte, las rosas de viento por período horario de 6 horas mostraron alta incidencia de calmas en la noche y en la mañana, mientras que en la tarde se apreció un importante aumento en la frecuencia de velocidades de entre 6 y 10m·s<sup>-1</sup>, alcanzando incluso (con una frecuencia de un 2%) vientos “fuertes” mayores a 14m·s<sup>-1</sup>. En todos los casos hubo dominancia del sector OSO, SO, SSO, con respecto a la ocurrencia de vientos del valle que se dirigen a las montañas. A su vez, las rosas de vientos de contaminantes para ozono permitieron confirmar la dominancia del transporte de ozono de la zona rural



regional hacia Toluca, con una frecuencia menor de este transporte en el sentido contrario, de la zona urbana a las zonas rurales/regionales.

El análisis de las correlaciones  $O_3/CO$  y  $O_3/NO_x^*$  en conjunto con rosas de contaminantes, permitieron señalar, que debido a la ubicación geográfica, es posible que la zona de San Antonio Buenavista sea un punto intermedio en el transporte de parcelas de aire conteniendo aire parcialmente enriquecido con ozono, entre las zonas rurales aledañas a las elevaciones del SO y el área metropolitana de Toluca, acarreado de este modo masas de aire parcialmente enriquecidas con ozono hacia la zona urbana. Asimismo, la evaluación del indicador de sensibilidad química a la formación de ozono mostró que cuando el viento proviene de la zona urbana, las parcelas de aire indican condiciones de sensibilidad a COV's, lo cual es representativo de la presencia de emisiones relativamente recientes locales de precursores de ozono. En tanto que cuando el viento provino del SO, dominaron condiciones de sensibilidad a  $NO_y$ , lo que a su vez es representativo de condiciones rurales regionales y/o de envejecimiento fotoquímico.

Se determinó que el período de inhibición cuando  $[NO] = [O_3]$  finaliza alrededor de las 10:00 en días hábiles y cerca de las 09:00 durante los fines de semana. No obstante, la acumulación de ozono durante la etapa de producción de  $O_3$  vía conversión de NO a  $NO_2$  por radicales orgánicos, parece estar fuertemente influenciada por la adición de ozono envejecido presente en capas superiores por arriba de la capa de inversión, y que al romperse ésta y desarrollarse la capa de mezclado diurna, acarrea y mezcla este ozono con el que está siendo producido en superficie. El hecho de que la velocidad de acumulación de ozono fuera similar sin importar si era día hábil y no hábil refuerza esta propuesta. La presencia del "efecto fin de semana" no se detecta, dado que el nivel promedio máximo de ozono en los días hábiles fue ligeramente mayor que en los días hábiles que inhábiles, lo cual es contrario al efecto antes referido.

## 6.2 RECOMENDACIONES

De ser posible, sería de gran utilidad contrastar el presente trabajo con otros realizados a partir del monitoreo y medición llevado a cabo en otros puntos dentro de la ZMVT, ya que permitiría caracterizar detalladamente elementos o particularidades como el transporte regional de contaminantes atmosféricos, la sensibilidad química y meteorología de toda la ZMVT, y no de un solo sector como fue tratado en esta tesis.

Por último, debido a los resultados obtenidos, se recomienda hacer una revisión exhaustiva y periódica del inventario de emisiones reportado por el gobierno del Estado de México, tanto para contaminantes criterio como para las emisiones de CN, a fin de que los modelos numéricos de calidad del aire simulen con mayor eficiencia las estrategias de control de emisiones, cuyos resultados favorezcan el planteamiento y aplicación de medidas que permitan asegurar una buena calidad del aire en la región.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

Agudelo–Castaneda, D. M., Teixeira, E. C., & Pereira, F. N. (2014). Time–series analysis of surface ozone and nitrogen oxides concentrations in an urban area at Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, 5(3), 411-420.

Alpharetta, G. A., Pollack, A. K., Lindhjem, C., Stoeckenius, T. E., Tran, C., Mansell, G., & Coulter-Burke, S. (2004). EVALUATION OF THE US EPA MOBILE6 HIGHWAY VEHICLE EMISSION FACTOR MODEL.

Ambiente, C. D. A., NO, C., de protección, A. L. S. D., & población, L. i12-23-94 NORMA Oficial Mexicana NOM-023-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Valor normado para la concentración de bióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

Baumgardner, D., Raga, G., Peralta, O., Rosas, I., Castro, T., Kuhlbusch, T., & Petzold, A. (2002). Diagnosing black carbon trends in large urban areas using carbon monoxide measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D21), ICC-4.

Baumgardner, D., Kok, G. L., & Raga, G. B. (2007). On the diurnal variability of particle properties related to black carbon in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 7(1), 1623-1653.

Butterfield, D., Beccaceci, S., Quincey, P., Sweeney, B., Whiteside, K., Fuller, G., & Grieve, A. (2013). 2014 Annual Report for the UK Black Carbon Network.

Caetano, E., & Magaña, V. (2007). Identificación de cuencas atmosféricas en México. Instituto Nacional de Ecología.

Carslaw, D. C., & Beevers, S. D. (2004). Investigating the potential importance of primary NO<sub>2</sub> emissions in a street canyon. *Atmospheric Environment*, 38(22), 3585-3594.

Centro Mario Molina para estudios estratégicos sobre energía y medio ambiente (2014). Estudio del sistema integral de movilidad sustentable para el Valle de Toluca. Estado de México. Diciembre.

Chameides, W.L., Demerjian, K., Albritton, D., Amar, P., Roldan, A. B., Dunker, A., Feldman, H., Guzman, F., Hansen, A., Olivotto, C., Roth, P., Scheffe, R., Schultz, L. (2000). An Assessment of Tropospheric Ozone Pollution: A North American Perspective. EPRI 3412 Hillview Avenue Palo Alto, California 94304.

Chen, L. W. A., Doddridge, B. G., & Dickerson, R. R. (2001, April). Observation of carbonaceous aerosols and carbon monoxide at a suburban site: Implication for an emission inventory. In International Emission Inventory Conference, "One Atmosphere, One Inventory, Many Challenges." Denver, CO.

Chin, M., Jacob, D. J., Munger, J. W., Parrish, D. D., & Doddridge, B. G. (1994). Relationship of ozone and carbon monoxide over North America. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 99(D7), 14565-14573.

Cuevas, J. A. (2014). Correlación entre ácido nítrico gaseoso y ozono en un sitio receptor de smog fotoquímico de la Ciudad de México. (Maestría, Tesis. UNAM).

Dehesa, C. M. (2010). Evaluación de la relación NMHC/NOx en días hábiles y no hábiles como indicador de la química asociada a la formación de ozono en la Ciudad de México. Tesis Ing. química. Facultad de Química UNAM. México D. F. Septiembre.

Environmental Protection Agency. (2011) Review of National Ambient Air Quality Standards for Carbon Monoxide; Final Rule. Federal Register. 40 CFR Parts 50, 53 and 58.

Fehsenfeld, F., Meagher, J., & Cowling, E. B. (1994). Southern Oxidants Study: 1993 Data Analysis Workshop report. In Southern Oxidants Study Data Analysis Workshop, Denver, Colo. (USA), 1993. North Carolina State University, Southern Oxidants Study.

Finlayson-Pitts, B. J. (1999). Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.

Foy, B. D., Fast, J. D., Paech, S. J., Phillips, D., Walters, J. T., Coulter, R. L., & Marley, N. A. (2008). Basin-scale wind transport during the MILAGRO field campaign and comparison to climatology using cluster analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(5), 1209-1224.

Fujita, E. M., Croes, B. E., Bennett, C. L., Lawson, D. R., Lurmann, F. W., & Main, H. H. (1992). Comparison of emission inventory and ambient concentration ratios of CO, NMOG, and NOx in California's South Coast Air Basin. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 42(3), 264-276.

Fujita, E. M., Campbell, D. E., Stockwell, W., Keislar, R. E., Zielinska, B., Sagebiel, J. C., & Bowen, J. L. (2002). Weekend/weekday ozone observations in the South Coast Air Basin Volume II: Analysis of air quality data. Final report prepared for the National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, and the Coordinating Research Council by the Desert Research Institute, Reno, NV, April.

García-Reynoso, J. A., Ruiz-Suárez, L. G., García-Escalante, S. J., Reséndiz-Juárez, C. (2009). Comportamiento de los contaminantes en cuencas atmosféricas: metodología y estudio caso. Proyecto INE/A1-004/2009. Instituto Nacional de Ecología. México D. F.

García-Reynoso, J. A. (2018) Modelo de distribución espacial, temporal y de especiación del inventario de emisiones de México, año base 2008 para uso en modelización de calidad del aire (DiETE). En prensa. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*.

García-Yee, J. S., Torres-Jardón, R., Barrera-Huertas, H., Castro, T., Peralta, O., García, M., & Ruiz-Suárez, L. G. (2018). Characterization of NO<sub>x</sub>-O<sub>x</sub> relationships during daytime interchange of air masses over a mountain pass in the Mexico City megalopolis. *Atmospheric Environment*, 177, 100-110.

GEM-SMA (2012), Programa para mejorar la calidad del aire del Valle de Toluca (2012-2017). Gobierno del Estado de México, Secretaría del Medio Ambiente. Primera Edición. Metepec, Edo. de México. Noviembre.

Goldberg, E. D, John Wiley. (1985). *Black Carbon in the Environment*, New York.

INEGI (2016) Anuario estadístico y geográfico de México. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (México). Estado de México.

Jeremy Colls (2002). *Air Pollution*, second edition. London and New York.

LaFranchi, B. W., Goldstein, A. H., & Cohen, R. C. (2011). Observations of the Temperature Dependent Response of Ozone to NO<sub>x</sub> Reductions in an Urban Plume. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, vol. 11, n/a, February 22, 2011, pp. 6259-6299, 11(LLNL-JRNL-467611).

Latham, S., Kollamthodi, S., Boulter, P. G., Nelson, P. M., & Hickman, A. J. (2001). Assessment of primary NO<sub>2</sub> emissions, hydrocarbon speciation and particulate sizing on a range of road vehicles. TRL.

Lazaridis, M. (2011). *First principles of meteorology*. Springer, Dordrecht.

Lei, W., Foy, B. D., Zavala, M., Volkamer, R., & Molina, L. T. (2007). Characterizing ozone production in the Mexico City Metropolitan Area: a case study using a chemical transport model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(5), 1347-1366.

Liu, S., & Liang, X. Z. (2010). Observed diurnal cycle climatology of planetary boundary layer height. *Journal of Climate*, 23(21), 5790-5809.

Logan, J. A. (1989). Ozone in rural areas of the United States. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 94(D6), 8511-8532.

Main, H. H., Roberts, P. T., & Petaluma, C. A. (2000). PAMS Data Analysis Workbook: Illustrating the use of PAMS data to support ozone control programs. STI-900243-1987-FWB, September.

Mauzerall, D. L., Narita, D., Akimoto, H., Horowitz, L., Walters, S., Hauglustaine, D. A., & Brasseur, G. (2000). Seasonal characteristics of tropospheric ozone production and mixing ratios over East Asia: A global three-dimensional chemical transport model analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D14), 17895-17910.

Mexicana, N. O. Norma Oficial Mexicana NOM-021-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al monóxido de carbono (CO). Valor permisible para la concentración de monóxido de carbono (CO) en el aire ambiente como medida de protección a la salud de la población.

MEXICANOS, P., FEDERAL, G. D. D., DE MÉXICO, G. D. E., DE GUANAJUATO, G. D. E., & MÉXICO, I. E. NORMA Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-2014, Salud ambiental. Valor límite permisible para la concentración de ozono (O<sub>3</sub>) en el aire ambiente y criterios para su evaluación. Al margen un sello con el Escudo Nacional, que dice: Estados Unidos Mexicanos.-Secretaría de Salud.

Mills, G., Buse, A., Gimeno, B., Bermejo, V., Holland, M., Emberson, L., & Pleijel, H. (2007). A synthesis of AOT40-based response functions and critical levels of ozone for agricultural and horticultural crops. *Atmospheric Environment*, 41(12), 2630-2643.

Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., Foy, B. D., Fast, J., & Osornio-Vargas, A. R. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(18), 8697-8760.

NARSTO, 2005. Improving Emission Inventories for Effective Air Quality Management Across North America, Pasco, Washington, U.S.A.

Parrish, D. D., Holloway, J. S., Trainer, M., Murphy, P. C., Fehsenfeld, F. C., & Forbes, G. L. (1993). Export of North American ozone pollution to the north Atlantic Ocean. *Science*, 259(5100), 1436-1439.

Parrish, D. D., Trainer, M., Holloway, J. S., Yee, J. E., Warshawsky, M. S., Fehsenfeld, F. C., & Moody, J. L. (1998). Relationships between ozone and carbon monoxide at surface sites in the North Atlantic region. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D11), 13357-13376.

Pfister, G. G., Emmons, L. K., Hess, P. G., Honrath, R., Lamarque, J. F., Martin, M. V., & Nedelec, P. (2006). Ozone production from the 2004 North American boreal fires. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D24).

Real, E., Law, K. S., Schlager, H., Roiger, A., Huntrieser, H., Methven, J., & Flocke, F. (2008). Lagrangian analysis of low altitude anthropogenic plume processing across the North Atlantic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(24), 7737-7754.

René, R. S. (2017). Análisis de la tendencia de las concentraciones de NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> en el periodo 2000-2015 en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y su implicación en la química atmosférica local. (Chemical engineer dissertation, Tesis. UNAM).

Salcedo, D., Castro, T., Ruiz-Suárez, L. G., García-Reynoso, A., Torres-Jardón, R., Torres-Jaramillo, A., & Martínez, A. P. (2012). Study of the regional air quality south of Mexico City (Morelos state). *Science of the Total Environment*, 414, 417-432.

Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R., & Simoneit, B. R. (1999). Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 33(10), 1578-1587.

SEDEMA (2012), Programa para Mejorar la Calidad del Aire del Valle de Toluca (2012 - 2017). Gobierno del Estado de México. Metepec.

Seinfeld, J. H. (1988). Ozone air quality models. *JAPCA*, 38(5), 616-645.

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics* John Wiley & Sons. New York.

SEMARNAT - INECCC (2011). Métodos procedimiento y criterios para analizar la calidad del aire en México. SEMARNAT - Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). Cuarto almanaque de datos y tendencias de la calidad del aire en 20 ciudades mexicanas. México: INECC, 2011. 357-358.

SEMARNAT - INECCC (2013). Guía metodológica para la estimación de emisiones de fuentes fijas. Primera edición. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales - Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. México, D.F.

SEMARNAT G026 (2014), Diagnóstico de los Programas de Fomento de la Gestión de la Calidad del Aire y Verificación Vehicular. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire y RETC. SEMARNAT. México D. F.

Shores, C. (2011). Sources and Transport of Black Carbon at the United States-Mexico Border near San Diego-Tijuana (Doctoral dissertation, Virginia Tech).

Sillman, S., & He, D. (2002). Some theoretical results concerning O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry and NO<sub>x</sub>-VOC indicators. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D22), ACH-26.

SMAGEM (2010) Fuentes de Emisión de Carbono Negro en el Estado de México. Informe técnico DDA/02/2010. Secretaría del Medio ambiente. Gobierno del Estado de México. Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación Atmosférica Departamento de Diagnóstico. Tlalnepantla de Baz Estado de México.

Thornton, J. A., Wooldridge, P. J., Cohen, R. C., Martinez, M., Harder, H., Brune, W. H., & Shetter, R. E. (2002). Ozone production rates as a function of NO<sub>x</sub> abundances and HO<sub>x</sub> production rates in the Nashville urban plume. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D12), ACH-7.

Torres - Jardón, R. (2017) Métodos de muestreo y análisis de gases. Notas de asignatura. Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM. México.

Torres-Jardon, R., García-Reynoso, J. A., Jazcilevich, A., Ruiz-Suárez, L. G., & Keener, T. C. (2009). Assessment of the ozone-nitrogen oxide-volatile organic compound sensitivity of Mexico City through an indicator-based approach: measurements and numerical simulations comparison. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59(10), 1155-1172.

U.S. EPA. Air Quality Criteria for Ozone and Other Photochemical Oxidants (1978). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/8-78/004 (NTIS PB80124753), 1978.

Vallero, A. D. (2008) Fundamentals of Air Pollution. 4th Edition. Academic Press. San Diego, CA.

Velasco, E., Márquez, C., Bueno, E., Bernabé, R. M., Sánchez, A., Fentanes, O., & 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.

Vukovich, F. M., Bach Jr, W. D., Crissman, B. W., & King, W. J. (1977). On the relationship between high ozone in the rural surface layer and high pressure systems. *Atmospheric Environment* (1967), 11(10), 967-983.

Wallace, J. M., & Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric science: an introductory survey* (Vol. 92). Elsevier.

Wang, T., Lam, K. S., Chan, L. Y., Lee, A. S. Y., & Carroll, M. A. (1997). Trace gas measurements in coastal Hong Kong during the PEM-West B. *Journal of geophysical research: atmospheres*, 102(D23), 28575-28588.

Wang, T., Lam, K. S., Tsang, C. W., & Kot, S. C. (2004). On the variability and correlation of surface ozone and carbon monoxide observed in Hong Kong using trajectory and regression analyses. *Advances in atmospheric sciences*, 21(1), 141-152.

Wang, Y., Hao, J. I., Mcelroy, M., Munger, W., Ma, H., Nielsen, C., & Zhang, Y. (2010). Year round measurements of O<sub>3</sub> and CO at a rural site near Beijing: variations in their correlations. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 62(4), 228-241.

Western Governor's Association and Binational Advisory Committee, 1996. *Mexico Emission Inventory Methodology V. 2.0*, Denver, Colorado.

World Health Organization & Global Environment Monitoring System. (1980). *Analysing and interpreting air monitoring data*. Geneva: World Health Organization.

World Health Organization. (2006) *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre: actualización mundial 2005*.

Zavala, Á., Herndon, S. C., Wood, E. C., Onasch, T. B., Knighton, W. B., Marr, L. C., & Molina, L. T. (2009). Evaluation of mobile emissions contributions to Mexico City's emissions inventory using on-road and cross-road emission measurements and ambient data. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(17), 6305-6317.

Zavala, M., Molina, L. T., Yacovitch, T. I., Fortner, E. C., Roscioli, J. R., Floerchinger, C., & Zirath, S. (2017). Emission factors of black carbon and co-pollutants from diesel vehicles in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(24), 15293-15305.

Zuhelen, V. P. B. (2014). Variabilidad temporal de hidrocarburos policíclicos aromáticos en un sitio receptor del Valle de Puebla - Tlaxcala. (Maestría, Tesis. UNAM).