



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

Análisis de transporte regional de ozono y su impacto en la calidad del aire de
Saltillo, Coahuila.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
ELAN BAUTISTA DELGADO

TUTOR PRINCIPAL
Dr. Ricardo Torres Jardón
Centro de Ciencias de la Atmósfera

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez (Presidente)
Centro de Ciencias de la Atmósfera

Dr. Agustín García Reynoso (Vocal)
Centro de Ciencias de la Atmósfera

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

Dra. Christian Domínguez Sarmiento (Suplente)
Centro de Ciencias de la Atmósfera

M. en I. Francisco Hernández Ortega (Suplente)
Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático



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.

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría.

Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.

AGRADECIMIENTOS

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.

A CONACYT por la beca otorgada con número de CVU 852640 para la realización de mis estudios de maestría.

Al Proyecto de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) por la disponibilidad de datos de la estación de monitoreo en Saltillo, Coahuila y al personal a cargo de la misma en la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro.

ÍNDICE

1. Introducción	11
1.1 Importancia del ozono como contaminante.	12
1.2 Descripción de Saltillo	14
1.3 Revisión de estudios sobre calidad del aire y meteorología de la contaminación en Saltillo	16
1.4 Justificación del estudio	23
1.5 Hipótesis	23
2. Antecedentes teóricos	24
2.1 Formación de ozono en la tropósfera baja	24
2.2 Capa de límite.	27
2.3 Transporte advectivo de ozono	30
2.4 Dinámica del ciclo del ozono troposférico	31
3. Objetivos	33
3.1 Objetivo general	33
3.2 Objetivos particulares	33
4. Metodología	34
4.1 Métodos experimentales	34
4.1.1 Descripción de las estaciones de monitoreo de ozono y meteorología	34
4.2 Análisis de datos	35
4.2.1 Rosas de vientos de contaminantes, “Conditional probability function (CPF)” y “Source direction probability (SDP)”	35
4.2.2 HYSPLIT	38
4.2.3 Cociente O ₃ /CO	39
4.2.4 Confirmación de metodología de identificación de eventos de transporte	41
5. Resultados	43
5.1 Series de tiempo	43
5.2 Patrones horarios de ozono	47
5.3 Rosas de vientos y rosas de contaminantes	48
5.4 Trayectorias de retroceso	51
5.5 Análisis “Source Direction Probability” (SDP) modificado	53

5.6	Cociente O_3/CO	53
5.7	Confirmación de metodología de identificación de eventos de transporte.	58
6.	<i>Conclusiones</i>	72
7.	<i>Referencias</i>	75
<i>Anexo I</i>		81

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Inventario de emisiones para la ZMCS, Coahuila, para el año base 2014.....	16
Tabla 2. Estudios preliminares sobre la contaminación en Saltillo.....	18
Tabla 3. Métodos de monitoreo de contaminación y meteorología en las estaciones RUOA CCA y Finanzas.....	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema idealizado de los procesos de transporte advectivo y mezclado dentro de la capa de mezcla que pueden afectar la química atmosférica local y regional. Fuente: Adaptado de: Stull, R. (2017)	12
Figura 2. Estructura de Lewis del Ozono. (Fuente: NCERT, 2018)	12
Figura 3. Localización geográfica de Saltillo, Coahuila.....	15
Figura 4. Trayectorias de avance de parcelas de aire con inicio en Monterrey, Nuevo León, a las 12 del día para el mes de mayo. (Fuente: Magaña y Caetano (2007)).	19
Figura 5. Gráficas de caja y bigotes del patrón de 24 horas de concentraciones promedio horario de ozono registradas en la estación Saltillo de la RUOA, y rosas de vientos de contaminantes para ozono promedio horario para el periodo 13:00 a 18:00 horas para cada una de las temporadas del año 2016. (Fuente: Moncada, 2018).	21
Figura 6. Retrotrayectorias de 24 horas de parcelas de aire simuladas con el modelo HYSPLIT con arribo a la estación de monitoreo Saltillo a la hora del registro del máximo de ozono para las fechas indicadas. La línea verde representa el nivel de altura de paso por el sitio de medición a 500 m, la azul al nivel de 100 m y la roja al nivel de 50 m. Todos los niveles con respecto a la superficie. (Fuente: Moncada, 2018).	22
Figura 7. Ciclo de diurno de ozono en ausencia de COV. Adaptado de: Chameides, <i>et al.</i> , 2000	24
Figura 8. Resumen de las principales rutas de reacción entre NO _x y COVs. Adaptado de: Chameides, <i>et al.</i> , 2000.....	27
Figura 9. Variación de temperatura con la altura bajo un sistema de alta presión: (a) variación durante el día y (b) variación durante la noche. Adaptado de Jacobson (2005).	28
Figura 10. Variaciones diurnas típicas de O ₃ , NO, NO ₂ y CO y las diferentes etapas en la ocurrencia de ozono registrado en una zona urbana receptora de smog fotoquímico. Fuente: (Dehesa, 2010).....	31
Figura 11. Localización de las estaciones de monitoreo Finanzas y RUOA en Saltillo, Coahuila. (Fuente: Elaboración personal).....	34
Figura 12. Serie de tiempo de O ₃ en promedios horarios en la estación de RUOA, año 2016.	44
Figura 13. Serie de tiempo de O ₃ en promedios horarios en la estación de RUOA, año 2017.	44
Figura 14. Serie de tiempo de O ₃ en promedios horarios en la estación Finanzas, año 2016.....	44
Figura 15. Serie de tiempo de O ₃ en promedios horarios en la estación Finanzas, año 2017.....	44
Figura 16. Serie de tiempo de CO en promedios horarios en la estación RUOA, año 2016.	45
Figura 17. Serie de tiempo de CO en promedios horarios en la estación RUOA, año 2017.	45
Figura 18. Serie de tiempo de CO en promedios horarios en la estación Finanzas, año 2016.	45
Figura 19. Serie de tiempo de CO en promedios horarios en la estación Finanzas, año 2017.	45
Figura 20. Serie de tiempo de O ₃ en promedio móvil de 8 horas en la estación RUOA, año 2016.	46
Figura 21. Serie de tiempo de O ₃ en promedio móvil de 8 horas en la estación RUOA, año 2017.	46
Figura 22. Serie de tiempo de O ₃ en promedio móvil de 8 horas en la estación Finanzas, año 2016. ..	46
Figura 23. Serie de tiempo de O ₃ en promedio móvil de 8 horas en la estación Finanzas, año 2017. ..	46
Figura 24. Gráficas de caja y bigote del patrón horario de ozono en las estaciones Finanzas (Superior) y RUOA (Inferior) para los eventos arriba de 95 ppb, para los años 2016-2017.	48

Figura 25. Rosas de vientos y de contaminantes para ozono para el periodo diurno observados en la estación RUOA en las temporadas secas fría, secas caliente y lluvias en 2016.	49
Figura 26. Rosas de vientos y de contaminantes para ozono para el periodo diurno observados en la estación RUOA en las temporadas secas fría, secas caliente y lluvias en 2017.	50
Figura 27. Trayectorias de retroceso de parcelas de aire que arribaron a los sitios de monitoreo Finanzas y RUOA a una altura de 50 m correspondientes a los eventos que superaron las 95 ppb en promedio horario de ozono entre 2006 y 2007. Las trayectorias son para 12 horas de recorrido arribando a la hora del máximo de ozono de cada evento.....	52
Figura 28. Trayectorias de retroceso de parcelas de aire que arribaron a los sitios de monitoreo Finanzas y RUOA a una altura de 100 m correspondientes a los eventos que superaron las 95 ppb en promedio horario de ozono entre 2006 y 2007. Las trayectorias son para 12 horas de recorrido arribando a la hora del máximo de ozono de cada evento.....	52
Figura 29. Mapa de probabilidad de paso de parcelas de aire en su trayecto hacia las estaciones de monitoreo Finanzas y RUOA en Saltillo en días identificados como eventos de ozono. Las trayectorias evaluadas consisten en aquellas que arribaron al nivel de 50 m sobre la superficie. Las dimensiones de cada celda son 10 km × 10 km.	54
Figura 30. Mapa de probabilidad de paso de parcelas de aire en su trayecto hacia las estaciones de monitoreo Finanzas y RUOA en Saltillo en días identificados como eventos de ozono. Las trayectorias evaluadas consisten en aquellas que arribaron al nivel de 100 m sobre la superficie. Las dimensiones de cada celda son 10 km × 10 km.	54
Figura 31. Gráficas y ecuaciones del análisis de correlación lineal de concentraciones vespertinas de CO y O ₃ registrados en la estación RUOA para días evento que resultaron con cociente (pendiente) O ₃ /CO positiva y con R ² significativa entre 2016 y 2017: (a) dispersión de datos directos sin agrupamiento; (b) datos agrupados. La gráfica de correlación incluye las barras de desviación estándar asociada a cada especie y grupo.	55
Figura 32. Gráficas y ecuaciones del análisis de correlación lineal de concentraciones vespertinas de CO y O ₃ registrados en la estación RUOA para días evento que resultaron con cociente (pendiente) O ₃ /CO negativa y con R ² no significativa entre 2016 y 2017: (a) dispersión de datos directos sin agrupamiento; (b) datos agrupados. La gráfica de correlación incluye las barras de desviación estándar asociada a cada especie y grupo.	57
Figura 33. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O ₃ , (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O ₃ vespertinos para el 03 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.....	59
Figura 34. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O ₃ , (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O ₃ vespertinos para el 04 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.....	61
Figura 35. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O ₃ , (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O ₃ vespertinos para el 05 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.....	63

Figura 36. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O ₃ , (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O ₃ vespertinos para el 06 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.....	65
Figura 37. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O ₃ , (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O ₃ vespertinos para el 07 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.....	67
Figura 38. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O ₃ , (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O ₃ vespertinos para el 08 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.....	69
Figura 39. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O ₃ , (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O ₃ vespertinos para el 09 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.....	71
Figura 40. Esquema idealizado del proceso de emisión de precursores de ozono y otros oxidantes en la ZMM, su formación secundarias y acumulación durante su transporte a través de la Sierra Madre Oriental, y su arribo vespertino a la ZMCS. (Fotografías descargadas de Google y son del dominio público).....	73

RESUMEN

Se llevó a cabo una investigación sobre el origen de la contaminación por ozono en Saltillo, Coahuila, donde los niveles de este contaminante rebasan frecuentemente la normatividad ambiental aplicable.

Se realizó el análisis de datos de monitoreo de ozono entre 2016 y 2017 registrados en las estaciones Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (Centro de Ciencias de la Atmósfera-Universidad Nacional Autónoma de México) y Finanzas (Secretaría de Medio Ambiente del Estado de Coahuila), utilizando las siguientes metodologías: (a) rosas de viento de contaminantes; (b) retro-trayectorias de parcelas de aire con origen en las estaciones de monitoreo en días evento; (c) mapas de la probabilidad de paso de segmentos de las retro-trayectorias de los eventos sobrepuesto al mapa regional de la región Monterrey, Nuevo León y Saltillo, Coahuila; y (d) cocientes de verificación de paso de parcelas de aire envejecidas en la posición de las estaciones de monitoreo, y su interpretación con base en la química atmosférica asociada.

La combinación de estos procedimientos, indican que la zona urbana de Monterrey es potencialmente responsable de las emisiones de precursores que forman ozono y que son transportadas por los vientos regionales a través de pasos de montaña en la Sierra Madre Oriental. El ingreso vespertino de estas masas de aire ya ricas en ozono contribuye notablemente al registro de niveles elevados de este contaminante en Saltillo.

1. Introducción

De acuerdo con la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA, 2012), la contaminación se define como “la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes o de cualquier combinación de ellos que cause desequilibrio ecológico”, siendo un contaminante cualquier materia o energía que altere o modifique la condición de la naturaleza. Por otro lado, para la Agencia de Protección al Ambiente (Environmental Protection Agency, EPA) de los EE.UU., la contaminación del aire se refiere a “la presencia de contaminantes o sustancias en el aire que interfieren con la salud o bienestar humano o produce otros efectos ambientales dañinos”.

La contaminación del aire se ha convertido en un problema de interés público, esto derivado de la disminución en la calidad del aire, provocado por el aumento en la demanda de bienes y servicios a causa del crecimiento poblacional que conlleva a niveles de producción y consumo *per cápita* mayores.

En grandes ciudades alrededor del mundo, diariamente se desarrollan diversas actividades que involucran procesos industriales y requieren una alta afluencia vehicular, durante las cuales se emite una gran cantidad de especies contaminantes causantes del problema de la mala calidad del aire. Sin embargo, esta situación no es exclusiva de zonas urbanas, ya que aun cuando las emisiones de contaminantes atmosféricos en zonas rurales o periurbanas son menores, estas pueden ser afectadas cuando se ubican viento abajo de las zonas urbanas.

Alrededor del mundo, se han hecho esfuerzos para rastrear los orígenes de contaminación local, entre los que destacan: Liu *et al.* (2013) en la zona noroeste de China, Bae *et al.* (2011) en una zona rural de Nueva York, Wang *et al.* (2004) en Honk Kong, Kim *et al.* (2004) en varias zonas en Estados Unidos, entre otros estudios. Sin embargo, en la zona norte de México, específicamente en Saltillo, Coahuila, no se han realizado estudios de este tipo, donde zonas aledañas, como Monterrey, podrían estar modulando la contaminación local de esta región mediante transporte advectivo de contaminantes.

El transporte advectivo de masas de aire contaminadas se refiere al movimiento turbulento de masas de aire que afectan el estado de concentración de un contaminante en la atmósfera (Houghton, 2003), generalmente llevado a cabo en la capa de mezcla, la cual es una capa de la atmósfera en la cual existe un significativo mezclado aun cuando las propiedades pueden no estar uniformemente distribuidas (Arya, 2001). Este transporte, influenciado por factores meteorológicos como: la persistencia de la dirección del viento y condiciones de turbulencia restringida y topografía que favorecen el acanalamiento de flujos, podría sumarse a la contaminación local, dando origen a eventos de mala calidad del aire de una zona determinada, tal y como se ilustra en la Figura 1.

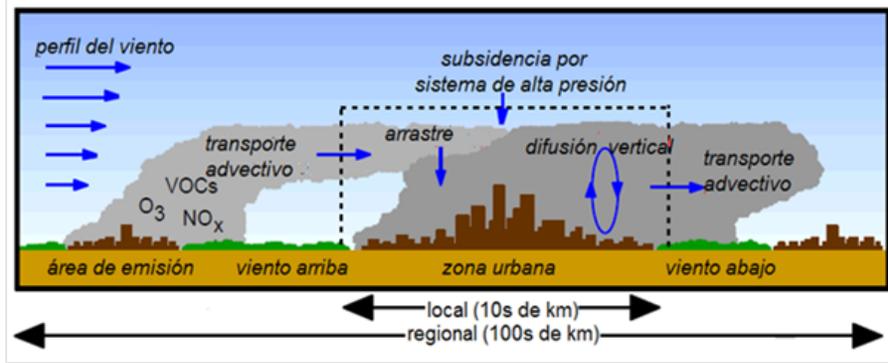


Figura 1. Esquema idealizado de los procesos de transporte advectivo y mezclado dentro de la capa de mezcla que pueden afectar la química atmosférica local y regional. Fuente: Adaptado de: Stull, R. (2017)

Dentro de los contaminantes importantes, los contaminantes criterio sobresalen por tener repercusiones tanto agudas como crónicas, pues de acuerdo a la NOM-156-SEMARNAT-2012 son “aquellos contaminantes normados a los que se les ha establecido un límite máximo de concentración en el aire ambiente, con la finalidad de proteger la salud humana y asegurar el bienestar de la población”. Por lo que, la gestión ambiental busca mantenerlos debajo de ciertos límites basados en criterios de salud.

Los contaminantes criterio son: el monóxido de carbono (CO), el dióxido de azufre (SO_2), el dióxido de nitrógeno (NO_2), el plomo (Pb), el material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) y, por supuesto, el ozono (O_3) (NOM-156-SEMARNAT-2012).

1.1 Importancia del ozono como contaminante.

El ozono es un gas incoloro e inestable que consiste en tres átomos de oxígeno en cadena con un ángulo de 117° entre los dos enlaces. Uno de ellos es un doble enlace, lo que deja un átomo de oxígeno unido al átomo central por un enlace sencillo y un par electrónico sin aparear, que lo convierte en un potente oxidante (Figura 2) (Leh, 1973). Además, es un gas de efecto invernadero que absorbe la radiación terrestre de onda larga. Coloquialmente, se ha definido al ozono “bueno” como aquél que se encuentra naturalmente en la estratósfera a una altura de 20 a 30 km y que bloquea en gran medida la entrada de radiación ultravioleta al planeta, lo cual hace posible la existencia de vida en la Tierra (Sillman, 2003).

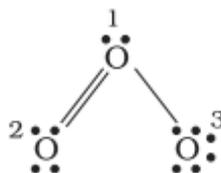


Figura 2. Estructura de Lewis del Ozono. (Fuente: NCERT, 2018)

Por otro lado, el ozono en la tropósfera baja, conocido como ozono “malo”, es un contaminante secundario que se forma a partir de una serie de reacciones complejas entre óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COV) producidas en presencia de luz solar (fotoquímica) (Sillman, 2003).

Si bien el ozono a nivel troposférico existe también de forma natural, cuando se acumula más ozono formado a partir de las emisiones antropogénicas de sus precursores puede tener efectos en la salud (Parmet *et al.*, 2003). De hecho, existe una relación directa entre los niveles y la persistencia de estos efectos, los cuales incluyen daños en los alveolos y daños pulmonares a nivel molecular debido a que ataca sustancias presentes en el intercambio de oxígeno y dióxido de carbono (Dwivedi *et al.*, 2016). La exposición al ozono disminuye la capacidad pulmonar, causa irritación pulmonar, tos y dificultad para respirar, además de agravar los problemas respiratorios preexistentes (Parmet *et al.*, 2003). La población que está más en riesgo al exponerse a altos niveles de ozono son las personas con asma, niños y adultos mayores. Los niveles de afectación dependen de diversos factores: exposición, características climáticas, sensibilidad individual, entre otros (U.S. EPA, 2013).

El ozono también tiene efectos sobre los sistemas forestales y cultivos agrícolas de las zonas rurales que se encuentran viento abajo de la influencia de contaminación urbana, causando degradación de los sistemas vegetales y problemas en los ecosistemas en general. La exposición persistente a concentraciones altas de ozono es dañina para las plantas, dañando las hojas y disminuyendo el crecimiento vegetal al inhibir la fotosíntesis (Sillman, 2003). A nivel ecosistema, puede deteriorar la producción de recursos naturales, tales como bosques y destruir ciertos campos de cultivo (Mauzerall *et al.*, 2001) y la capacidad vegetal para reducir los efectos del cambio climático (Ainsworth, E.A. *et al.*, 2012). Las concentraciones de ozono suelen ser mayores viento abajo de los centros urbanos que en las zonas de emisión, ya que el ozono troposférico puede ser transportado largas distancias a través de las circulaciones atmosféricas, haciendo que las zonas rurales o periurbanas alcancen altos niveles de concentración del contaminante (Moncada, 2018).

Con el fin de proteger la salud humana, la NOM-020-SSA1-2014 establece que “la concentración de ozono debe ser menor o igual a 0.095 ppm como promedio horario” mientras para un promedio móvil de 8 horas, el límite máximo es de 0.070 ppm. Estos niveles son vigilados por redes de monitoreo atmosférico. En grandes ciudades, como en la Ciudad de México, se mantiene una vigilancia casi en tiempo real que permite activar situaciones de contingencia cuando los niveles llegan a rebasar significativamente las normas de referencia.

En la República Mexicana, no todas las ciudades cuentan con este tipo de equipo, por lo que muchas veces no es posible conocer los niveles de contaminación atmosférica a los que se encuentra expuesta la población y si estos podrían afectar a su salud. Más aún, dado que se le da mayor importancia a la medición de contaminantes donde se tiene una mayor densidad de población, la evaluación de la calidad del aire en zonas rurales es prácticamente inexistente. En México, se han realizado algunos ejercicios experimentales numéricos no probados en campo para identificar la magnitud y alcance del impacto del ozono viento abajo de las grandes zonas urbanas.

Magaña y Caetano (2007) realizaron un estudio de modelación sobre la posibilidad de intercambio de masas de aire en cuencas atmosféricas en México para las principales zonas urbanas e industriales con problemas de calidad del aire, con el fin de identificar si la meteorología regional y

la topografía asociada a cada caso podrían influenciar este intercambio. Dentro de estas zonas urbanas se incluyó el caso de Monterrey, donde se identificó la posibilidad de transporte de contaminantes de esta ciudad hacia otras zonas fuera de ella, incluyendo a Saltillo. Sin embargo, hasta hace unos pocos años Saltillo no contaba con estaciones de monitoreo de calidad del aire con mediciones de ozono a que permitieran confirmar los resultados teóricos de Magaña y Caetano (2007).

En 2015, el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (CCA) instaló la primera estación de monitoreo continuo de calidad del aire en un sitio periurbano al sur de Saltillo, cuyo principal objetivo es impulsar la investigación y la docencia de las ciencias atmosféricas en esta región. Los primeros resultados mostraron que los niveles de ozono consistentemente rebasaban las normas mexicanas de calidad del aire, por lo que se establecieron varios proyectos para determinar un diagnóstico de la calidad del aire en general en esa zona y para investigar el posible origen de las masas de aire asociadas a la ocurrencia de los altos niveles de ozono. Cabe mencionar que, a partir de agosto del 2016, el gobierno local inició la operación de una pequeña red de monitoreo en Saltillo, la cual incluye el monitoreo de ozono y otros contaminantes en el centro de la ciudad.

Este trabajo presenta los resultados de la investigación sobre la determinación del posible origen del ozono inusual registrado en Saltillo, utilizando datos de las estaciones de monitoreo actuales en esta conurbación; el análisis de retrotrayectorias; y la verificación de la asociación entre trayectoria y evento de ozono mediante el cociente O_3/CO .

1.2 Descripción de Saltillo

Saltillo, capital del estado de Coahuila de Zaragoza, se localiza entre los paralelos $24^{\circ} 33'$ y $25^{\circ} 32'$ latitud norte y los meridianos $101^{\circ} 38'$ y $100^{\circ} 44'$ longitud oeste y ocupa una superficie de $5,652.98 \text{ km}^2$, equivalente al 3.7% de la superficie del estado y tiene una altitud media de 1,600 msnm (Moncada, 2018). Se encuentra al norte de México, al sureste del estado de Coahuila, a 400 km al sur de la frontera con Texas y a 80 km al oeste de Monterrey, Nuevo León (INAFED, 2010).

La ciudad de Saltillo, con una población de 807,537 habitantes (INEGI, 2015), es la cabecera del Municipio del mismo nombre. El municipio de Saltillo colinda al norte con los municipios de San Juan de General Cepeda, Ramos Arizpe y Arteaga; al este con el de Arteaga y el estado de Nuevo León; al sur con el estado de Zacatecas; al oeste con los de Parras y General Cepeda (INAFED, 2010).

Está rodeado por altas montañas: al oeste se encuentra la sierra Playa Madero, mientras al este se localiza la sierra de Zapalinamé, al suroeste se localiza la sierra Hermosa y la sierra El Laurel, que también forma parte de Parras de la Fuente (INAFED, 2010) (Figura 3). La Zona Metropolitana de la conurbación Saltillo-Ramos Arizpe-Arteaga (ZMCS) está integrada por parte los tres municipios de los mismos nombres y comparten la zona urbana-industrial.

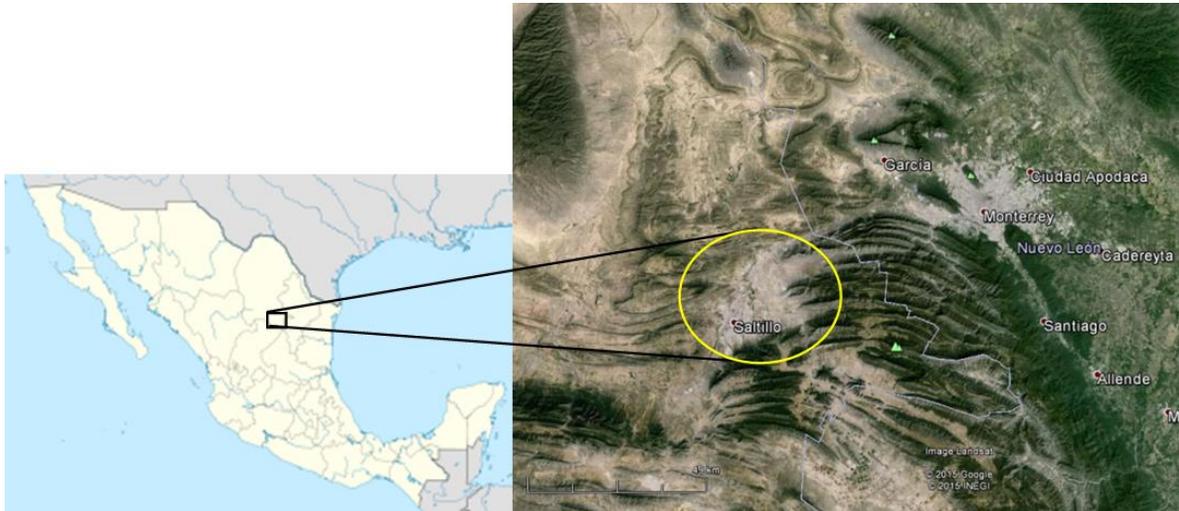


Figura 3. Localización geográfica de Saltillo, Coahuila.

Saltillo se comunica con Monterrey a través de un paso de montaña llamado: “Curvatura de Monterrey de la Sierra Madre Oriental”, llamada así porque es donde la estructura geológica de esta cadena de montañas cambia su tren estructural de un rumbo sureste – noroeste, a un este-oeste franco, es decir se dirige al noreste de Saltillo, y se reconoce por su estructura plegada curvada en la Figura 3 (Padilla, 1985). La distancia aproximada entre estas dos ciudades es de unos 80 km.

El rango de la temperatura media mensual va de 8.4 °C a 24.5°C, con una temperatura media anual de 15.5 a 18.4°C, con máxima de 36.2°C y mínima de -5.4°C para el año 2016 (INEGI, 2017). Por otro lado, la precipitación va de un rango anual de 133.1 mm a 798.5 mm, con una precipitación media anual al sur del valle ocupado por Saltillo de 300 a 400 mm, de 400 a 500 en el centro y de 300 a 400 en el norte, con una temporada lluviosa durante los meses de abril a octubre y escasa precipitación de noviembre a marzo (INEGI, 2017).

Los vientos predominantes soplan del noreste con velocidad promedio de 22.5 km/h, aunque hay una componente de vientos del sur que se presenta principalmente por la noche. El clima en el municipio es de subtipos semiseco templado (29%), templado subhúmedo con lluvias escasas todo el año (27%), seco semicálido (16%), muy seco semicálido (4%) y semifrío subhúmedo con lluvias escasas todo el año (1%) (INEGI, 2009). El uso de suelo del municipio de Saltillo está dividido en dos ámbitos, suelo agrícola con 12% del territorio municipal y 1.4% de zona urbana del total del municipio (INEGI, 2017).

La ZMCS presenta un importante potencial de contaminación, siendo las principales las fuentes móviles (aquellas que se mueven, tales como automóviles, aviones, barcos, trenes), seguidas por las fuentes tipo área (aquel grupo de fuentes que, por sí solas, no son significativas pero que juntas contribuyen en gran medida a la cantidad total de contaminación en el aire) (U.S. EPA, 1996). La Tabla 1 presenta el estimado del inventario de emisiones de esta conurbación.

Tabla 1. Inventario de emisiones para la ZMCS, Coahuila, para el año base 2014.

Municipio	Emisión en Mg/año					
	PM ₁₀	PM _{2.5}	SO ₂	NO _x	COV	CO
General Cepeda	9,972.7	1,622.1	13.3	2,282.7	4,310.6	1,032.2
Ramos Arizpe	12,828.6	3,171.0	520.9	7,384.8	6,885.8	6,701.4
Arteaga	9,090.0	1,475.5	15.5	1,896.0	6,410.5	1,964.6
Saltillo	28,601.3	6,246.3	1,437.6	20,185.1	27,698.0	54,954.4
Total	60,492.6	12,514.9	1,987.3	31,748.6	45,304.9	64,652.6

Fuente: SEMARNAT-SEMA, 2017.

Dentro de este municipio existen industrias dedicadas a la elaboración de productos de fundición, para el transporte y artículos para el hogar, además de otras empresas dedicadas al ramo textil, maquinaria, agrícola, materiales para la construcción, alimenticia, vitivinícola, embotelladoras de refrescos, partes automotrices, productos de madera, químicos, productos de hule y plástico, fabricación, ensamble y reparación de maquinaria y artículos eléctricos y electrónicos (SEMA, 2017). En la zona colindante entre Ramos Arizpe y Saltillo se encuentran complejos industriales del ramo automotriz. De acuerdo con la Tabla 1, el principal contaminante emitido es el CO, seguido por las PM₁₀ y los COVs, lo que puede reflejar el uso extensivo de solventes en el área, y después NO_x y PM_{2.5}.

1.3 Revisión de estudios sobre calidad del aire y meteorología de la contaminación en Saltillo

La revisión de estudios sobre contaminación del aire en Saltillo reveló que se ha estudiado muy poco al respecto en esta conurbación. La Tabla 2 presenta un resumen de la revisión de estudios o reportes sobre contaminación que pudieron ser recuperados. Como previamente se mencionó, la ciudad de Saltillo no contaba con estaciones de monitoreo de calidad del aire.

Previo a 2005, el estado de la calidad del aire en esta conurbación se había aproximado a partir de una serie de campañas cortas de monitoreo realizadas con una unidad móvil del INECC (SEMA, 2017). En 2009, la Secretaría de Medio Ambiente de Coahuila (SEMA) casi declara rebasados los límites de calidad satisfactoria del aire debida a material particulado, con valor mínimo de 47 μm^3 y máximo de 120 μm^3 (promedio de 24 horas), y a ozono, con valor mínimo de 81 ppb y máximo de 99 ppb (máxima concentración horaria) (SEMA, 2009). Este registro se dio en la parte norponiente de la Zona Metropolitana. Sin embargo, al ser estas campañas de monitoreo de sólo unos días en varios sitios, no se tenía mayor información sobre la calidad del aire a mediano y largo plazo. Los estudios o reportes que se tienen disponibles hasta la fecha se presentan en la Tabla 2 y muestran que no fue sino hasta después de 2015 que se pudo hacer un diagnóstico más objetivo y completo sobre calidad del aire en Saltillo.

Por otro lado, la evaluación del papel de la meteorología regional desde el punto de vista de la contaminación del aire en esta zona del país ha sido muy poco estudiada. Magaña y Caetano (2007) realizaron un estudio de modelación de las trayectorias de vientos que siguen las masas de aire que pasan por zonas urbanas y poblaciones con problemas de contaminación del aire importantes en México, entre las que se estudió la Zona Metropolitana de Monterrey. Los autores identificaron que, cuando los vientos en Monterrey provienen del este, cierto porcentaje de las trayectorias calculadas (parcelas de aire) padecen el efecto orográfico de la Curvatura de Monterrey y siguen el efecto de deflexión que impone la Sierra Madre Oriental para continuar su camino a través de Saltillo. La Figura 4 muestra el resultado de la simulación de trayectorias de

avance de parcelas de aire con inicio en Monterrey a las 12 del día realizado por estos autores, con datos promedio de viento en el mes de mayo presentada por Magaña y Caetano (2007). Este estudio dio la primera evidencia de la posibilidad de transporte de contaminantes desde Monterrey a Saltillo; sin embargo, no abarcó la simulación de la química atmosférica.

Tabla 2. Estudios preliminares sobre la contaminación en Saltillo.

Autor (Año)	Título del estudio	Aportaciones
Ramírez (1986)	Estudio preliminar de evaluación de la calidad del aire, en la Cd. de Saltillo, Coah. México	<ul style="list-style-type: none"> - Contaminantes más abundantes para el periodo de 1984-1985: sulfatos y nitratos en PST. - Calidad del aire muy mala en épocas con temperaturas bajas. - Zona centro, suroeste y norte las más contaminadas en el período de estudio.
SEMARNAT (2005)	Inventario Nacional de Emisiones	Las cantidades (en toneladas) de contaminantes para el municipio de Saltillo fueron de 1 611.65 para PM ₁₀ , 871.93 para PM _{2.5} , 11 466.33 para NO _x , 35 137.52 para COV, 6 168.83 para SO ₂ y 180 019.64 para CO. Siendo este último el presente en mayor cantidad.
SEMARNAT (2008)	Inventario Nacional de Emisiones	Las cantidades (en toneladas) de contaminantes para el municipio de Saltillo fueron de 1 545.15 para PM ₁₀ , 961.44 para PM _{2.5} , 27 787.28 para NO _x , 57 974.08 para COV, 371.80 para SO ₂ y 481 007.72 para CO. Siendo este último el presente en mayor cantidad.
Moncada (2018)	Diagnóstico de la calidad del aire por ozono en el campo experimental agrícola Buenavista de Saltillo, Coahuila.	<ul style="list-style-type: none"> - Diagnóstico de la calidad del aire que determina al ozono como el contaminante prioritario para el periodo 2015-2016. - Análisis preliminar de origen de contaminación por ozono, basado en construcción de trayectorias de retroceso de algunos eventos que da evidencia de transporte de masas de aire de Monterrey. - Se concluye que el nivel de ozono alcanza niveles acumulados que pueden estar causando daño a los cultivos experimentales del campo experimental.
SEMA (2017)	Resultados de Monitoreo de la Calidad del Aire	<ul style="list-style-type: none"> - Resultados de las campañas cortas de monitoreo de calidad del aire en 2007, 2009, 2010 y 2011 en varios puntos de Saltillo. - Se encuentra evidencia sin confirmar de niveles por arriba de la norma de 1 hora y promedios de 8 horas para ozono en algunos sitios de la ZMCS.
Flores (2018)	Influencia de los parámetros meteorológicos para el aumento y/o disminución de ozono troposférico en la UAAAN campus Saltillo.	- Análisis de la relación entre la cantidad de ozono en el ambiente y parámetros meteorológicos tales como temperatura, humedad, velocidad y dirección de viento, presión atmosférica y radiación solar para el periodo 2016.
SEMARNAT-SEMA-ESTADO DE COAHUILA (2018)	Programa de Gestión para Mejorar la Calidad del Aire del Estado de Coahuila de Zaragoza 2017-2026	<ul style="list-style-type: none"> - Revisión general del Estado de la Calidad del Aire en varios municipios de Coahuila, con énfasis en Saltillo donde se presenta evidencia de niveles altos ozono. - Inventario de emisiones para todos los municipios del estado de Coahuila.

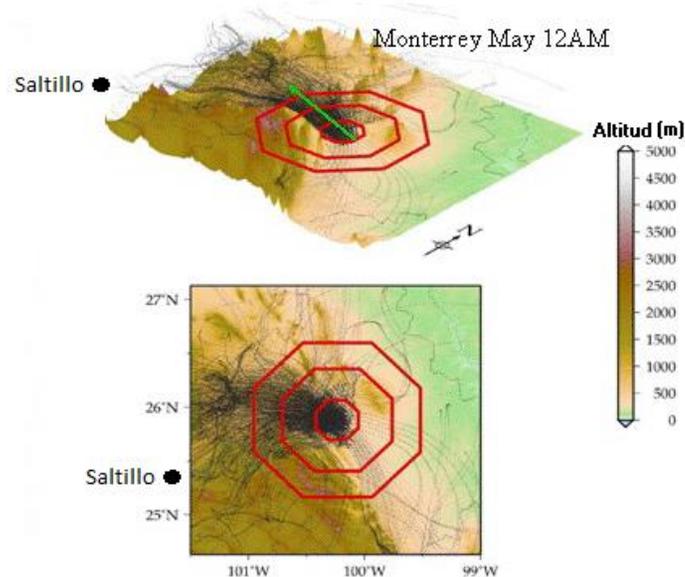


Figura 4. Trayectorias de avance de parcelas de aire con inicio en Monterrey, Nuevo León, a las 12 del día para el mes de mayo. (Fuente: Magaña y Caetano (2007)).

Posteriormente, y ya utilizando datos generados por la estación de monitoreo de la RUOA en Saltillo, Flores (2018) realiza un análisis estadístico sobre la correlación múltiple entre las variables meteorológicas (temperatura ambiente, humedad relativa, presión atmosférica, intensidad de viento, dirección de viento y radiación solar) con el ozono en periodos mensuales, para explicar qué factor podría tener mayor influencia en los niveles de ozono observados.

En general, Flores (2018) encuentra que la temperatura ambiente resulta con el rango de coeficientes de correlación más altos. Según sus resultados, por cada incremento de grado Celsius, el ozono aumenta de uno a cinco partes por billón de ozono, siendo este factor más intenso en los meses más calurosos del año (junio, julio, agosto, septiembre y octubre). La segunda variable con mejores rangos de correlación fue la velocidad media del viento. Flores (2018) reporta que por cada metro por segundo (m/s) de incremento en la intensidad del viento puede ocurrir un decremento de hasta 3.26 ppb de ozono. Conforme disminuía la velocidad media del viento, aumentaba la concentración.

En cuanto a la dirección del viento, Flores (2018) observó que, si el viento viene del norte, el coeficiente de correlación de la concentración de ozono tiene valores positivos (aumento), pasando a valores negativos (disminución) cuando viene del sur. Sin embargo, esta conclusión no pudo ser soportada por sus coeficientes de regresión, dado que la estadística de la dirección del viento es circular y no lineal. Respecto a la influencia de la humedad relativa en los niveles de ozono, el estudio señala que, por cada uno por ciento de aumento en la humedad relativa, la concentración disminuye de 0.18 a -0.52 ppb en ozono en los meses más húmedos. En este caso los coeficientes de correlación varían de negativos a positivos. Finalmente, las variables presión atmosférica y radiación solar no presentan correlación estadísticamente significativa.

El estudio de Flores (2018) representa una primera aproximación sobre la influencia de una serie de variables meteorológicas en el comportamiento del ozono observados al sur de Saltillo. Sin

embargo, adolece de varios problemas, como el hecho de que, dado que la química del ozono en el ciclo diurno es diferente durante el día (producción y acumulación) y la noche (remoción) (Sillman, 2003), el nulo análisis separando estos dos esquemas de las variables meteorológicas lleva a resultados aproximados. Asimismo, el no filtrar los datos de ozono bajo condiciones de lluvia también representa una limitación, toda vez que el O_3 puede ser absorbido en las gotas de lluvia siendo un factor importante de remoción en el periodo diurno. No obstante, aparte de que identifica la temporalidad de la influencia conjunta de la meteorología en la ocurrencia de ozono, da otra evidencia de que cuando las parcelas de aire provienen del norte-noreste ocurren los mayores niveles de ozono, aunque esta conclusión sólo aplica en el extremo inferior de la escala definida como mesoescala, que es la escala meteorológica en la que ocurren fenómenos de un tamaño horizontal de decenas a cientos de km, los fenómenos que se encuentra en esta escala son mayores en tamaño a la microescala y menores en tamaño a la escala sinóptica y global (Seinfeld, 2006).

Simultáneamente al estudio antes discutido, Moncada (2018) presenta un análisis más detallado sobre la temporalidad de la ocurrencia de ozono y su asociación con las variables dirección y velocidad de viento en los niveles de ozono en el sur de Saltillo. La Figura 5 muestra el resultado del comportamiento horario del ozono por temporada y las rosas de viento de contaminantes asociados al ozono.

La Figura 5 muestra que en general el patrón de comportamiento del ozono tiende hacia mayores concentraciones en la tarde, lo que indica que su origen no es local, sino que es el resultado de un transporte advectivo de masas de aire hacia la zona de estudio (Torres-Jardón, R., 2017). A partir del patrón de las concentraciones promedio de ozono, se aprecia que la temporada seca fría tiene los valores promedio más altos entre las 14:00 y las 17:00, horas con una mediana en torno a las 50 ppb y un percentil 90 máximo de aproximadamente 65 ppb a las 16:00 horas. En la temporada seca caliente, las medianas más altas se presentaron entre las 14:00 y las 18:00 horas en un rango entre 60 y 63 ppb, con el percentil 90 máximo a las 18:00 horas con casi 75 ppb. En tanto que, en la temporada de lluvia también hay una rampa de crecimiento notoria entre las 14:00 y las 18:00 horas entre 59 y 63 ppb, y el percentil 90 máximo es de casi 80 ppb a las 17:00 horas. Es claro que entre las 16:00 y las 18:00 horas se tienen las mayores concentraciones de ozono en el día en la zona de localización de la estación de la RUOA.

Por otro lado, las rosas de viento de contaminantes de ozono en el periodo vespertino muestran que el viento dominante proviene del sector NNE. Durante la temporada de secas frías domina la llegada de masas de aire con niveles de ozono entre 40 y 60 ppb, con una contribución de un 5% en el rango 60 a 80 ppb, y sólo una fracción pequeña con concentraciones por arriba de las 80 ppb. En la temporada secas caliente domina la llegada de concentraciones de O_3 entre 60 y 80 ppb, pero el porcentaje de llegada de masas de aire con niveles por arriba de 80 ppb es muy notorio, rondando el 10%. Finalmente, la temporada de lluvias se comporta en forma similar a la de secas, pero con porcentajes de frecuencia más bajos (Moncada, 2018). Este análisis confirma que hay un transporte a mediana escala que acarrea masas de aire ricas en ozono a Saltillo provenientes del sector NNE.

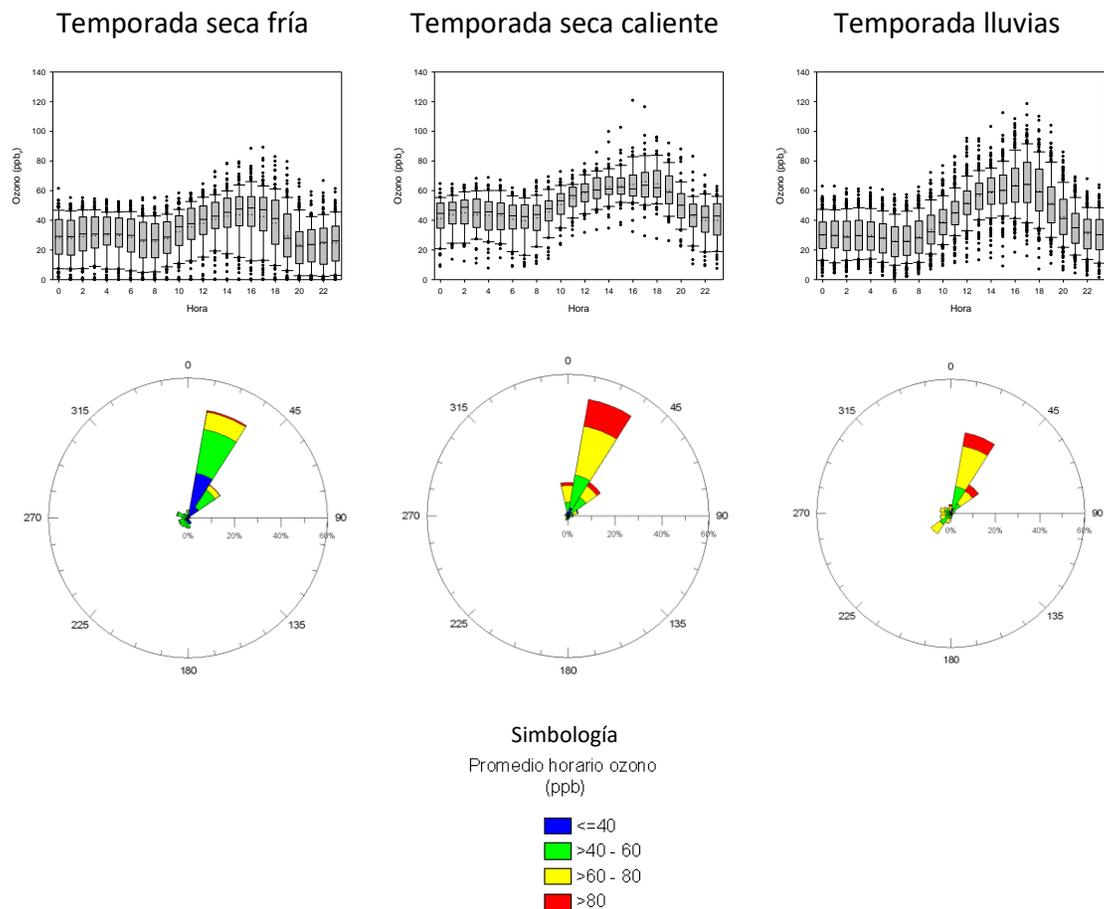


Figura 5. Gráficas de caja y bigotes del patrón de 24 horas de concentraciones promedio horario de ozono registradas en la estación Saltillo de la RUOA, y rosas de vientos de contaminantes para ozono promedio horario para el periodo 13:00 a 18:00 horas para cada una de las temporadas del año 2016. (Fuente: Moncada, 2018).

Moncada (2018) hace una selección de algunos días con concentraciones de ozono notoriamente por arriba de la respectiva norma de calidad del aire. Para los eventos seleccionados, realiza la construcción de las trayectorias de retroceso hipotéticas de las masas de aire que pasaron por el sitio de muestreo a la fecha y hora de la observación del máximo de ozono. La Figura 6 presenta una recopilación de cuatro de los eventos analizados con retrotrayectorias por Moncada (2018).

El estudio de Moncada (2018) concluye que las masas de aire que pasan por el sur de Saltillo a los niveles de 50 m y 100 m sobre la superficie, provienen de la parte Noreste del municipio de Saltillo, Coah., teniendo origen en el estado de Tamaulipas, pasando por Monterrey, N. L., llegando finalmente a Saltillo, Coah., por la tarde. Por otro lado, las parcelas de aire de mayor altitud (500 m) tienen un origen variable. En los casos de las trayectorias de bajo nivel se aprecia que estas trayectorias siguen el paso de montaña de la Curvatura de Monterrey, como previamente se mencionó, para pasar a la cuenca atmosférica vecina de Saltillo.

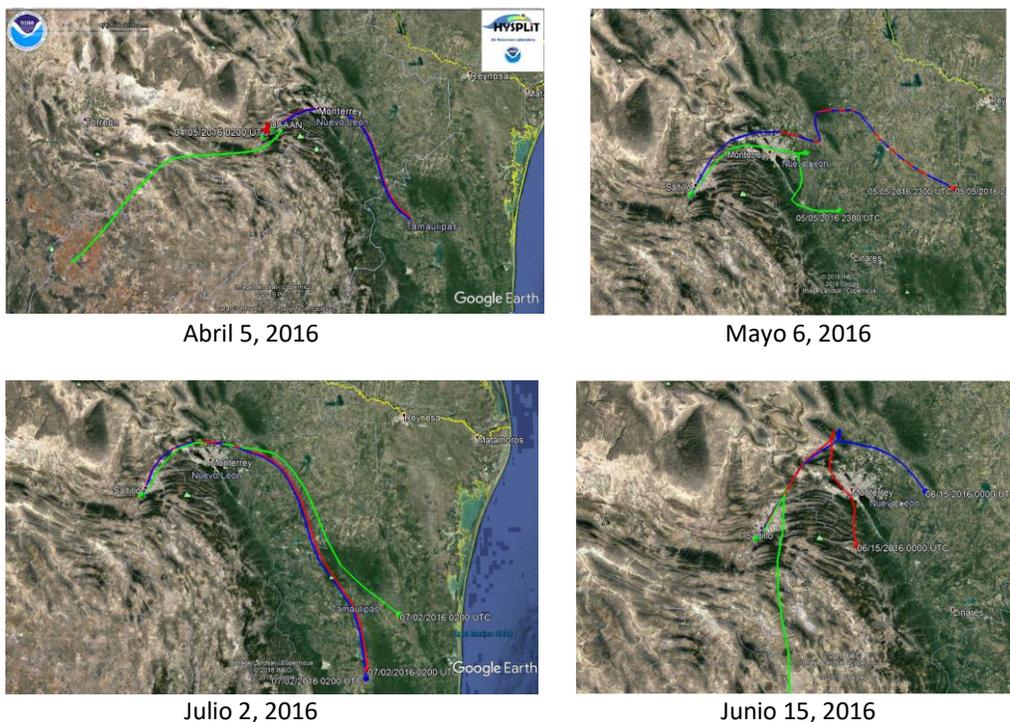


Figura 6. Retro trayectorias de 24 horas de parcelas de aire simuladas con el modelo HYSPLIT con arribo a la estación de monitoreo Saltillo a la hora del registro del máximo de ozono para las fechas indicadas. La línea verde representa el nivel de altura de paso por el sitio de medición a 500 m, la azul al nivel de 100 m y la roja al nivel de 50 m. Todos los niveles con respecto a la superficie. (Fuente: Moncada, 2018).

El trabajo de Moncada (2008) proporciona más evidencia sobre la posibilidad de que el ozono registrado en Saltillo pueda provenir de la zona metropolitana de Monterrey. No obstante, esta investigación sólo intentó explicar eventos notoriamente significantes, sin profundizar en la posibilidad de que el ozono medido fuera de origen local y no regional.

Afortunadamente, desde 2015 existe la disponibilidad de datos del monitoreo a través de la red de Internet de los contaminantes criterio para Saltillo, incluyendo ozono. En ese año, el Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), en convenio con la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (UAAAN), establecieron una estación de monitoreo de la RUOA al sur de la ciudad de Saltillo. Adicionalmente, a mediados de 2016, la SEMA de Coahuila instaló una estación de monitoreo automática en el edificio de Finanzas del gobierno del estado en la zona centro de la ciudad. Los datos de estas estaciones están disponibles al público a través de las direcciones: <https://www.ruoa.unam.mx/index.php?page=estaciones&st=sillo&id=10> en el caso de la estación de la RUOA UNAM, y <https://sinaica.inecc.gob.mx/data.php> Red Saltillo, estación Finanzas, mismos sitios de donde fueron obtenidos para la realización de este estudio.

1.4 Justificación del estudio

Uno de los objetivos del monitoreo de la calidad del aire es conocer el comportamiento de los contaminantes criterio en la zona de estudio para determinar cuál o cuáles son las especies que podrían representar un problema de salud ambiental. Otro objetivo es generar información que resulte útil en el diagnóstico del origen de la contaminación (local, regional o ambas), y que permita establecer estrategias de control apropiadas. El contar con información sobre el origen de la problemática del ozono en Saltillo permitirá una mejor y más adecuada toma de decisiones con información específica sobre la problemática y consecuentemente, tener una mejoría en la calidad del aire de esta región.

En la ZMCS habitan poco menos de 1 millón de personas. La flota vehicular supera las 150,000 unidades, además de que se ubican diversas industrias dedicadas a: la fundición, el transporte, artículos para el hogar, de la rama textil, agrícola, materiales para construcción, alimenticia, vitivinícola, embotellado de refrescos, partes de automóviles, prendas de vestir, productos de madera, químicos, producción de hules y plásticos, fabricación, ensamble y reparación de maquinaria y artículos eléctricos y electrónicos. La SEMA del Estado de Coahuila ubica al parque vehicular local y foráneo como la principal fuente de contaminación local, seguido por la actividad industrial y el desarrollo de la zona urbana. Sin embargo, la magnitud del inventario de emisiones no parece justificar la posibilidad de generar los niveles de ozono observados en esta conurbación.

Este trabajo busca proveer información objetiva basada en conceptos científicos sobre el origen del deterioro de la calidad del aire en la ZMCS para que las autoridades responsables en medio ambiente desarrollen mejores programas de prevención y control de la contaminación del aire en la región de Saltillo, Coahuila.

1.5 Hipótesis

Existe transporte de masas de aire parcialmente ricas en ozono a nivel mesoescala provenientes de la zona metropolitana de Monterrey, Nuevo León hacia Saltillo, Coahuila, que pueden estar sumándose al ozono generado localmente en Saltillo, produciendo un incremento importante en la concentración de este contaminante en esta región.

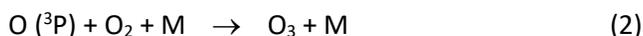
2. Antecedentes teóricos

2.1 Formación de ozono en la tropósfera baja¹

El ozono en la tropósfera se forma a partir de la foto-disociación del dióxido de nitrógeno (NO₂) (280 - 430nm):



El átomo de oxígeno reacciona rápidamente con una molécula de oxígeno en presencia de un tercer cuerpo que puede ser N₂ para formar el ozono (Flecha roja, Figura 7):



Entonces, el óxido de nitrógeno producido en la reacción (1) reacciona rápidamente con el ozono para “titularlo” y así regenerar al NO₂ (Flecha negra, Figura 7):



En ausencia de COV se establece un ciclo entre las especies NO, NO₂, y O₃ y luz, como se aprecia en la Figura 7:

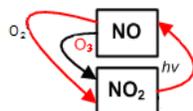


Figura 7. Ciclo de diurno de ozono en ausencia de COV. Adaptado de: Chameides, *et al.*, 2000

En este ciclo, el NO₂ se destruye de acuerdo a la reacción (1) y se forma O₃ de acuerdo a la reacción (2), el cual se “titula” con el NO para regenerar al NO₂ 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 J₂ es la tasa de fotólisis de NO₂, y k₁ es el coeficiente de velocidad para la reacción de O₃ con NO. Durante el día NO, NO₂ y O₃ 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 O₃ y el NO (Seinfeld y Pandis, 2006).

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 hidroperóxi (HO₂) y otros radicales orgánicos peróxi (RO₂). Estos

¹La información sobre la química de formación y destrucción de ozono fue revisada de Seinfeld y Pandis (2006).

radicales oxidan el NO para producir NO₂ en una ruta alterna más rápida que por la oxidación del ozono, haciendo que éste se acumule.

La oxidación de los COV (y el CO) en la troposfera ocurre por acción 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 O₃ se fotoliza para producir un átomo de oxígeno excitado el cual reacciona con una molécula de agua para producir dos radicales OH:

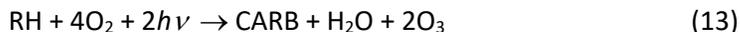


Otras fuentes de radicales incluyen la fotólisis de compuestos carbonílicos y algunas pequeñas contribuciones de la fotólisis del ácido nitroso (HONO), así como otros radicales precursores. El HONO es fácilmente fotolizado desde el amanecer hasta el atardecer.

En la tropósfera urbana los radicales OH reaccionan entonces con el CO y otros compuestos orgánicos (RH) para producir radicales peróxi (HO₂ o RO₂):



La reacción neta es la suma de las reacciones de la oxidación de los RH (7) a (12) y la de fotólisis del NO₂ (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_x ya que se están reciclando, se acumula ozono y además se regenera el radical OH.

De hecho, las constantes de reacción de HO₂ y RO₂ con NO para producir NO₂ son cerca de 100 veces más rápidas que la constante de velocidad del NO con O₃. Por ello, aunque las concentraciones de HO₂ y RO₂ son ~1000 veces más bajas que las del O₃, estas reacciones son la base para explicar la producción de O₃ 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 NO₂ (Seinfeld, 2006; Finlayson-Pitts and Pitts, 1999).



Estos radicales HO₂ se vuelven fuente de OH frescos por medio de las conversiones de NO a NO₂ 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 NO₂. 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_x 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_x y los NO_x actúan como catalizadores. La terminación de este conjunto de reacciones ocurre con la reacción del radical OH con el NO₂, para formar ácido nítrico o cuando el radical HO₂ se combina para formar el peróxido de hidrógeno H₂O₂. Las reacciones de terminación incluyen:



Y la formación reversible de peroxiacetilnitrato (PAN):



R en las reacciones anteriores representa un átomo de hidrógeno o un fragmento de una cadena conteniendo carbono. Cabe señalar que el PAN se descompone térmicamente en sus precursores, es decir, el radical peroxiacetil y el NO₂. De esta forma, el PAN puede servir como una reserva nocturna de NO_x y funciona como el transporte de NO_x 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 NO₂ para generar el radical nitrato (NO₃⁻). 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:



La capa de fondo de la atmósfera que siente la influencia de la superficie de la tierra, es conocida como Capa Límite Atmosférica (Atmospheric Boundary Layer – ABL). La superficie de la tierra tiene los efectos de ralentizar el viento debido al arrastre superficial, variar la temperatura, humedad y la concentración de los contaminantes, por lo cual tiene variación en tiempo y extensión (Stull, 2017). Durante el día, la variación se da al calentarse el aire y durante la noche, al enfriarse, esto debido a que en la Capa Límite Atmosférica existen procesos que afectan su comportamiento, tales como turbulencia térmica y mecánica, así como transporte advectivo (Jacobson, 2005).

De acuerdo con Jacobson (2005), la turbulencia es el efecto que tienen remolinos de diferentes tamaños en el movimiento de masas de aire en la atmósfera y se da gracias a la mezcla de energía y otros factores en la horizontal y en la vertical. Cuando la turbulencia es generada por el mismo viento, se refiere a turbulencia mecánica. Por otro lado, si se genera por corrientes de aire calientes por la transferencia de calor entre la superficie de la tierra y el aire, comúnmente durante el día, se origina la turbulencia térmica. La Figura 9 muestra las variaciones de temperatura durante el día y la noche en la capa límite bajo un sistema de alta presión.

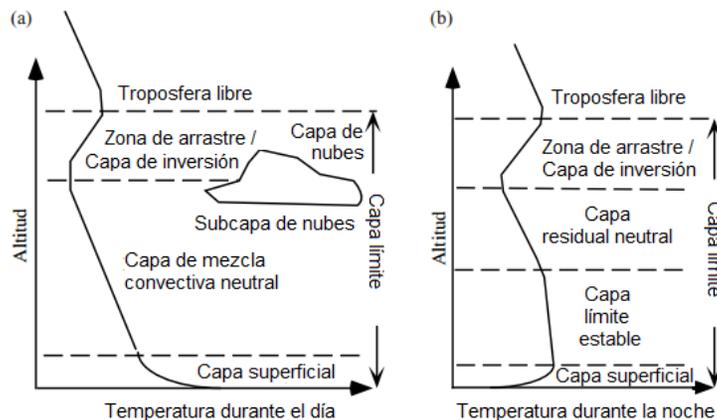


Figura 9. Variación de temperatura con la altura bajo un sistema de alta presión: (a) variación durante el día y (b) variación durante la noche. Adaptado de Jacobson (2005).

En la Figura 9, se puede apreciar la capa superficial, que es una región de viento fuerte que comprende el 10% de la parte más baja de la capa límite, por lo que va de 50 a 300 m de altura (Stull, 2017). Durante el día, partiendo de esta capa la temperatura va disminuyendo con la altura, hasta llegar a la capa de mezcla, donde disminuye con menor velocidad.

Durante días soleados, con vientos de baja intensidad y un sistema de baja presión, la tierra absorbe calor rápidamente y los transfiere a la capa de aire sobre la superficie, lo que forma masas de aire flotantes menos densas que el aire circundante (Stull, 2017). Cuando la temperatura disminuye mientras las parcelas de aire incrementan su altura, las masas de aire aceleran su velocidad y turbulencia al llegar a la capa de mezcla, formando condiciones atmosféricas inestables (Jacobson, 2005).

Cuando hay días con viento y con nubosidad que impide el calentamiento de la superficie terrestre, la variación de la temperatura con la altura suele ser menor y no es lo suficientemente fuerte para crear condiciones de convección sin restricciones, pero tampoco impide que exista un poco de convección en la capa de mezcla. Tales condiciones generan condiciones atmosféricas neutras, existiendo una mezcla en la vertical, pero no provoca aceleración de las mismas hacia ninguna dirección (Jacobson, 2005).

Finalmente, cuando se tiene un sistema de alta presión, suele originarse una inversión térmica. La capa de inversión se refiere a aquella altura durante la cual, mientras se va avanzando en la vertical, la temperatura es creciente, opuesto a las condiciones normales del aire en la tropósfera (Randel, W.J., 2010). Debido al poco movimiento de masas de aire, se originan condiciones atmosféricas estables (Stull, 2017). Las masas de aire bajo este tipo de condiciones, no pueden generar fácilmente parcelas flotantes, esto es debido a que la densidad entre la parcela y el aire circundante es prácticamente igual, por lo que el intercambio de masa entre la capa de inversión y la capa de mezcla ocurre mínimamente (Jacobson, 2005).

Durante la noche, la superficie de la tierra se enfría, provocando que la temperatura aumente con la altura, provocando el enfriamiento del fondo de la capa de mezcla, por lo que esta capa se estabiliza en la base. Sobre esta capa, se encuentra la porción de capa de mezcla que permanece neutral durante la noche, conocida como capa residual. Al no existir turbulencia térmica durante la noche, la capa de mezcla residual no genera cambios significativos en la vertical. Durante la noche, la capa límite nocturna aumenta, erosionando la base de la capa residual. Sin embargo, esto no afecta al límite superior de esta misma capa (Jacobson, 2005; Stull, 2017).

Por otro lado, los sistemas de presión son aquellos en donde la atmósfera llega a alcanzar un máximo o un mínimo, asociando las variaciones de la presión con la temperatura, la densidad y la composición atmosférica (SEDEMA, s.a.).

Un sistema de alta presión, se refiere a aquella región de la atmósfera donde la presión alcanza un máximo y suele representarse en el mapa con una "H". En este tipo de sistema, el viento superficial se aleja del centro de la alta presión, girando a favor de las manecillas del reloj en el hemisferio norte, en un movimiento conocido como divergencia. Como compensación a este movimiento, el viento en la parte superior del sistema, se mueve hacia el centro del área de alta presión en superficie, pero este movimiento en altura gira en sentido contrario de las manecillas del reloj, comúnmente conocido como convergencia. Esto provoca acumulación de contaminantes bajo la capa límite (SEDEMA, s.a.).

Por otro lado, donde el valor es mínimo, se conoce como sistema de baja presión y se representa con una "L". Contrario al sistema de alta presión, un sistema de este tipo el aire converge hacia el centro en superficie, provocando corrientes ascendentes que divergen en altura y provocan la dispersión de las parcelas de aire, como compensación a la convergencia superficial (SEDEMA, s.a.).

2.3 Transporte advectivo de ozono

El transporte por advección o transporte advectivo es el transporte de los contaminantes que se da a una misma velocidad y dirección del viento (Honrath, 1995). Mientras los contaminantes son transportados en la atmósfera (por difusión o advección), pueden experimentar reacciones químicas que los llevan a formar nuevos contaminantes secundarios (Zuk *et al.*, 2006). Así, las emisiones de NO_x y COV reaccionan inicialmente en las masas de aire donde son emitidos, pero el ozono máximo ocurre en la localidad que recibe dichas masas de aire.

A escalas urbanas, el transporte advectivo de las parcelas de aire llevan a que el máximo de O₃ ocurra tres o cuatro horas después de la emisión de los precursores (Torres-Jardón, R., 2017). La distancia a la cual se presenta este máximo depende del patrón local del viento y está, 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 limitadas de capas de mezcla tenderán a causar altas concentraciones cerca de la fuente de emisión de los precursores más importantes.

A escala regional, el transporte de ozono y el incremento o sostenimiento de las reacciones que lo forman en ambientes rurales es dependiente de la química atmosférica asociada: en ambientes urbanos, el ozono se forma a partir de sus precursores (los NO_x y los COVs), como anteriormente se mencionó. Sin embargo, cuando las parcelas de aire dejan los límites de la zona urbana, ya no hay contribuciones “frescas” de NO_x, mientras que, si la región por donde son transportadas las parcelas es una zona con vegetación, pueden seguir recibiendo contribuciones de emisiones de COVs de origen biogénico (Monks *et al.*, 2015).

Si bien en la zona urbana las emisiones de NO titulan el ozono, evitando su acumulación, en las zonas rurales esta reacción se minimiza por no haber más contribuciones del óxido de nitrógeno. Sin embargo, el NO₂ remanente acarreado por estas parcelas pueden seguir participando en la formación de más ozono al existir un mayor nivel de COVs “frescos”, de tal forma que hay una acumulación de ozono cada vez mayor producido por las reacciones (1), (2) y (10). De hecho, la vida media del NO₂ es del orden de horas a 1 día, debido a que puede estarse reciclando dentro de las parcelas de aire antes de ser removido por su conversión a HNO₃ o a nitrato para formar un aerosol (Monks *et al.*, 2015). El tiempo de vida del ozono es del orden de horas en zonas urbanas, donde las concentraciones de sus precursores son altas, mientras que en la tropósfera libre es del orden de varias semanas, dependiendo de la latitud y la temporada del año. Por lo que, puede ser transportado a una mesoescala y hasta una escala sinóptica, siempre y cuando las condiciones meteorológicas que favorecen la dispersión de la pluma urbana no sean intensas (Monks *et al.*, 2015).

2.4 Dinámica del ciclo del ozono troposférico

Se ha documentado que el ciclo diario del ozono registrado en un sitio urbano fijo consiste de cuatro fases (Fujita *et al.*, 2002):

- 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 10 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 NO_x y la producción, acumulación y remoción de O_3 .

En el primer periodo (5:30 a 10:30 horas) denominado “acarreo o arrastre de precursores”, las concentraciones de precursores como NO_x , CO y COVs pueden llegar a acumularse por efecto de las emisiones de la actividad nocturna, disminuyendo relativamente poco hasta el amanecer, a tal punto que el nuevo ciclo de formación de ozono inicia con concentraciones de NO y COVs altas debido a la suma de los remanentes nocturnos más las emisiones “frescas” del amanecer, debido a que en este lapso se ubica la hora pico en la ZMCS, por los que existe una mayor afluencia de vehículos y emisiones industriales.

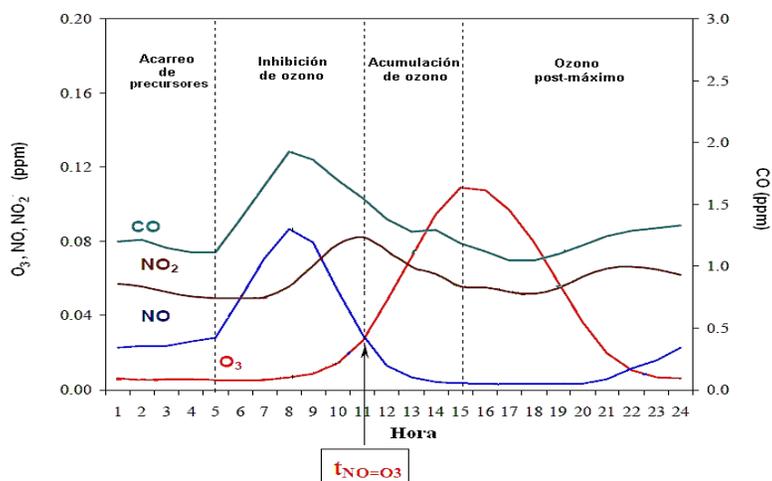


Figura 10. Variaciones diurnas típicas de O_3 , NO, NO_2 y CO y las diferentes etapas en la ocurrencia de ozono registrado en una zona urbana receptora de smog fotoquímico. Fuente: (Dehesa, 2010).

El segundo periodo, llamado “inhibición de ozono”, se extiende entre poco antes del amanecer y casi a media mañana, y es dominado ampliamente por la concentración de NO y de la proporción inicial de NO_2 en los NO_x . En este periodo, las concentraciones de NO_x , CO y COVs 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 en diversas actividades fijas. Además, la capa de inversión térmica está muy estable y tiene un mínimo en su altura, lo que favorece la acumulación de las concentraciones de los contaminantes primarios por debajo de ella.

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), por lo 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 OH. Conforme avanza la mañana, se establece una competencia entre la inhibición de O₃ por la titulación del NO y la oxidación de NO por los radicales orgánicos (reacciones 10 y 12) para producir NO₂. A mayor NO₂, 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 O₃ ($t_{NO} = t_{O_3}$; Ver Figura 10), cuando el dominio de la producción de O₃ vía la conversión de NO a NO₂ por radicales peroxi es claro. Puede coincidir este cruce con el máximo de NO₂.

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 por arrastre a la superficie y mezclado de éste O₃ con los contaminantes “frescos” del nuevo día presentes en las capas bajas (Fujita *et al.*, 2002). El mezclado del ozono viejo con el ozono generado en el nuevo día puede llevar a un aumento significativo en los niveles de este contaminante (Velasco *et al.*, 2008). No obstante, las mediciones típicas de O₃ y NO_x no permiten una fácil identificación de la proporción de las contribuciones por producción fotoquímica y por arrastre de O₃ 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), la radiación solar aumenta significativamente y los procesos fotoquímicos que llevan a la producción de O₃ dominan. El NO es rápidamente consumido para formar el NO₂, que a su vez también empieza a declinar. Esto debido tanto a la conversión de NO₂ en otras especies, como PAN y HNO₃, y también por 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, cuando la producción de ozono tiende a disminuir por un periodo relativamente corto.

En el cuarto periodo, definido como “ozono-postmáximo”, la radiación solar es cada vez menor, la producción fotoquímica prácticamente cesa y eventualmente, ya no es posible sostener los altos niveles de ozono. Además, otros mecanismos de remoción química o física, tal como la titulación de ozono por NO_x, 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 a la advección de parcelas de aire envejecidas fotoquímicamente que contienen ozono “viejo” que fue producido y acumulado durante el día en regiones viento arriba. 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 de alrededor de 25 a 40 ppb (Reid, N. *et al.*, 2008). Este efecto es más notable poco antes del amanecer, cuando las emisiones matutinas de NO_x empiezan a ser intensas.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Determinar el origen de las masas de aire que favorecen la ocurrencia de eventos de concentraciones importantes de contaminación por ozono en Saltillo, Coahuila.

3.2 Objetivos particulares

- Identificar las condiciones meteorológicas generales en el año asociadas a la ocurrencia de eventos con concentraciones altas de ozono.
- Determinar, mediante la construcción de trayectorias de transporte de masas de aire y la estadística de la frecuencia de ocurrencia asociada a los sectores de paso de estas trayectorias en dirección a Saltillo, si hay correspondencia con alguna ruta proveniente de la Zona Metropolitana de Monterrey y la ocurrencia de estos eventos.
- Evaluar si el cociente O_3/CO puede ser utilizado para la verificación de condiciones de transporte a mediana y larga escala de ozono.

4. Metodología

4.1 Métodos experimentales

4.1.1 Descripción de las estaciones de monitoreo de ozono y meteorología

La estación de monitoreo “Finanzas” es automática y se localiza a 25.42°N; 101°O, en el Edificio de Finanzas de Saltillo del centro urbano de esta ciudad, mientras que la estación de la RUOA del CCA se localiza a 25.35°N; 101.03°O en la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro en una zona periurbana al sur de Saltillo (Figura 11).

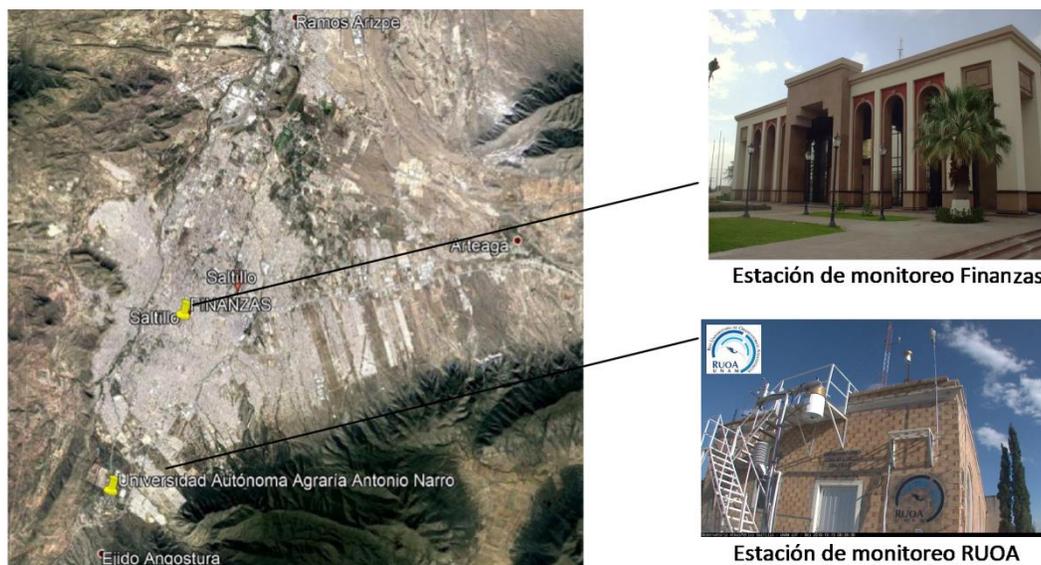


Figura 11. Localización de las estaciones de monitoreo Finanzas y RUOA en Saltillo, Coahuila. (Fuente: Elaboración personal).

El Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México en colaboración con la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro en Saltillo, Coahuila, operan una estación de monitoreo de calidad del aire desde julio de 2015. En esta estación se miden de manera continua contaminantes como O_3 , NO_x , CO, SO_2 , PM_{10} y $PM_{2.5}$ y variables meteorológicas superficiales de velocidad de viento, temperatura ambiente, presión atmosférica, humedad relativa y precipitación. La estación se ubica en la zona periurbana del sur de Saltillo.

Por otro lado, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, por medio del Sistema Nacional de Información de Calidad del Aire, recaba, transmite y publica la información generada en estaciones de monitoreo localizadas en diversas entidades federativas. La estación “Finanzas” se localiza en la zona centro de Saltillo, en el Edificio de Finanza, donde se miden contaminantes criterio y parámetros meteorológicos.

Los equipos y métodos de medición utilizados para los gases ozono y monóxido de carbono, disponibles en la UAAAN y en la estación Finanzas, así como de medición de variables meteorológicas por parte de la estación RUOA se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Métodos de monitoreo de contaminación y meteorología en las estaciones RUOA CCA y Finanzas.

Parámetro	Método	Equipo/Referencia
Gases		
O ₃	Fotometría de absorción en UV (límite de detección 0.03 ppb)	Thermo Fischer Scientific 49i Ozone Analyzer (RUOA) T400 UV Absorption O ₃ Analyzer API-Teledyne (Finanzas)
CO	Infrarrojo no-dispersivo (límite de detección 0.04 ppm)	Thermo Fischer Scientific 48i CO Analyzer (RUOA) T300 Gas Filter Correlation CO Analyzer API-Teledyne (Finanzas)
Parámetros meteorológicos (RUOA)		
Presión atmosférica	Medición de la diferencia de potencial existente entre las placas de un capacitor (silicón) y la carga eléctrica almacenada (resolución: 0.1 hPa).	Lufft Model WS600-UMB
Dirección de viento	Anemómetro ultrasónico con tres transductores en plano horizontal (exactitud: <3°)	Lufft Model WS600-UMB
Intensidad de viento	Anemómetro ultrasónico (límite mínimo de activación: 0.3 m/s)	Lufft Model WS600-UMB
Temperatura	Medición de la resistencia al cambio de temperatura de un metal por un termistor (resolución: 1°C).	Lufft Model WS600-UMB
Humedad relativa	Medición de la diferencia en la capacidad conductiva de un sensor de película de polímero a cambios de humedad (sensibilidad ± 3%).	Lufft Model WS600-UMB
Precipitación	Radar dopler (límite de respuesta: 0.002 mm)	Lufft Model WS600-UMB

Fuente: Comunicación personal, Dr. Ricardo Torres.

Los datos de monitoreo fueron obtenidos de las estaciones vía remota para su validación y posterior análisis. Para este proyecto, se trabajó con datos del año 2016 y 2017 en promedios horarios y de 5 minutos.

4.2 Análisis de datos

4.2.1 Rosas de vientos de contaminantes, “Conditional probability function (CPF)” y “Source direction probability (SDP)”

Una forma preliminar para identificar el posible origen de las emisiones de un contaminante es conocer la distribución estadística de la dirección y rapidez del viento, donde la rapidez es la magnitud del viento y la dirección es la orientación de donde viene el viento. Esta distribución es representada por medio de una rosa de los vientos. Consiste en utilizar barras o extensiones que van desde el centro de un círculo hacia un punto determinado, donde la orientación de la barra indica dirección del viento, la longitud de cada extensión indica el porcentaje de tiempo en el que el viento provino de esa dirección (Ahrens, 2009). En las representaciones de rosa de vientos

también se observa la velocidad del viento, en unidades de millas por hora o metros por segundo, y se reporta la frecuencia de las “calmas”, que son periodos con velocidad cercana a cero. La EPA recomienda el rango de 0-0.5 m/s como representativo de calmas (US EPA, 2000).

Por otro lado, la interpretación preliminar de la rosa de vientos en función a las concentraciones asociadas a las mediciones de las variables meteorológicas, se realiza mediante “rosas de vientos de contaminantes”. Mientras que una rosa simple de vientos presenta la frecuencia de distribución conjunta de la intensidad de viento con la dirección de proveniencia de los vientos, una rosa de vientos de contaminantes indica el análisis de la frecuencia de rangos de concentraciones previamente seleccionados y de la respectiva dirección del viento (Munn, 1969). Este tipo de esquema gráfico permite apreciar la importancia de una dirección de proveniencia del viento en el transporte de cierto contaminante. Por ejemplo, una concentración “pico” asociada a una dirección de viento poco frecuente tendrá posiblemente menor importancia que una concentración moderada asociada a una dirección de viento dominante con un valor de frecuencia de ocurrencia elevado.

Un procedimiento alternativo para identificar el sector de proveniencia de los contaminantes transportados por el viento es el método “Conditional probability function (CPF)” (Función de Probabilidad Condicional). Esta es una herramienta que permite aproximar la probable contribución de las fuentes de contaminantes con relación a las características del viento observadas en un sitio de medición (Bae *et al.*, 2011). El método CPF puede expresarse como:

$$CPF_i = \frac{m_i}{n_i} \quad (23)$$

Donde m_i es el número de excedencias a un valor de referencia en la concentración de ozono en un periodo dado del sector “i” y n_i el número total de datos horarios que provienen del mismo sector. Normalmente, se excluyen datos asociados a condiciones de vientos en calma debido a que en esta condición el registro de viento presenta condiciones isotrópicas (tiene propiedades que son idénticas en todas direcciones) o bien, no hay transporte significativo, por lo que se considera que las fuentes son locales. El método CPF es una extensión del análisis de rosas de viento de contaminantes. La diferencia es que, mientras que en la rosa de vientos de contaminantes cada “pétalo” señala las frecuencias en las que un rango de concentración preestablecido ocurre, el CPF únicamente considera un solo criterio, de tal manera que resulta sólo un polígono de la interpolación de las diferentes frecuencias asociadas a cada dirección de viento en las que se rebasa tal criterio. Fleming *et al.* (2012) presentan una relación de estudios que han utilizado exitosamente el método CPF para identificar fuentes potenciales de emisiones.

Sin embargo, el CPF no distingue direccionalmente las posibles contribuciones de fuentes cercanas de las contribuciones a lejanas cuando existe una mezcla de distintas fuentes a lo largo del transporte hacia el sitio receptor del impacto. Adicional a esto, Fleming *et al.* (2012) destacan la limitación tanto del método de rosas de viento y del método CPF, asociada a la dificultad de asegurar que la dirección de viento en un punto sea consistente con el flujo sinóptico. La naturaleza sinóptica y turbulenta del flujo del viento lleva a la ocurrencia de cambios en el perfil de la dirección del viento sobre una región, lo cual no se refleja en las mediciones locales o puntuales de dirección de viento.

Existen diferentes métodos para el análisis de fuentes que contribuyen al transporte de masas de aire y contaminantes en distintas escalas. Ejemplos de estos procedimientos son: “Potential Source Contribution Function (PSCF)”, “Residence Time Analysis (RTA)”, “Residence Time Weighted Concentrations (RTWC)” y “Simplified Quantitative Transport Bias Analysis (SQTBA)” (Fleeming *et al.*, 2012). En general, estos métodos están basados en la combinación entre la cuantificación del paso (o llegada) de trayectorias de masas de aire a una posición receptora y un criterio de ponderación que puede ser la concentración estimada del contaminante en cuestión en esa posición o una celda de la malla propuesta, y/o el tiempo de residencia del paso de esa parcela de aire dentro de una celda preestablecida, o incluso, una combinación de ambas.

La dificultad de aplicación de los métodos basados en la concentración del contaminante dentro de una celda es que se debe contar con un estimado de la misma, o bien se debe asumir un gradiente con respecto a la distancia (o tiempo) entre la concentración al inicio de la trayectoria y al final. El resultado por lo general es una malla de celdas en la que cada celda muestra la frecuencia (o probabilidad) con la que cierto nivel de concentración se presentó en ella al paso de todo el conjunto de trayectorias analizado.

Bae *et al.* (2011) presentan una alternativa intermedia entre el CPF y los modelos más avanzados arriba mencionados que definen como “Source Direction Probability (SDP)” (probabilidad de la dirección de la fuente) para determinar los períodos en los que las fuentes de rango largo (masas de aire transportando contaminantes a más de 100 km) o medio (masas de aire transportando contaminantes de entre 50 y 100 km) (U.N., 1997) impactan los sitios de muestreo por un tiempo prolongado. Este método analiza las retro-trayectorias para condiciones específicas de contaminantes con la finalidad de determinar las regiones fuente viento arriba.

El método SDP está basado en la obtención de retrotrayectorias para identificar cuando fuentes ubicadas en un rango medio pudieron tener la posibilidad de impactar en sitios de monitoreo de interés, y puede ser utilizado como complemento a los resultados de una rosa de vientos de contaminantes o de la aplicación del método CPF. Los valores del SDP son calculados utilizando las posibles contribuciones de las fuentes tipo área y las retrotrayectorias generadas por modelos como el HYSPLIT. El SDP se puede definir como:

$$SDP_{(x,y)} = \frac{BT_{(x,y)}}{TBT_{(x,y)}} \times 100\% \quad (24)$$

Donde $TBT_{(x,y)}$ es el número total de trayectorias obtenidas con HYSPLIT que terminan en la celda (x,y) y $BT_{(x,y)}$ es el número de trayectorias que pasan por la misma celda y que están asociadas con las muestras que exceden el criterio de análisis CPF (Bae *et al.*, 2011).

Para el presente trabajo, $BT_{(x,y)}$ es tomado como el número de trayectorias que cruzaron la celda de la malla establecida y $TBT_{(x,y)}$ se considera el número total de trayectorias que terminaron en la posición de los sitios de monitoreo Finanzas y RUOA. Una aproximación un tanto similar fue realizada por Liu *et al.*, (2013) para una aplicación del método PSCF en China.

Con esta aproximación, se obtiene un $SDP_{(modificado)}$ para cada celda y cuyo valor puede interpretarse como la frecuencia (o probabilidad) que una parcela de aire conteniendo niveles altos de ozono y/o un conjunto de especies en actividad química de producción de ozono tuvo

para arribar y cruzar dicha celda en su transporte atmosférico a la estación de monitoreo de referencia. Dado que se hizo un primer filtrado de las trayectorias en función al exceso al valor de referencia de concentración de ozono de 95 ppb, no es necesario hacer el SDP original para cada celda.

En general, los estudios que han utilizado alguna de las técnicas antes discutidas presentan sus resultados en forma gráfica, utilizando una malla de celdas preestablecidas para facilitar la interpretación de los resultados, asignando colores a los diferentes rangos de probabilidad sobrepuestos en mapas con o sin las trayectorias sobrepuestas. Para esta tesis se utiliza este formato de presentación de resultados, utilizando una malla de celdas de dimensiones 10 km × 10 km arbitrariamente seleccionada en función a los resultados preliminares.

4.2.2 HYSPLIT

El modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) es una herramienta del Air Resources Laboratory de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) que permite el cálculo de trayectorias hacia delante y retrotrayectorias de parcelas de aire, así como el transporte, dispersión, transformación química y simulaciones de deposición. Dentro de la comunidad científica, es uno de los modelos de transporte de parcelas de aire más utilizados y se puede acceder a él en línea en la página de la NOAA Air Resources Laboratory (NOAA, 2018).

El modelo HYSPLIT utiliza un enfoque lagrangiano, donde el marco de referencia sigue el movimiento del fluido para calcular la advección, la difusión y las trayectorias que las parcelas de aire siguieron desde su ubicación inicial. El modelo lagrangiano integra la posición de la parcela de aire mientras esta se transporta en campos meteorológicos de 3 dimensiones generados a partir de datos generados por modelos numéricos.

En la interpretación de eventos, HYSPLIT puede ser una herramienta útil para la estimación de trayectorias que pueden afectar la calidad del aire de ciertas zonas. El análisis de retrotrayectorias (backward trajectories) ayuda a determinar el origen de las parcelas de aire y por tanto de los contaminantes (Stein, *et al.*, 2015). Las retrotrayectorias son definidas como aquella ruta que las “partículas” infinitesimales y acarreadas por los flujos de aire siguieron retrocediendo en el tiempo a partir de un sitio y hora específicos (Stohl, A. *et al.*, 2002). Estas trayectorias han sido utilizadas a la par con mediciones de calidad de aire para identificar la potencial contribución de fuentes de emisión, principalmente de tipo área. La exactitud de una trayectoria individual está limitada finalmente por la resolución espacial y temporal de las observaciones meteorológicas, los campos de viento modelados, errores en el análisis de la información generada y por las suposiciones de simplificación del modelo de trayectoria.

Se debe tomar en cuenta que las trayectorias de HYSPLIT representan una simplificación de la atmósfera en la que no se considera la dispersión, pues sólo se determina si la parcela de aire pasó sobre las fuentes de emisión potenciales.

Una vez identificados los eventos de ozono que superan los 95 ppb, se realizó la modelación de las retro-trayectorias de cada evento para conocer el origen de las parcelas de aire con ayuda de HYSPLIT, utilizando la herramienta en línea en el enlace <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>. El modelaje utilizado para la realización de trayectorias fue para alturas múltiples, para poder observar el efecto de la variación vertical del viento en la

ruta seguida por la trayectoria dentro de la capa de mezcla. Las alturas utilizadas fueron 50, 100 y 500 metros, a un tiempo de 12 horas para cada evento. El modelo del campo de vientos utilizado se basó en el NAM (North American Mesoscale Forecast System), que cuenta con datos meteorológicos desde mayo de 2007 hasta la actualidad.

4.2.3 Cociente O₃/CO

Para corroborar que el evento seleccionado y la trayectoria asociada tuvo su origen fuera de Saltillo, se utilizó la correlación entre ozono y monóxido de carbono, O₃/CO, para determinar si las parcelas de aire consistían de parcelas fotoquímicamente envejecidas (provenientes de fuera de la zona de estudio) o parcelas fotoquímicamente jóvenes (de origen local). El empleo de este cociente está basado en las diferencias que existen entre un contaminante “reactivo” (O₃) y uno “pasivo”, en términos de reactividad química y en los mecanismos de su formación en ambientes urbanos y rurales.

Mientras que el ozono es un contaminante secundario, trazador de actividad fotoquímica y con tiempo de vida relativamente corto en términos de días con un potencial de reactividad alto, el monóxido de carbono es un contaminante primario, trazador de fuentes de combustión (especialmente de transporte y quema de biomasa) de vida larga (0.3 a 5.7 años) debido a su baja reactividad (Seinfeld y Pandis, 2006). Estas diferencias en la reactividad y tiempo de vida permiten el uso del cociente O₃/CO como un indicador de la “edad” de masas de aire, y/o del potencial de producción de ozono que, combinados con un análisis de trayectorias de retroceso, puede ayudar a identificar si las parcelas de aire que son medidas en una estación de monitoreo provienen de fuera o de dentro de una región.

El fundamento químico para el uso de este cociente es de cierta manera complicado, porque depende de factores como: (a) el grado de avance de las reacciones químicas de producción o remoción que se están llevando a cabo dentro de la parcela de aire que está siendo transportada; (b) la integración de emisiones frescas de contaminantes primarios como CO, NO_x y COVs a las parcelas de aire que están siendo transportadas advectivamente dentro o fuera de una región urbana; (c) las concentraciones remanentes de otros gases dentro de estas parcelas y; (d) las condiciones meteorológicas durante su transporte advectivo.

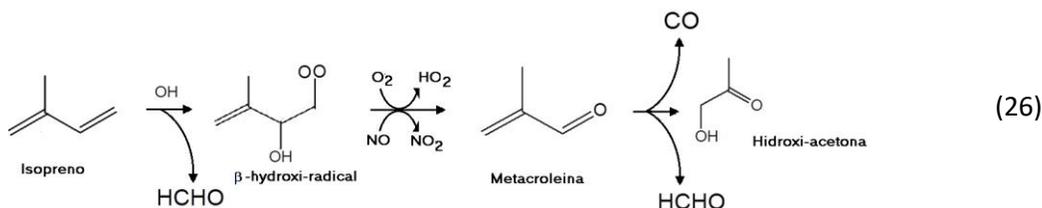
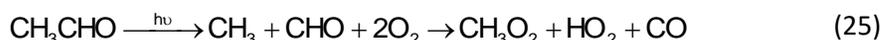
Diversos autores han encontrado que la pendiente que resulta de la regresión lineal de CO vs O₃ ($\Delta O_3/\Delta CO$) refleja la combinación de los factores arriba mencionados. Autores como Parrish *et al.*, (1991, 1998); Chin *et al.*, (1994), Tijian *et al.*, (2004) y Wang *et al.*, (2004) han aplicado esta aproximación metodológica en sus estudios a escalas regionales, sinópticas y hasta intercontinentales. Prácticamente todos coinciden en que cuando las concentraciones vespertinas de ozono y CO están positivamente correlacionadas, se puede interpretar que dentro de las parcelas de aire que se están midiendo hubo un incremento en la producción de ozono adicional que se sumó al ozono que se observaría en la zona de emisión de los precursores por la mañana, así como un incremento más moderado, pero observable en los niveles de CO que, si bien ya no proveniente de emisiones directas, es el resultado de su formación secundaria a partir de la oxidación de ciertos COV, tanto de los remanentes dentro de las parcelas, como de COV biogénicos integrados a las parcelas durante su transporte. Al no haber emisiones “frescas” importantes de NO_x porque las parcelas de aire sobre zonas no urbanas están siendo transportadas, no existe el efecto neto de la titulación del ozono por NO. Como resultado, la pendiente que resulta de graficar las observaciones vespertinas medidas viento abajo es positiva.

El grado de correlación puede ser mayor si el proceso de remoción de ozono por mecanismos de depósito en superficie es limitado, si la reacción del CO por oxidación con el radical OH a CO₂ no es intensa, y si las trayectorias de transporte vespertino mantienen una ruta relativamente constante en el periodo diurno.

Por otro parte, cuando no hay correlación o se observa una correlación negativa entre las concentraciones de O₃ y CO, puede interpretarse en que el proceso de producción de ozono es igual o menor al de remoción, lo que ocurre cuando las parcelas de aire están todavía bajo la influencia de la zona urbana, como en las orillas y/o está siendo recirculada de una zona rural cercana y retornada a la zona urbana. Bajo estas condiciones, las emisiones vehiculares “frescas” ricas en NO_x y CO conllevan a que mientras que parte del O₃ sea titulado eficientemente por el NO, que está en relativa abundancia, el CO que está en niveles altos hace que el cociente O₃/CO sea bajo, con pendiente negativa y con cierto grado de dispersión en la gráfica de correlación. Esto es el reflejo de la inconsistencia en el sostenimiento de trayectorias constantes hacia afuera de la región de emisiones.

En términos gráficos, para obtener una pendiente positiva con coeficiente de correlación significativo, conforme aumenta la concentración de ozono, debe aumentar la de CO, aunque no en la misma proporción. La explicación química sería, en resumen, que conforme la parcela de aire es transportada fuera de la zona de altas emisiones, su contenido de CO no se reduce porque es una especie poco reactiva, mientras que la producción de ozono domina sobre los procesos de remoción y no hay emisiones frescas de NO que puedan titular el ozono formado. Dado que ambos contaminantes sufren los mismos efectos de dilución conforme son transportados, el uso de su cociente anula estos efectos.

Mientras que el proceso de producción de ozono durante su transporte fuera de la zona urbana es claro de entender, se requiere que se revisen las reacciones de oxidación de varias especies de COVs en la formación secundaria de CO. Se ha sugerido que la descomposición de especies como acetaldehído y el isopreno pueden contribuir significativamente al incremento del CO (Chin *et al*, 1994; Rosado-Reyes y Francisco, 2007; Pfister, 2008). Las siguientes reacciones muestran las respectivas rutas de formación de CO (Seinfeld y Pandis, 2006).



El acetaldehído puede ser emitido directamente en zonas urbanas y es producto de la oxidación de ciertos COVs en el aire, mientras que el isopreno es producto de la emisión de COVs biogénicos de plantas y especies forestales en zonas rurales o boscosas (Seinfeld y Pandis, 2006).

Algunos autores indican que puede haber remoción de CO por su reacción con OH, pero sólo se observa en trayectorias de muy larga escala, como aquellas que viajan a través del continente o el

océano (Chin *et al.*, 1994). Por otro lado, en ocasiones se ha utilizado la relación entre el O₃ y CO como “indicador” de referencia para identificar tanto parcelas “envejecidas” como parcelas “jóvenes”. Esta referencia oscila, ya sea una pendiente o el cociente O₃/CO, entre 0.2 y 0.4 ppb/ppb en verano: valores arriba de este valor de referencia sugieren parcelas “envejecidas” mientras que por debajo de él podrían ser parcelas “jóvenes”.

También se han sugerido algunos procedimientos para obtener la pendiente cuando el procesamiento fotoquímico esté todavía activo y cuando las condiciones de turbulencia favorecen un mezclado vertical adecuado. Chin *et al.*, (1994) sugieren analizar el periodo vespertino entre las 13 y las 18 horas, pero en algunos casos se han utilizado periodos más tempranos. Para este trabajo se realiza la obtención de la regresión entre CO y O₃ solamente para eventos seleccionados de acuerdo al criterio que se basa en que el registro de ozono fuese igual o mayor a las 95 ppb y cuando el máximo de ozono se ubicó entre las 13:00 y las 18:55 horas.

Otra situación que puede afectar la certidumbre del cociente O₃/CO, se presenta cuando los datos del monitoreo de CO tienen resolución en el orden de la ppm. Los analizadores comerciales de CO tienen una resolución de ppm y, además, por criterios no claramente definidos en el monitoreo de calidad del aire, sólo se reporta una cifra decimal en ppm. No obstante, el registro de los analizadores de O₃ es en ppb. Esto implica que al correlacionar CO vs O₃ hay una influencia muy grande de incertidumbre con respecto al CO (Laing, *et al.* 2017). Así, se recomienda utilizar datos de analizadores con alta resolución y, de ser posible, durante periodos de 1 hora o menores en ambos casos, a fin de minimizar tanto el efecto de falta de resolución de los datos de monóxido de carbono y el aplanamiento que resulta de obtener promedios horarios de los valores tanto de CO como de O₃.

4.2.4 Confirmación de metodología de identificación de eventos de transporte

Una vez identificados los eventos, obtenidas las pendientes $\Delta O_3/\Delta CO$ y con el fin de confirmar el transporte de masas de aire de Monterrey a la zona de estudio con niveles elevados de ozono (eventos), se analizaron las cartas sinópticas y los radiosondeos para un periodo semanal en el que se incluyeran uno o dos días con eventos importantes y los demás días sin eventos. De esta forma, si el análisis de las condiciones sinópticas y de estabilidad atmosférica para un evento sugieren la ocurrencia de un favorecimiento de transporte advectivo desde la zona de Monterrey a Saltillo, y si la trayectoria de HYSPLIT coincide con este análisis y con una pendiente $\Delta O_3/\Delta CO$ positiva, se confirma el transporte. Si el análisis de las condiciones sinópticas y de estabilidad atmosférica indica condiciones de inestabilidad y alta humedad, con trayectoria de HYSPLIT proveniente de Monterrey, pero con una pendiente sin una buena definición, se considera que ocurrieron condiciones no favorables para la formación de ozono (por ejemplo: alta humedad con nubosidad y potencial de lluvia). Finalmente, si las condiciones sinópticas y de perfil vertical muestran condiciones inestables con una circulación atípica de circulación de vientos, debe coincidir con la trayectoria de retroceso con HYSPLIT, aunque su origen sea diferente a Monterrey y con pendiente $\Delta O_3/\Delta CO$ sin definición o negativa.

El periodo seleccionado fue del 3 al 9 de mayo de 2016. De igual manera, se realizaron series de tiempo, trayectorias y la correlación O₃ vs CO para cada uno de los días en el periodo de estudio.

Para los análisis sinópticos, se obtuvieron las correspondientes cartas del análisis de superficie del Archive of North American Analyses de la NOAA, equivalentes a las 15 horas locales de la liga https://www.wpc.ncep.noaa.gov/archives/web_pages/sfc/sfc_archive.php.

El radiosondeo fue utilizado para identificar presencia de capa o capas de inversión tanto en superficie como en la altura para cada día. Los respectivos radiosondeos se obtuvieron de la Universidad de Wyoming, en un horario de 12Z a 00Z, utilizando el diagrama Skew-T, para la estación ubicada en el Aeropuerto Internacional Del Norte de Monterrey (ADN Monterrey Intl) a través de la liga: <http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>.

El diagrama Skew-T muestra la temperatura, presión, punto de rocío e información climática que permitirán obtener las condiciones meteorológicas de las masas de aire superiores. El diagrama contiene seis líneas básicas (NWS, s.a.):

1. Temperatura: líneas en un ángulo de 45° que incrementan de izquierda a derecha.
2. Presión: líneas horizontales que disminuyen de 1050 mb a 100 mb en la parte superior.
3. Adiabática seca: línea ligeramente curvada que incrementa de izquierda a derecha.
4. Humedad adiabática o saturada: ligeramente curvada que incrementa de izquierda a derecha. En superficie, son en su mayoría distintas a la adiabática seca, pero en la parte superior es casi paralela a esta.
5. Razón de mezcla: masa de vapor de agua comparada con aire seco, expresada en kg/kg. Donde la razón de mezcla cruza la línea de temperatura se encuentra la razón de mezcla de saturación.
6. Perfil de viento: proporciona la dirección y velocidad del viento dependiendo de la posición de la sonda.

5. Resultados

5.1 Series de tiempo

Las figuras 12 a 15 muestran las series de tiempo de promedios horarios de ozono de 2016 a 2017 de las estaciones RUOA y Finanzas, mientras que las figuras 16 a 19 muestran los promedios horarios de CO para las mismas estaciones y periodo. Los huecos en las series de tiempo se deben a ausencia o invalidación de datos. Asimismo, los datos de O₃ y CO para Finanzas inician en agosto de 2016, fecha en que también inicia su operación. Los promedios horarios de O₃ están comparados con su correspondiente límite máximo permisible de acuerdo a la NOM-020-SSA1-2014 (95 ppb para promedio horario).

Se observa que existe una correspondencia notable entre los valores de O₃ en las dos estaciones para todos los periodos, lo que sugiere que las parcelas de aire pudieron tener el mismo origen. Para 2016, los niveles más altos de ozono se encontraron entre los meses de abril y agosto, teniendo el máximo en 120 ppb, el 5 de abril para el caso de la RUOA, y en 119 ppb para el caso de Finanzas los días 2 de agosto y 11 de octubre. Con el fin de completar los faltantes de registros entre junio y julio de 2016 de la estación Finanzas con la finalidad de tener una estadística más completa del comportamiento de ozono en éste sitio, se hizo una interpolación a partir de la ecuación de regresión lineal entre datos del periodo diurno de esta estación con datos de la RUOA ($y = 0.58x + 16.67$; $R^2 = 0.7305$).

Por otro lado, para 2017 los niveles más altos se presentaron entre los mismos meses de abril y agosto, registrándose ocasionalmente valores mayores a la norma en los meses de marzo y septiembre. Para la RUOA se registraron varios “picos” mayores a 120 ppb. No obstante, no fue posible validar estos registros, pues pudieron deberse a un evento único o a problemas de calibración del equipo, por lo que no se tomaron en cuenta. El evento más alto de los registros validados aceptado fue de 109 ppb, pero al ser un evento ocurrido durante la madrugada (02:00 a.m. del 09 de mayo) fue también considerado como inusual para los objetivos de la investigación, quedando el registro de 105 ppb para el 06 de mayo como el nivel mayor para este año. Para el caso de la estación Finanzas, el nivel más alto fue de 124 ppb para el 8 de septiembre. Por otro lado, los promedios horarios de CO mostraron rangos de concentración relativamente bajos no mayores a las 500 ppb en las dos estaciones. Los valores más altos se registraron en los primeros meses del año y después de la temporada de lluvias.

Cabe mencionar que los promedios horarios de O₃ y CO para la estación RUOA fueron obtenidos integrando los registros de promedios de 5 minutos en periodos horarios. Las bases de datos de O₃ y CO en la estación de la RUOA consistieron en valores en ppb. Por otro lado, los registros descargados de la estación Finanzas consistieron de promedios horarios, además de que los datos para ozono estaban en ppb, y los de CO en ppm con sólo una cifra decimal. Esto dificultó la comparación entre los datos de CO entre la RUOA y Finanzas por la falta de resolución.

Asimismo, y con el fin de establecer el diagnóstico de calidad del aire para ozono con respecto a la norma correspondiente al promedio móvil de 8 horas y que es de 70 ppb, las Figuras 20 a 23 presentan el resultado de la integración de los promedios horarios de ozono en promedios móviles de 8 horas para las dos estaciones para los años 2016 a 2017.

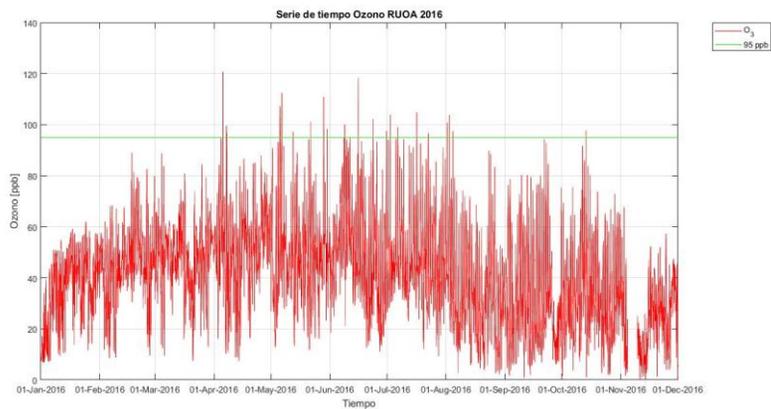


Figura 12. Serie de tiempo de O_3 en promedios horarios en la estación de RUOA, año 2016.

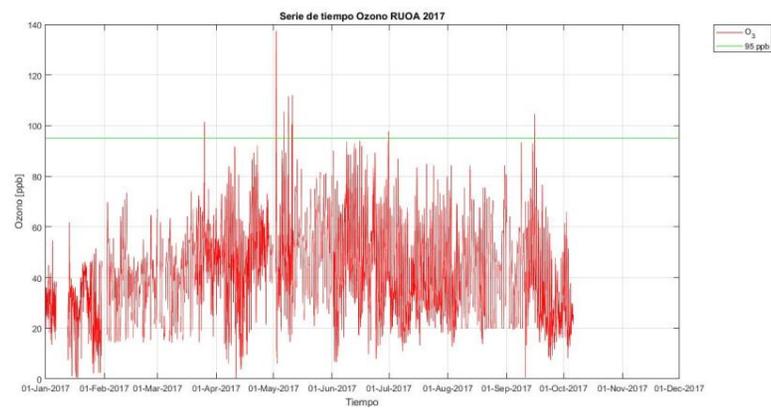


Figura 13. Serie de tiempo de O_3 en promedios horarios en la estación de RUOA, año 2017.

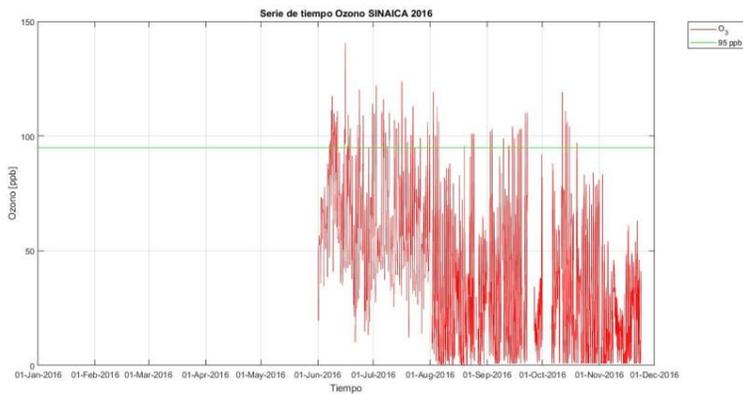


Figura 14. Serie de tiempo de O_3 en promedios horarios en la estación Finanzas, año 2016.

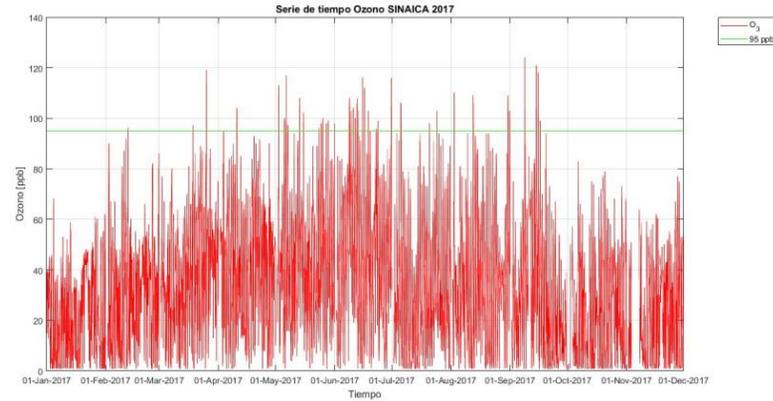


Figura 15. Serie de tiempo de O_3 en promedios horarios en la estación Finanzas, año 2017.

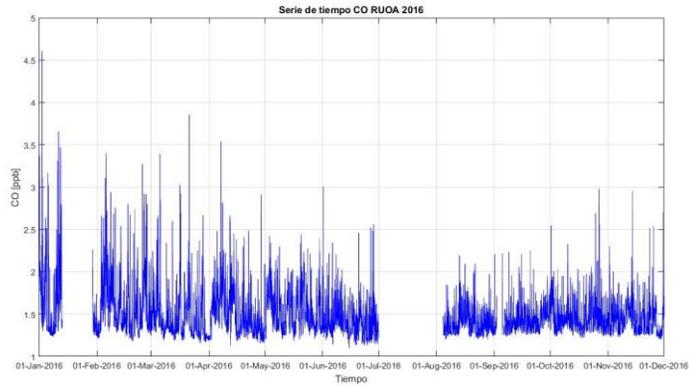


Figura 16. Serie de tiempo de CO en promedios horarios en la estación RUOA, año 2016.

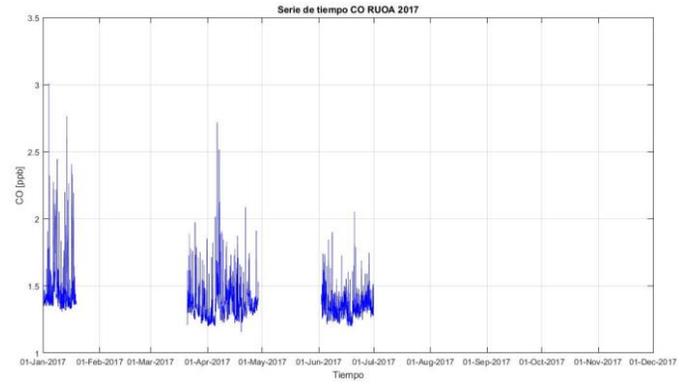


Figura 17. Serie de tiempo de CO en promedios horarios en la estación RUOA, año 2017.

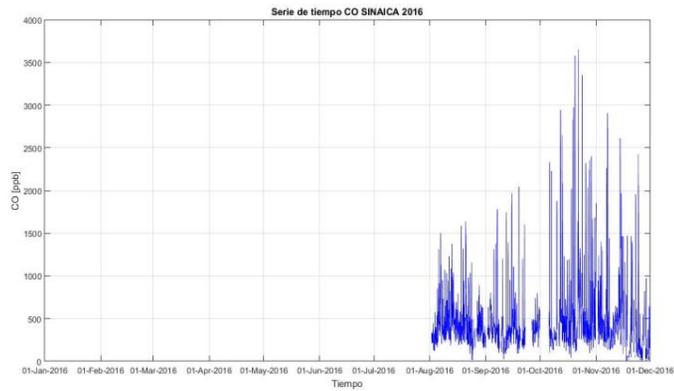


Figura 18. Serie de tiempo de CO en promedios horarios en la estación Finanzas, año 2016.

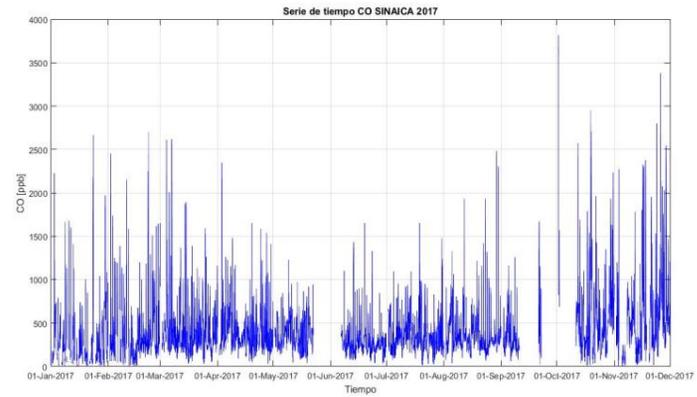


Figura 19. Serie de tiempo de CO en promedios horarios en la estación Finanzas, año 2017.

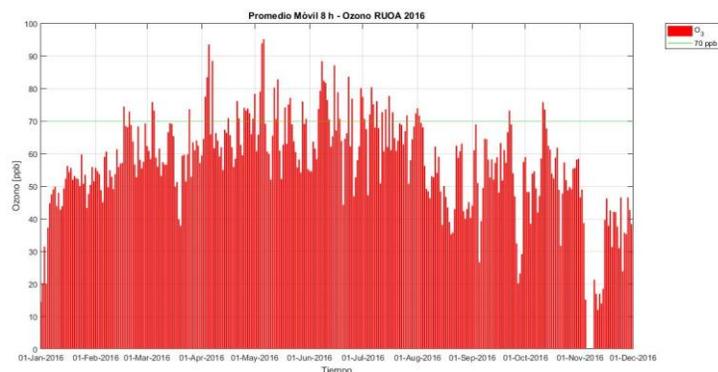


Figura 20. Serie de tiempo de O₃ en promedio móvil de 8 horas en la estación RUOA, año 2016.

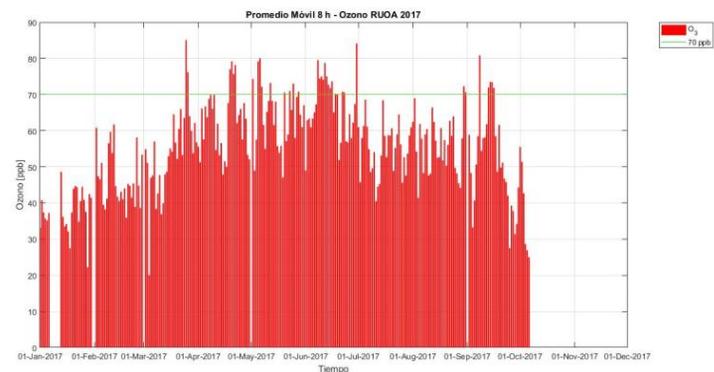


Figura 21. Serie de tiempo de O₃ en promedio móvil de 8 horas en la estación RUOA, año 2017.

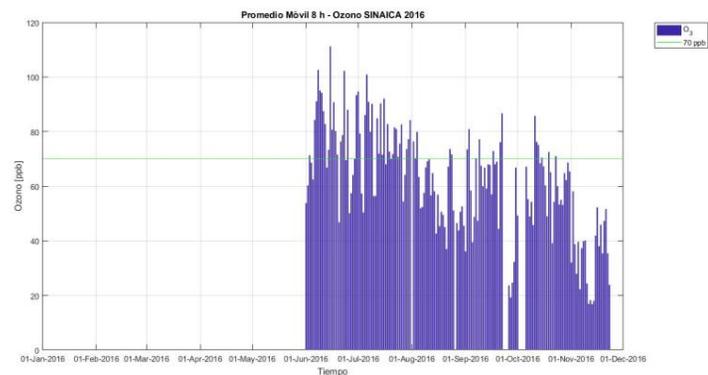


Figura 22. Serie de tiempo de O₃ en promedio móvil de 8 horas en la estación Finanzas, año 2016.

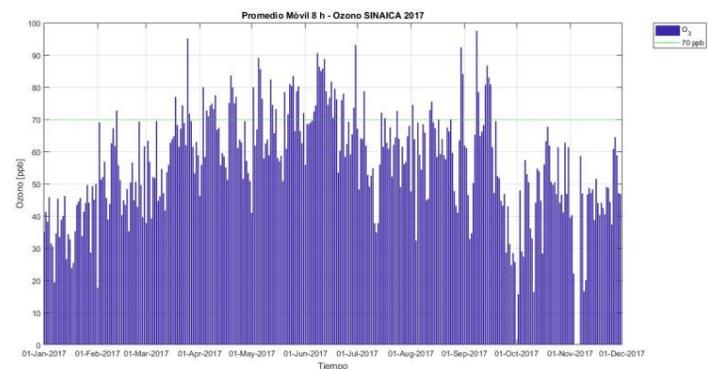


Figura 23. Serie de tiempo de O₃ en promedio móvil de 8 horas en la estación Finanzas, año 2017.

La similitud entre los registros de ozono en la RUOA y Finanzas es corroborada en el caso del promedio móvil de 8 horas. Las tendencias fueron similares. Los máximos para la estación de la RUOA se presentaron entre abril y agosto en 2016 y entre marzo y septiembre para 2017. El número de eventos por arriba del promedio de 70 ppb fue de 59 para el año 2016 con un máximo de 95 ppb el 06 de mayo y 36 eventos para el 2017 con un máximo de 85 ppb para el 24 de marzo.

Para la estación Finanzas, en 2016 se registraron un total de 61 eventos desde junio hasta octubre, y sin eventos para los últimos meses del año. El máximo se presentó el 15 de junio con un valor de 111 ppb. Para el año 2017, se encontraron eventos entre marzo y septiembre y un único evento en febrero. No hubo evento alguno para la temporada fría de este año (enero y de octubre a diciembre). La suma total es de 67 eventos, presentando un máximo de 97 ppb el día 07 de septiembre.

En términos de calidad del aire, es claro que Saltillo tiene un problema significativo con respecto al ozono y que los altos niveles se dan en la temporada de altas temperaturas, aún si hay ocurrencia de lluvia.

Por otro lado, no se evaluaron las concentraciones de CO con respecto a su respectiva norma de calidad del aire (11 ppm en promedio móvil de 8 horas), dado que los valores no alcanzaron 1 ppm. Esto indica que Saltillo no tiene problemas de calidad del aire respecto al monóxido de carbono.

5.2 Patrones horarios de ozono

La Figura 24 presenta el patrón horario de ozono en las estaciones Finanzas y RUOA para los eventos seleccionados de promedios horarios por arriba de 95 ppb en formato de caja y bigotes. Como se muestra en esta figura, el comportamiento del ozono presenta características típicas de la ocurrencia de ozono en una zona urbana bajo la influencia de emisiones de NO_x para el caso de finanzas y otra en la zona periurbana sin esta influencia para la RUOA. Además, la Figura 25 muestra claramente que la etapa por efecto de transporte de ozono se presenta cuando la tarde ya está avanzada. Por la madrugada y mañana en la estación Finanzas, los promedios de ozono están por debajo de la concentración típica de fondo, de aproximadamente 40 ppb, como consecuencia del efecto de titulación por el NO emitido durante la noche. La concentración presenta el mínimo entre las 8 y 9 de la mañana debido al tráfico vehicular matutino y las emisiones asociadas bajo condiciones de restricción de la capa de mezcla somera y la alta estabilidad atmosférica que suelen caracterizar el amanecer. Una vez que la capa de mezcla empieza a desarrollarse, el ozono presenta un crecimiento constante e intenso, dando lugar a valores altos de ozono en torno al mediodía. Este ozono puede considerarse de origen local, ya que se forma a partir de los precursores matutinos del mismo. Sin embargo, en torno a las 16 horas se observa un nuevo incremento que podría representar el arribo de parcelas de aire con ozono “envejecido”. El máximo de los promedios horarios se presenta entre las 17 y las 18 horas, con niveles todavía elevados hasta las 19 horas y nuevamente decaen rápidamente por efecto de los mecanismos de remoción del ozono.

Por otro lado, el patrón horario de las cajas de promedios horarios de ozono en la estación RUOA muestra que durante la madrugada y amanecer, la ausencia de emisiones frescas de NO_x en la zona periurbana del sur de Saltillo ocasiona que los niveles de ozono se mantengan oscilando en torno a las 40 ppb. La producción de ozono inicia cerca de las 9 de la mañana para mantenerse en

una tendencia relativamente constante hasta poco después de las 13 horas, momento en el que se observan dos fuertes incrementos para tener el máximo entre las 17 y las 18 horas, con valores ligeramente menores entre las 18 y 19 horas. Finalmente, después de las 19 horas los promedios de ozono decaen rápidamente para mantenerse cerca ya de la concentración de fondo. Nuevamente se identifica el patrón vespertino de los promedios horarios de O_3 en la estación RUOA, como el típico del paso de parcelas ricas en ozono acarreadas en dirección al sitio de monitoreo, pues un patrón local tendría un máximo de ozono aproximadamente a medio día. La diferencia en los máximos registrados en las estaciones Finanzas y RUOA mostrados en la Figura 24 puede ser debido a que, durante el trayecto de las parcelas de aire, éstas pudieron recoger emisiones frescas de NO que llevaron a un ligero abatimiento de las concentraciones de O_3 , además de que también pudo ocurrir remoción por las zonas arboladas en la zona de la UAAAN.

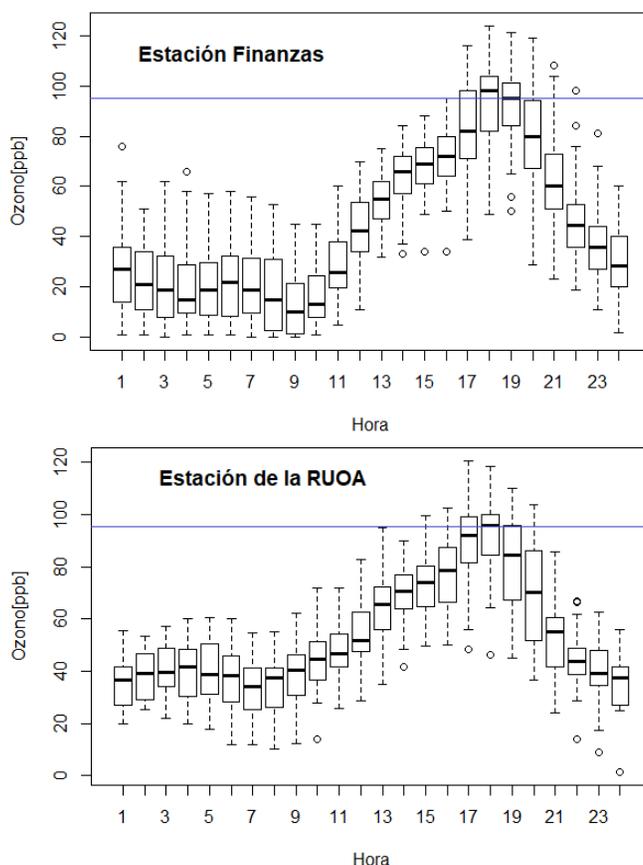


Figura 24. Gráficas de caja y bigote del patrón horario de ozono en las estaciones Finanzas (Superior) y RUOA (Inferior) para los eventos arriba de 95 ppb, para los años 2016-2017.

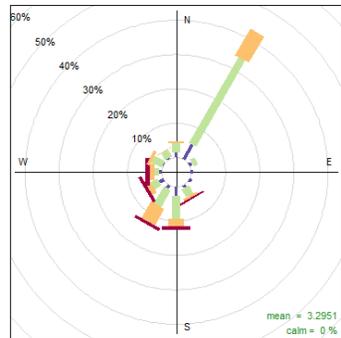
5.3 Rosas de vientos y rosas de contaminantes

Las figuras 25 y 26 corresponden a rosas de vientos y de contaminantes por temporada para los años 2016 y 2017 de acuerdo a datos de viento registrados en la estación RUOA y considerando únicamente el periodo diurno (entre 07:00 h y las 19:00 h) ya que es el periodo de formación, acumulación y transporte de ozono.

Rosas de vientos

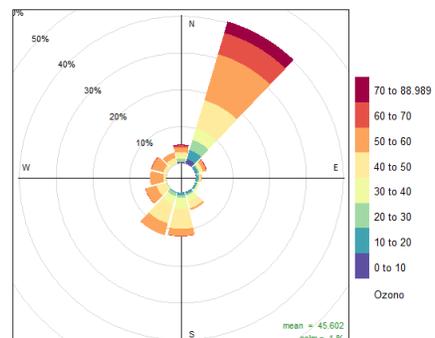
Rosas de viento de contaminantes

Temporada fría seca



0 to 2 2 to 4 4 to 6 6 to 9.608
(m s⁻¹)

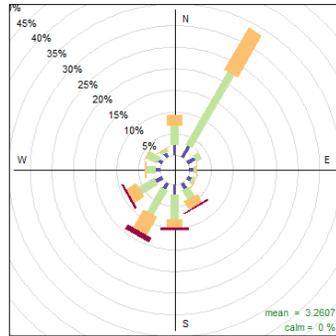
Frecuencia de paso por dirección del viento (%)



Frecuencia de paso por dirección del viento (%)

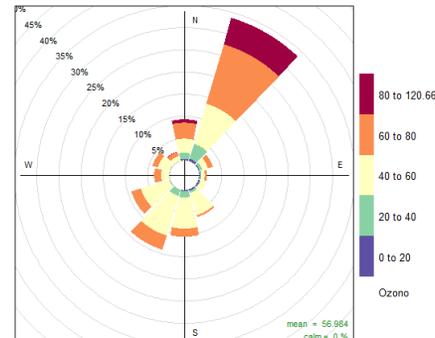
70 to 88.989
60 to 70
50 to 60
40 to 50
30 to 40
20 to 30
10 to 20
0 to 10
Ozono

Temporada seca caliente



0 to 2 2 to 4 4 to 6 6 to 9.907
(m s⁻¹)

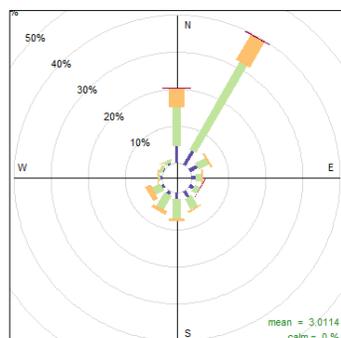
Frecuencia de paso por dirección del viento (%)



Frecuencia de paso por dirección del viento (%)

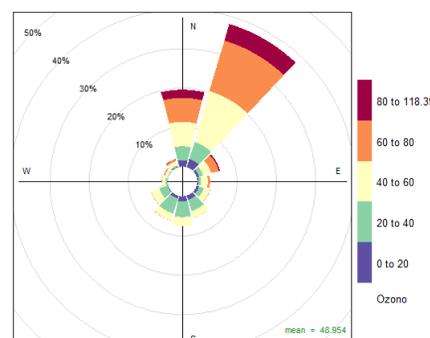
80 to 120.66
60 to 80
40 to 60
20 to 40
0 to 20
Ozono

Temporada de lluvia



0 to 2 2 to 4 4 to 6 6 to 7.498
(m s⁻¹)

Frecuencia de paso por dirección del viento (%)



Frecuencia de paso por dirección del viento (%)

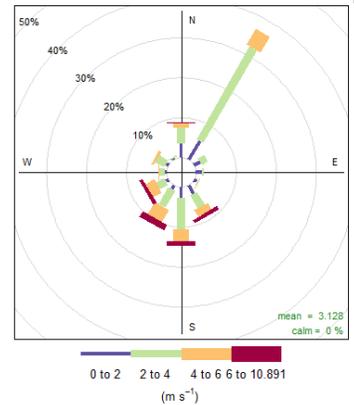
80 to 118.39
60 to 80
40 to 60
20 to 40
0 to 20
Ozono

Figura 25. Rosas de vientos y de contaminantes para ozono para el periodo diurno observados en la estación RUOA en las temporadas secas fría, secas caliente y lluvias en 2016.

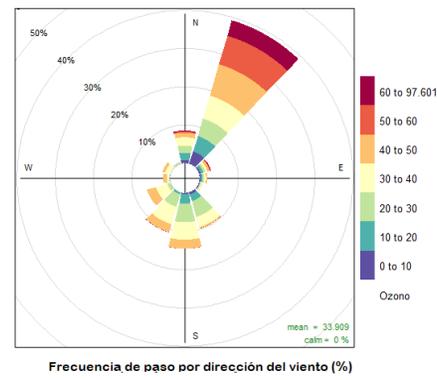
Rosas de vientos

Rosas de viento de contaminantes

Temporada fría seca

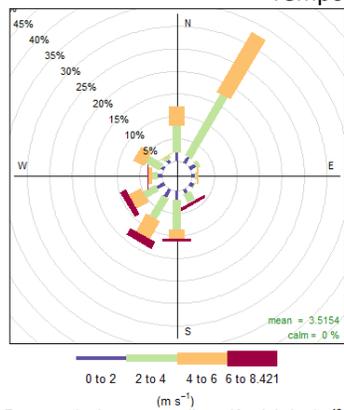


Frecuencia de paso por dirección del viento (%)

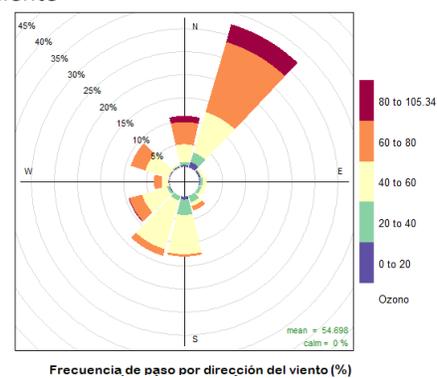


Frecuencia de paso por dirección del viento (%)

Temporada seca caliente

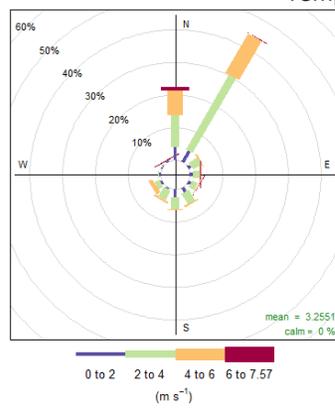


Frecuencia de paso por dirección del viento (%)

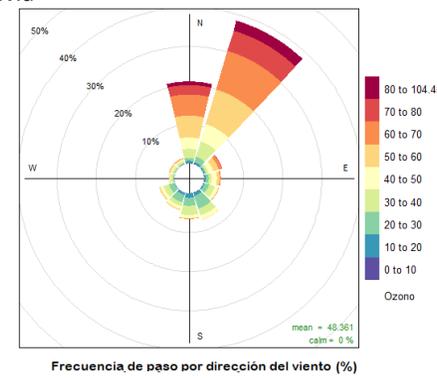


Frecuencia de paso por dirección del viento (%)

Temporada de lluvia



Frecuencia de paso por dirección del viento (%)



Frecuencia de paso por dirección del viento (%)

Figura 26. Rosas de vientos y de contaminantes para ozono para el periodo diurno observados en la estación RUOA en las temporadas secas fría, secas caliente y lluvias en 2017.

La temporada fría corresponde a los períodos del 1 de enero al 29 de febrero de 2016, del 1 de octubre de 2016 al 28 de febrero de 2017 y del 1 de octubre al 31 de diciembre de 2017; la temporada caliente corresponde a los períodos del 1 de marzo al 31 de mayo de 2016 y 2017; y la temporada de lluvias va del 1 de junio al 30 de septiembre de 2016 y 2017 (Jáuregui O., E., 2002). En general, durante el periodo diurno el viento dominante es del NNE, con contribuciones significativas de ozono en las tres temporadas. Las variaciones estacionales se discuten en los siguientes párrafos.

Como se aprecia en la Figura 25, durante la temporada fría seca en el 2016, a pesar de no registrarse valores por arriba de las 95 ppb hay una frecuencia de un 10% de contribuciones entre 60 y 90 ppb provenientes del NNE. Apenas son notorias contribuciones del N, aunque del SSO y S son apreciables contribuciones del rango 60 a 70 ppb. Para la temporada caliente seca, se registra una frecuencia de aproximadamente 10% del tiempo en que se registran valores por arriba de 80 ppb donde se incluyen registros por arriba de la norma. Contribuciones en el rango de 60 a 80 ppb presentan una frecuencia de casi el 20% del tiempo. En ambos casos el viento provino del NNE. En esta temporada se aprecian valores en los rangos 60 – 80 ppb y mayores a 80 del sector N con una frecuencia conjunta del 10%.

En la temporada de lluvias, la frecuencia con registros de O₃ entre 60 y 80 ppb con viento proveniente del NNE alcanza casi 15%, mientras que los registros por arriba de 80 y hasta 105 ppb representan poco menos del 5% del tiempo. Para esta temporada destaca que la frecuencia de registros de ozono por arriba de 60 ppm mostró un incremento para presentar una frecuencia de ocurrencia de poco menos del 10%. Incluso, valores por arriba de 80 ppb son observados con una frecuencia de apenas 2%. En esta temporada, prácticamente no hay registros por arriba de 60 ppb del sector sur. La misma situación observada en el 2016 se registra para el 2017 en la Figura 26, lo que sugiere que hay una consistencia temporal en el registro de parcelas de aire ricas en ozono provenientes del sector NNE-N. No obstante, las rosas de vientos por sí solas no proporcionan información sobre de qué tan lejos podrían estar proviniendo.

5.4 Trayectorias de retroceso

La Figura 27 muestra el conjunto de trayectorias de retroceso obtenidas por medio de HYSPLIT para una altitud de 50 metros sobre la superficie para todos los 28 eventos registrados con niveles por arriba de las 95 ppb de ozono en la zona metropolitana de Saltillo. Las trayectorias fueron hechas para 12 horas de recorrido, arribando a la estación de monitoreo a la hora del máximo de ozono para cada evento. Cabe destacar que los eventos que ocurrieron después de las 19:00 h y antes de las 07:00 h no fueron tomados en cuenta por ser inusuales y requerir de otro tipo de análisis. En esta figura se puede apreciar que 12 horas antes de su llegada a Saltillo, las parcelas de aire se ubicaban en diferentes zonas del este y sureste del Estado de Nuevo León.

De acuerdo con la revisión individual de cada una de las trayectorias modeladas, pocas horas después de la posición inicial, la mayor cantidad de estas pasaron por la Zona Metropolitana de Monterrey o en la zona periférica de la misma en el periodo matutino, atravesando por la región del paso de montaña conocido como “Curvatura de Monterrey de la Sierra Madre Oriental” en torno al mediodía para que, ya en el periodo vespertino ingresaran al valle donde se ubica Saltillo al noreste de la ZMCS para posteriormente dirigirse al sur-suroeste pasando por los sitios Finanzas y RUOA ya entrada la tarde.

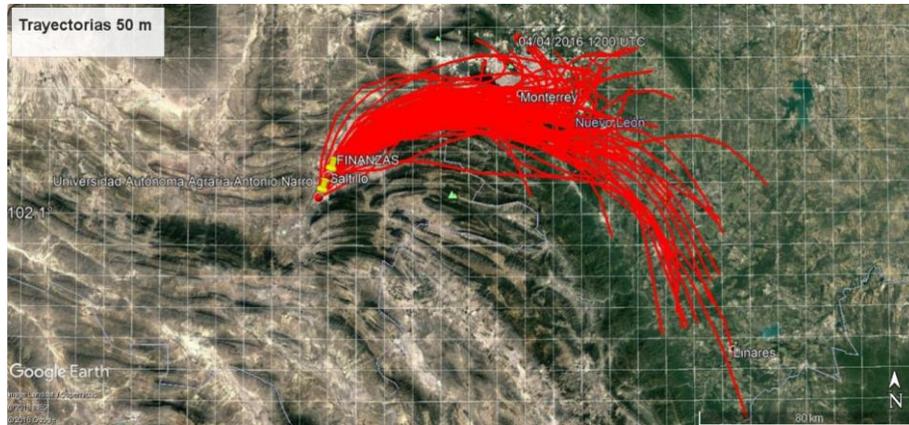


Figura 27. Trayectorias de retroceso de parcelas de aire que arribaron a los sitios de monitoreo Finanzas y RUOA a una altura de 50 m correspondientes a los eventos que superaron las 95 ppb en promedio horario de ozono entre 2006 y 2007. Las trayectorias son para 12 horas de recorrido arribando a la hora del máximo de ozono de cada evento.

De manera análoga, la Figura 28 muestra las trayectorias de retroceso para los mismos eventos trabajados en la Figura 27 con la diferencia que en este caso se refiere a parcelas que arribaron a los sitios de monitoreo al nivel de de 100 metros sobre la superficie. El comportamiento es prácticamente similar al de las trayectorias arribando al nivel de 50 m, lo cual sugiere que el transporte advectivo pudo ser relativamente uniforme en la capa cercana a la superficie.

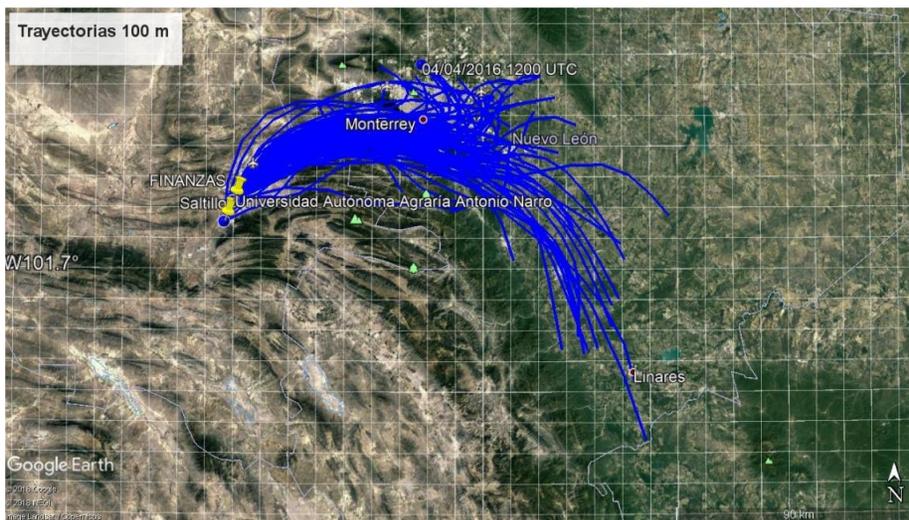


Figura 28. Trayectorias de retroceso de parcelas de aire que arribaron a los sitios de monitoreo Finanzas y RUOA a una altura de 100 m correspondientes a los eventos que superaron las 95 ppb en promedio horario de ozono entre 2006 y 2007. Las trayectorias son para 12 horas de recorrido arribando a la hora del máximo de ozono de cada evento.

5.5 Análisis “Source Direction Probability” (SDP) modificado

Las Figuras 29 y 30 muestran los mapas de probabilidad de paso de las parcelas de aire por la malla de celdas sobrepuesta en la macro-región de estudio en su trayecto hacia Saltillo, y que arribaron en los niveles de 50 m y 100 m, respectivamente, a las estaciones de monitoreo Finanzas y RUOA en días identificados como evento. Estas figuras confirman que el posible origen de las trayectorias es diverso, ya que provienen de diferentes zonas del estado de Nuevo León. Sin embargo, entre 55.56% y el 65.56% del total de las trayectorias pasan por la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM), mientras que entre el 33.33% y el 43.33% de las mismas pasan un poco al sur, con posibilidad de haber cruzado algún sector de la ZMM. Tanto las trayectorias con arribo a su destino en los niveles de 50 m y 100 m convergen hacia el norte de Arteaga y al este de Ramos Arizpe, donde se obtiene un total de entre 77.78% a 87.78% de las trayectorias totales. Posteriormente, y ya en Saltillo, a estas trayectorias se suman algunas provenientes del sur y norte de Monterrey, para finalmente llegar a las estaciones de Finanzas o la RUOA. Por lo tanto, al menos el 77.78% del total de las parcelas de aire que dieron origen a eventos mayores a 95 ppb en Saltillo, provenían de la Zona Metropolitana de Monterrey.

5.6 Cociente O_3/CO

La obtención de la correlación O_3/CO para los eventos seleccionados se realizó utilizando dos tipos de datos: en promedios horarios para ambas estaciones y en promedios de 5 minutos para la estación de la RUOA.

Para la primera parte, trabajando con los datos diurnos directos registrados entre las 12 y las 18 horas, se encontraron una cantidad de 33 eventos con pendiente positiva y correlación significativa y 12 eventos sin correlación aparente.

Por otro lado, en la segunda parte y para el mismo horario, fue posible identificar 5 eventos con pendiente positiva y correlación significativa y 12 eventos sin correlación aparente.

Con el fin de obtener una mejor resolución de la pendiente de los datos aparentemente sin correlación significativa de los datos de la estación RUOA, se utilizó el procedimiento “Binned Scatterplots” (Stepner, 2014) regularmente utilizado en la búsqueda de correlaciones de bases de datos con aparente gran dispersión típicos como los obtenidos en estudios de química atmosférica y calidad del aire compuestos de promedios de tiempo cortos tal y como lo aplican Kondo *et al.*, (2008) y Baumgardner, *et al.*, (2002), entre otros. El procedimiento consistió en ordenar los pares de valores CO y O_3 de promedios de 5 min de la estación RUOA de menor a mayor con respecto al ozono para que, a partir de este ordenamiento, crear grupos de tamaño igual de pares de valores de acuerdo a un criterio de rangos preestablecido. Para cada uno de estos grupos, se obtuvo el promedio y la desviación estándar al conjunto de valores de O_3 y CO . La correlación se obtiene a partir de los promedios resultantes para ambas especies.

La Figura 31 muestra el conjunto de los resultados de las dos aproximaciones, de donde se observa que se identificaron 15 eventos con correlación positiva significativa. De acuerdo al razonamiento previamente mencionado para utilizar a la pendiente $\Delta O_3/\Delta CO$ como indicador de parcelas de aire envejecidas con alto potencial de oxidación, estos 15 eventos estarán confirmando la llegada de parcelas de aire de la ZMM.

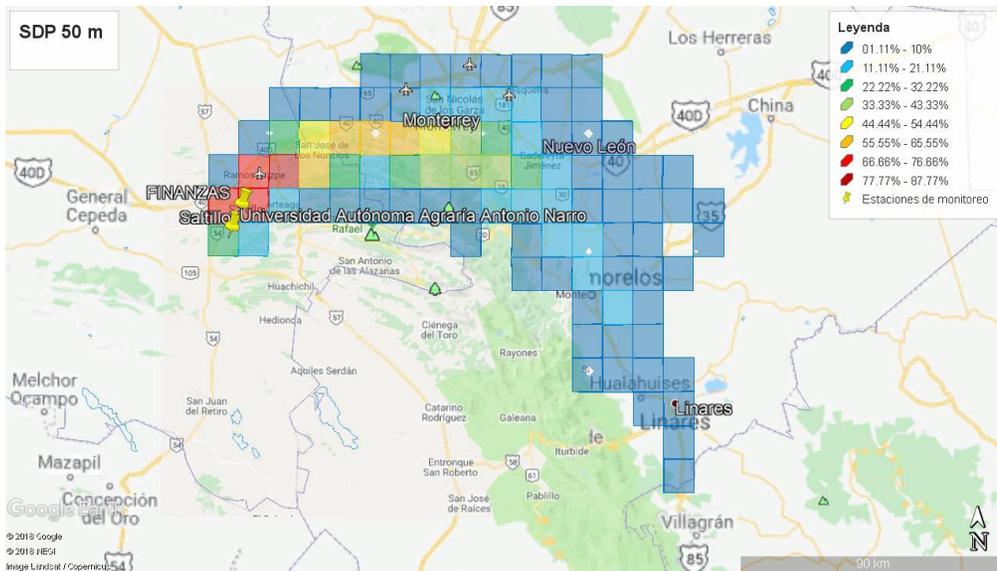


Figura 29. Mapa de probabilidad de paso de parcelas de aire en su trayecto hacia las estaciones de monitoreo Finanzas y RUOA en Saltillo en días identificados como eventos de ozono. Las trayectorias evaluadas consisten en aquellas que arribaron al nivel de 50 m sobre la superficie. Las dimensiones de cada celda son 10 km × 10 km.

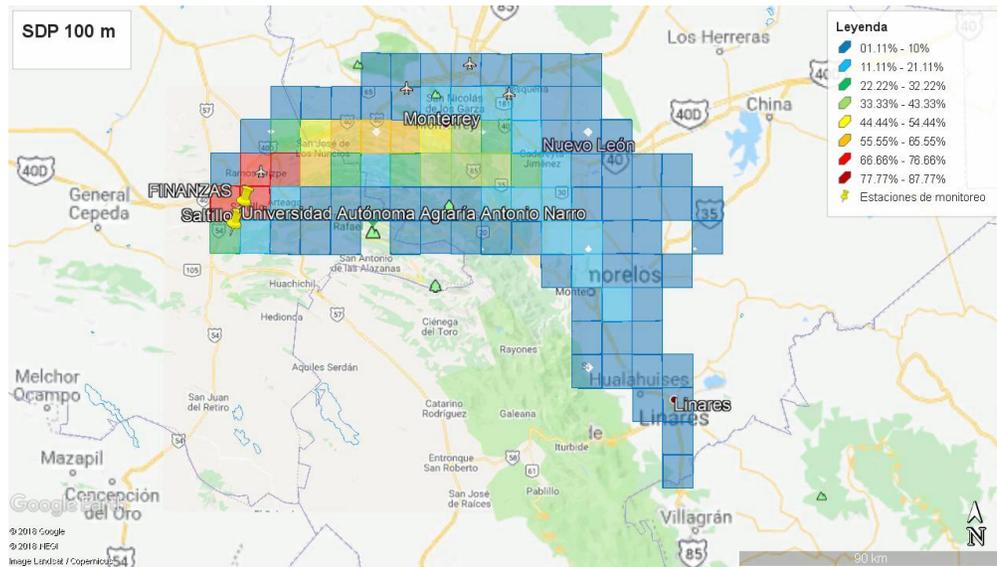


Figura 30. Mapa de probabilidad de paso de parcelas de aire en su trayecto hacia las estaciones de monitoreo Finanzas y RUOA en Saltillo en días identificados como eventos de ozono. Las trayectorias evaluadas consisten en aquellas que arribaron al nivel de 100 m sobre la superficie. Las dimensiones de cada celda son 10 km × 10 km.

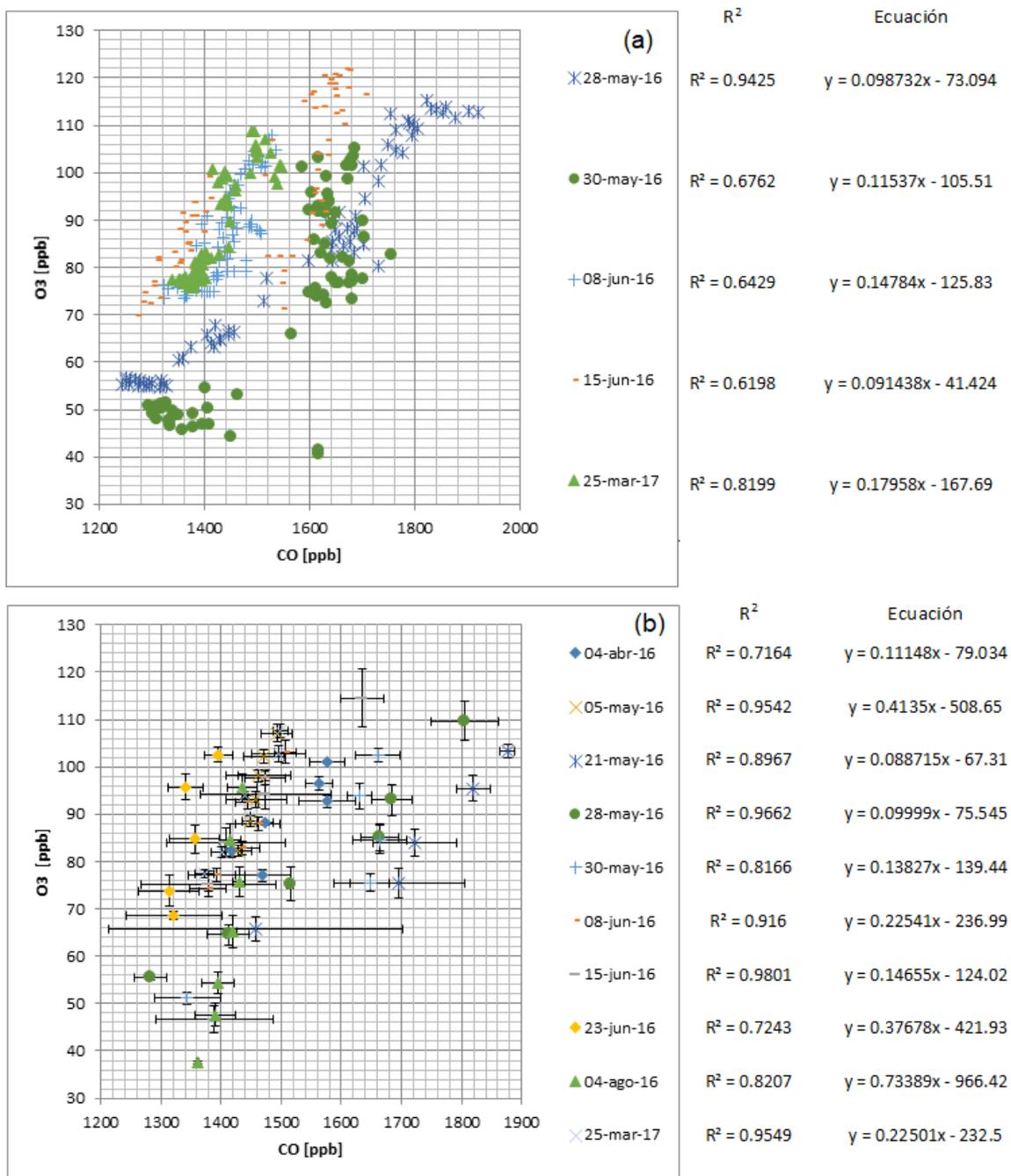


Figura 31. Gráficas y ecuaciones del análisis de correlación lineal de concentraciones vespertinas de CO y O₃ registrados en la estación RUOA para días evento que resultaron con cociente (pendiente) O₃/CO positiva y con R² significativa entre 2016 y 2017: (a) dispersión de datos directos sin agrupamiento; (b) datos agrupados. La gráfica de correlación incluye las barras de desviación estándar asociada a cada especie y grupo.

Los días en que se observó una fuerte dispersión en varias de las regresiones asociadas a una R^2 baja podrían ser indicadores de que el paso de estas parcelas por ciertas zonas de la ZMCS con altas emisiones “frescas” de CO y NO_x alteraron ligeramente la concentración acumulada de ozono acarreada en las parcelas, o bien que esos días se presentaron condiciones de cielos parcialmente nublados que influyeron indirectamente en las reacciones fotoquímicas, pero donde al final dominó la condición original de transporte a Saltillo de las masas de aire.

Este análisis de correlación se repitió con datos de promedio horario de la estación Finanzas, aunque para este caso no se aplicó el método “Binned Scatterplots” por ser datos promedio. Se asumió que a pesar de que cada análisis de correlación involucró menos de 10 datos en comparación con los datos de la RUOA para los que hubo necesidad de realizar conglomerados, la pendiente de la ecuación resultante era representativa del comportamiento esperado de una población más grande de datos. El resultado de este análisis se muestra en el Anexo 1. Cabe señalar que, independientemente del tipo de dato, en general para la estación de la RUOA en los mismos eventos identificados se obtuvo un resultado similar para el caso de Finanzas.

Por otro lado, la Figura 32 muestra las regresiones de eventos en los que, a pesar de que la concentración de ozono fue relativamente alta, no se observó correlación, tal y como se observa en los coeficientes R^2 que resultaron bajos. Incluso en algunos casos la dispersión asemeja a una curva y en otros fue una vertical casi sin pendiente. Se considera que los eventos presentados en la Figura 31, representan la posible influencia de varias condiciones como: recirculación de masas de aire; producción local de ozono importante, y arribo parcial de masas de aire con ozono agotadas en precursores.

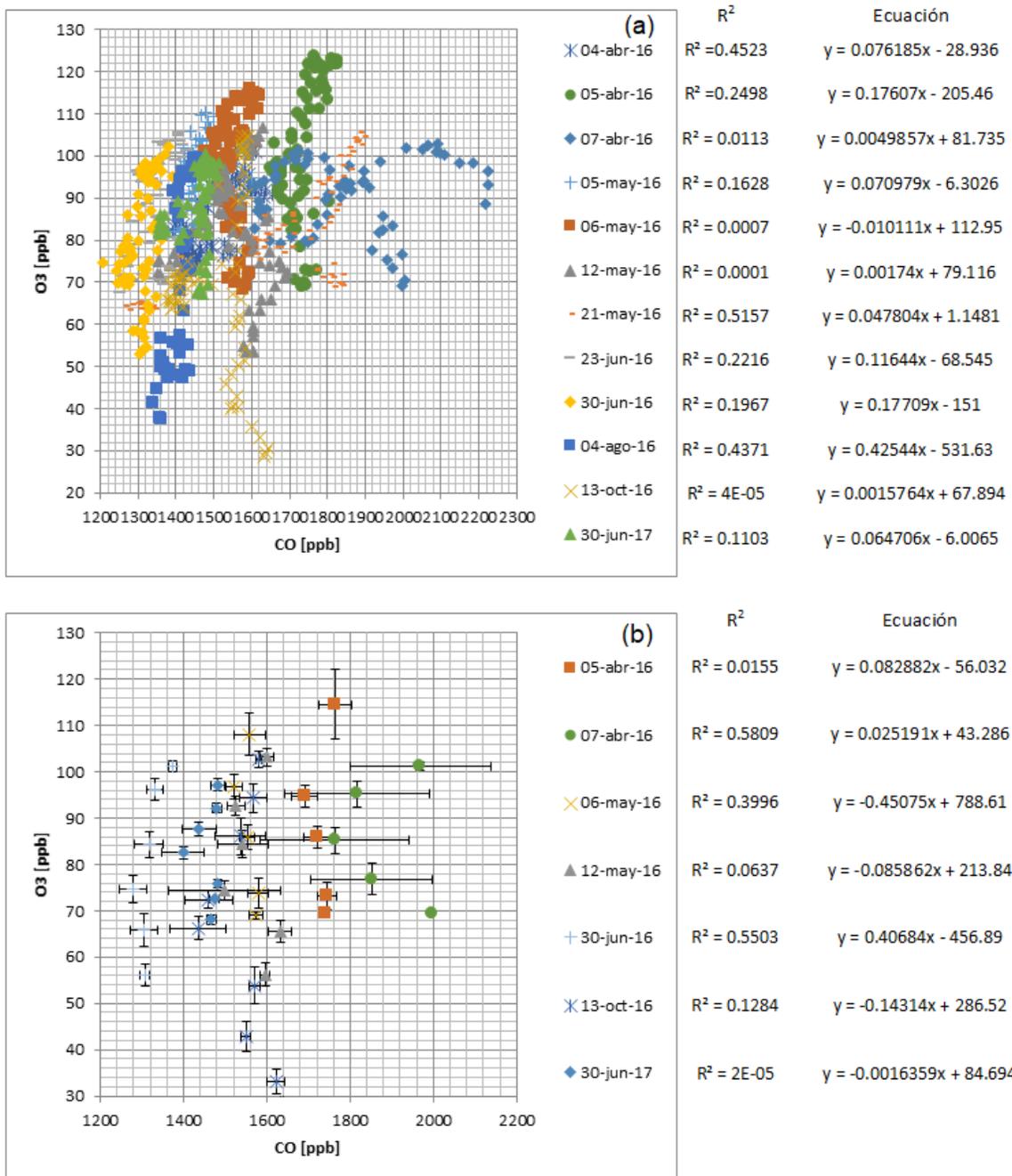


Figura 32. Gráficas y ecuaciones del análisis de correlación lineal de concentraciones vespertinas de CO y O₃ registrados en la estación RUOA para días evento que resultaron con cociente (pendiente) O₃/CO negativa y con R² no significativa entre 2016 y 2017: (a) dispersión de datos directos sin agrupamiento; (b) datos agrupados. La gráfica de correlación incluye las barras de desviación estándar asociada a cada especie y grupo.

5.7 Confirmación de metodología de identificación de eventos de transporte.

03 de mayo de 2016. En la carta sinóptica (Figura 33a) se puede identificar la presencia de un frente estacionario (línea azul y roja) sobre el noreste de México. Estos frentes, generalmente están asociados a un estancamiento de masas de aire, pero con condiciones de turbulencia en la línea teórica en la que se encuentra el frente. Por otro lado, el radiosondeo (Figura 33b) indica que no hubo presencia de inversión térmica en superficie, pero si se presentó una inversión en la altura, pasados los 1520 m. El perfil del punto de rocío en el radiosondeo muestra que por debajo de la capa de inversión las condiciones de humedad fueron altas, posiblemente asociadas a la presencia de nubosidad, lo que pudo afectar las reacciones fotoquímicas.

En la serie de tiempo de CO y O₃ (Figura 33c) se observan la influencia de estabilidad con niveles de CO elevados con niveles de O₃ muy reducidos hasta poco después del mediodía, lo que indica que la producción local de ozono fue limitada por cuestiones meteorológicas. Posteriormente se observan tres etapas. La primera entre aproximadamente las 13 y las 16 horas caracterizada por un incremento relativamente constante de ozono hasta casi llegar a las 80 ppb asociado a un decrecimiento en CO. Esta condición podría estar asociada a la llegada de masas de aire agotadas en precursores, pero ricas en ozono que se sumó a la producción local. La segunda etapa muestra un decrecimiento súbito tanto de ozono como de CO por espacio de aproximadamente una hora. Este comportamiento pudo ser el efecto de la presencia de fuerte nubosidad o incluso algo de precipitación con fuerte turbulencia que favoreció tanto la remoción de O₃ como la dispersión de CO. En seguida se presenta la tercera etapa donde tanto el ozono como el CO se incrementan hasta poco antes de las 18 horas asociada a la llegada de masas de aire. Posteriormente a este repunte del O₃, éste contaminante tiende a una reducción sostenida en tanto que el CO continúa su incremento, lo que indica una influencia clara de emisiones frescas intensas del tráfico nocturno que se distingue por el aumento sostenido en CO (y en consecuencia a los NO_x asociados) con condiciones de baja dispersión y que llevan incluso a que los niveles de ozono disminuyan a más de la mitad de su concentración de fondo (15 ppb) cerca de la medianoche.

Al revisar las retrotrayectorias (Figura 33d) se observa que las parcelas de aire a 50 y 100 m de altura, provienen del noreste de Saltillo y no pasan por/o cerca de la Zona Metropolitana de Monterrey, mientras que la de 500 m proviene del sur. Finalmente, la correlación CO vs O₃ (Figura 33e) muestra una pendiente $\Delta O_3/\Delta CO$ negativa, con un coeficiente de correlación R² significativo, lo que indica que, el ozono registrado ese día en Saltillo fue el resultado de la combinación de varios procesos, dominando la influencia meteorológica.

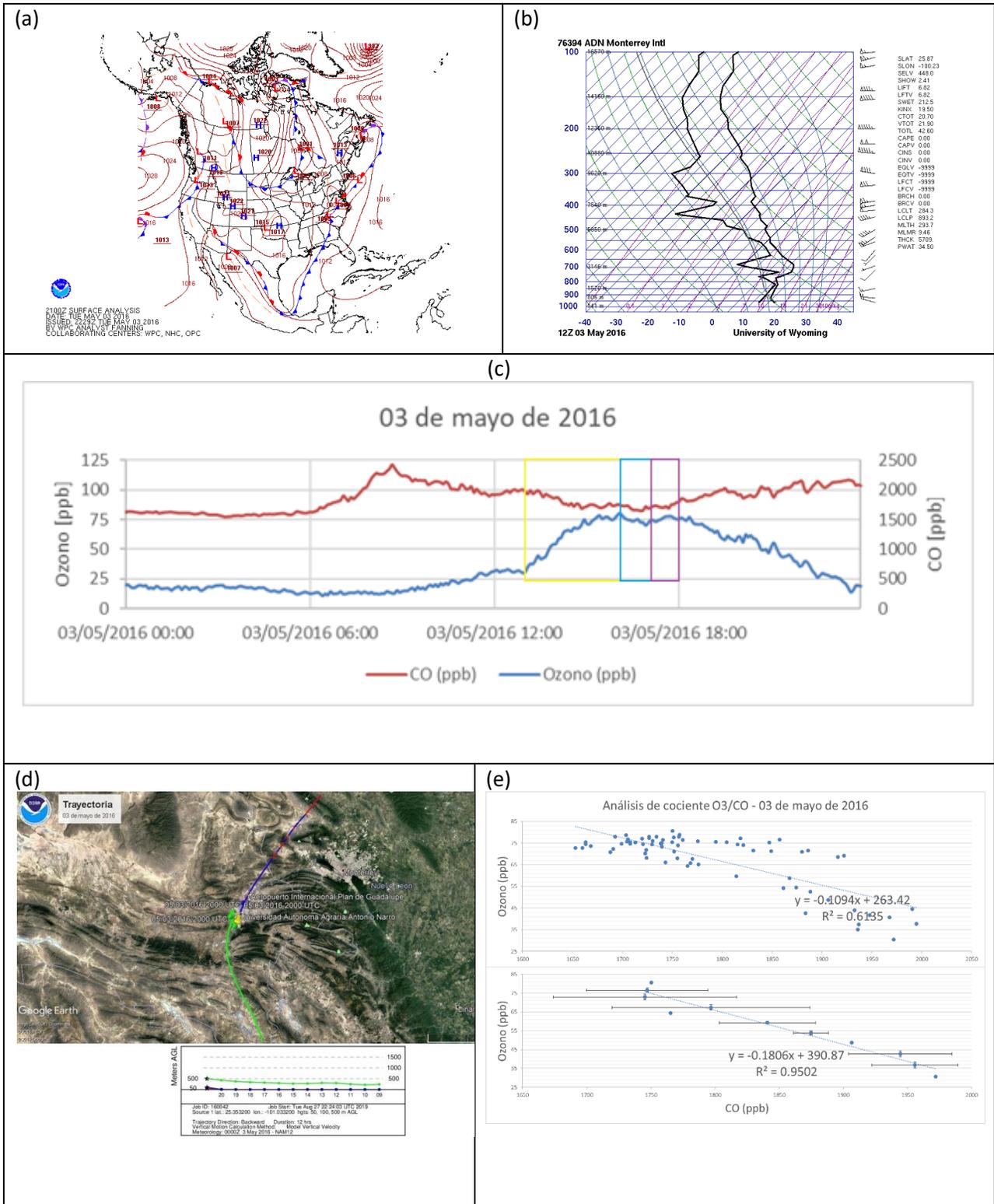


Figura 33. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O₃, (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O₃ vespertinos para el 03 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.

04 de mayo de 2016. En la carta sinóptica de análisis de superficie para este día (Figura 34a) se puede apreciar que el frente estacionario, observado el día anterior, prácticamente permaneció sobre el NE del país con un ligero desplazamiento hacia el Golfo de México, lo que pudo llevar a condiciones de inestabilidad, dado que del lado oriente se tenía la influencia de un sistema de alta presión, mientras que del lado del Pacífico se tenía un sistema de baja presión. Los perfiles del radiosondeo (Figura 34b) para este día muestran que por la mañana la turbulencia fue buena sin presencia de capa de inversión cercana a la superficie, con una capa estable de espesor relativamente grande por arriba de los 3000 m con otra de menor espesor por arriba de los 5000 m. Nuevamente se observa que el perfil del punto de rocío casi toca al de la temperatura, indicando alta probabilidad de nubosidad y precipitación.

La serie de tiempo de CO y O₃ (Figura 34c) muestra niveles nuevamente altos por la mañana de CO y muy bajos de O₃, indicando nuevamente estabilidad. La producción de ozono local inicia por la mañana y se sostiene en forma intermitente hasta poco después del mediodía para dar paso a cuatro etapas en el periodo vespertino. La primera de producción local de ozono con el inicio de la llegada de masas de aire que incrementan el ozono y que van asociadas a la reducción de CO. La segunda etapa muestra la caída de O₃ posiblemente por nubosidad o algo de precipitación. Posterior a este evento corto, se restablece la llegada de masas de aire hasta alcanzar aproximadamente 95 ppb alrededor de las 17:30 horas y que estuvo asociada a un cambio leve al incremento en el CO. La última inmediatamente posterior al máximo, con influencia local, ya que el CO se incrementa mientras el O₃ cae.

Al revisar las retrorayectorias que pasaron por la estación de monitoreo a las 15 horas (Figura 34d), se observa que las parcelas de aire a 50 y 100 m de altura, provienen del norte de Monterrey (Escobedo), mientras que la de 500 m proviene de poco más al sur. Esta combinación de condiciones da por resultado una gran dispersión en los datos en la regresión CO vs O₃. La correlación CO vs O₃ (Figura 34e) resultó en una pendiente negativa tanto en la correlación con los datos de promedios de 5 min como con los datos agrupados, ambas con una R² no significativa.

Al igual que el día anterior, la influencia meteorológica y local pudo ser importante, ya que si bien hubo evidencia de transporte de la zona metropolitana de Monterrey, el sostenimiento de las reacciones de química atmosférica asociadas fue parcialmente limitado.

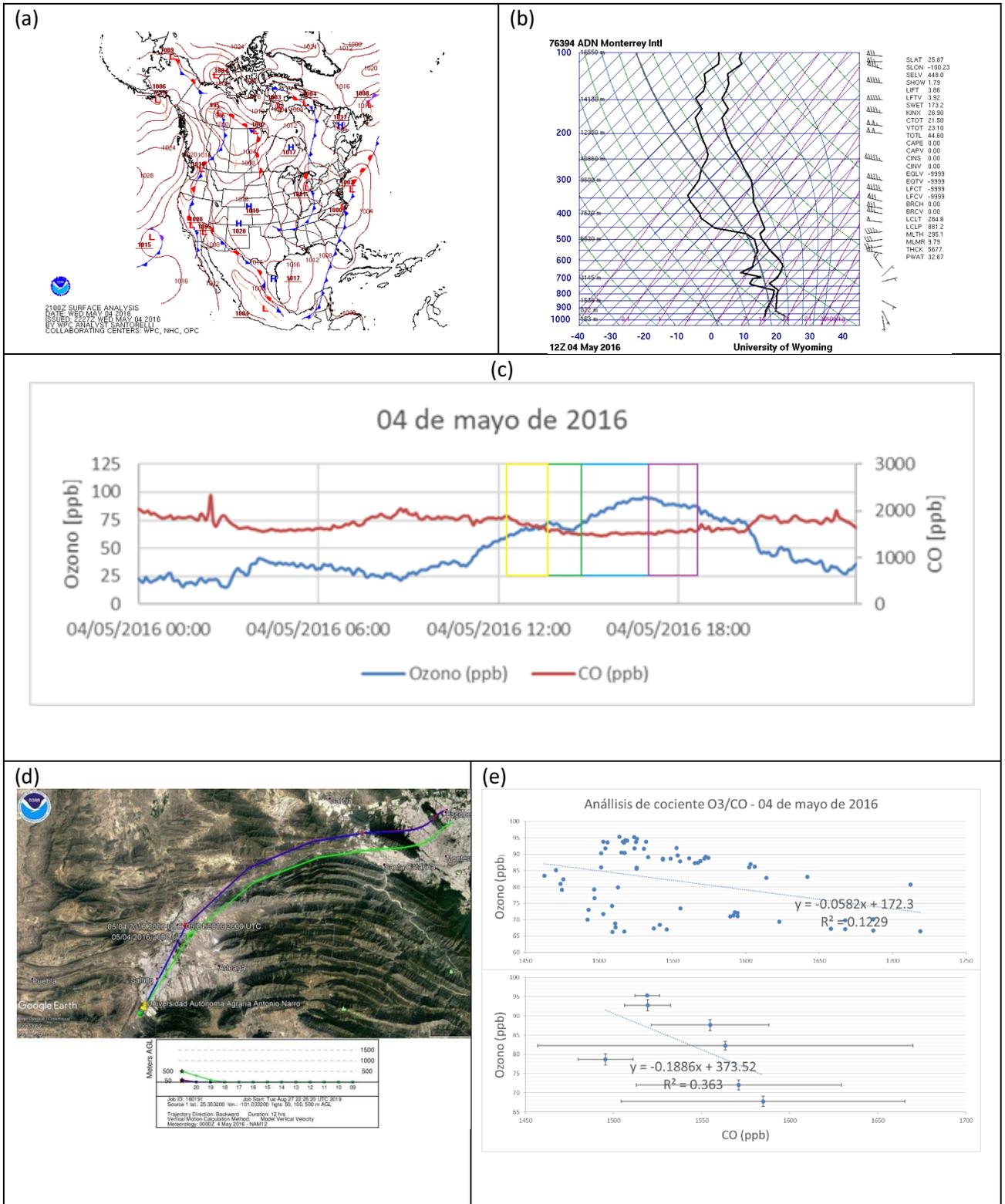


Figura 34. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O₃, (d) retro trayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O₃ vespertinos para el 04 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.

05 de mayo de 2016. La Figura 35a muestra que este día el sistema estacionario parece descomponerse quedando el noroeste del país bajo la influencia de un sistema de alta presión mejor definido, que generalmente afecta al país después del paso de un frente frío. Este día ocurrió un evento de ozono con concentración de 110.43 ppb (Figura 35c), se puede apreciar un sistema de alta presión (1012 mb) en la región norte del país (Figura 35a), lo que favorece el estancamiento de masas de aire.

El correspondiente radiosondeo de la mañana (Figura 35b), muestra dos capas de inversión, una a nivel superficie y la otra en altura con una capa intermedia estable. No obstante, y a diferencia de los previos días, el perfil vertical del punto de rocío no se encuentra próximo al de temperatura, lo que sugiere que favoreció cielos despejados.

La serie de tiempo de CO y O₃ para este día muestra una dinámica típica de formación local de ozono de áreas urbanas, que se aprecia desde temprano, cuando inicia la producción fotoquímica del ozono en anticorrelación con el CO, que es trazador de emisiones frescas de NO. Así cuando el CO aumenta, disminuye el ozono y viceversa. El nivel de CO inicial no es tan elevado como en los días previos, aunque es indicativo de que su asociación con los NO_x emitidos por la mañana son altos, dados los niveles de ozono registrados del orden de 20 ppb. El periodo de formación local de ozono sufre una transición hacia el incremento en los niveles de éste contaminante a una tasa constante poco después del mediodía, que a su vez va asociado con un incremento menor, pero es detectable en los niveles de CO bajo comportamiento similar al del ozono hasta que, alrededor de las 15 horas ya se registren 100 ppb de ozono. Este periodo muestra que el cambio entre producción local y el inicio de la llegada de parcelas de aire con O₃ todavía está en proceso de producción. Al llegar a aproximadamente las 100 ppb, se aprecia una aparente supresión en la acumulación del mismo entre las 15 y las 16 horas, indicando posiblemente el inicio del registro de O₃ “envejecido” transportado sin contribuciones locales dada la hora del día que persiste hasta poco antes de las 18 horas cuando llega a registrarse concentraciones del orden de 110 ppb de O₃. Asimismo, existe un incremento de CO a una tasa más intensa. Finalmente, la última etapa después de las 18 horas ya muestra el decaimiento de O₃ al no haber una mayor producción por la hora y por efecto de remoción por las emisiones frescas de NO_x locales.

La revisión de las retrotrayectorias que pasaron por Saltillo a las 15 horas (Figura 35d), muestra que las parcelas de aire en los tres niveles inicialmente siguieron un “loop” sobre la Sierra Madre Occidental, pasaron sobre el noroeste de la Zona Metropolitana de Monterrey y después prosiguieron su viaje hacia Saltillo, por lo que existe una influencia de la misma en el transporte de contaminantes hacia Saltillo.

La confirmación de que esto fue un claro ejemplo de la combinación entre ozono formado localmente con la adición e influencia de llegada de masas de aire ricas en ozono desde Monterrey (Figura 35e). Mientras que la gráfica de dispersión sugiere una tendencia a pendiente positiva mezclada con algunos casos de anticorrelación, el análisis de la correlación con datos agrupados resulta en una pendiente claramente positiva con una R² del orden de 0.85.

06 de mayo de 2016. Al igual que el día anterior, se puede apreciar la permanencia de un sistema de alta presión en la región noreste de México, característico de movimientos descendentes del viento vertical (subsistencia) y que favorece la presencia de cielos despejados (Figura 36a). De la misma forma, se observa que, durante la mañana, se registró una delgada capa de inversión sobre superficie, otra entre los 500 y 800 m y una más en la altura entre 1800 y 2000 m de altura (Figura 36b). El perfil del punto de rocío se mantiene separado del de la temperatura, por lo que pudieron presentarse condiciones de cielos despejados.

En la serie de tiempo (Figura 36c) se aprecia que ocurrió una dinámica un tanto similar a la del día anterior. Desde el amanecer y hasta alrededor de las 9:30 horas hay una fuerte restricción local tanto a la formación de ozono como a la dispersión de CO, observándose periodos cortos de anticorrelación entre ambos. El nivel de CO oscila entre 1500 y 2000 ppb, mientras que el de ozono entre 15 y 60 ppb, situación poco usual. Posiblemente, hubo atrapamiento de ozono sobre la capa superficial de inversión que, conforme ésta fue destruyéndose fue acarreado a la superficie donde rápidamente era titulado por NO fresco del tráfico matutino. Después de un periodo corto de estabilización, el O₃ sigue una tasa de incremento constante mientras que el CO decrece a una tasa relativamente constante hasta poco después del mediodía, indicando producción local de ozono. Posteriormente, mientras el O₃ continúa su aumento, el CO se estabiliza y muestra una ligera tendencia a incrementarse mostrando una correlación en su comportamiento con el ozono, lo que sugiere que estas masas de aire provenían de fuera de la cuenca atmosférica donde se asienta Saltillo. Esta tendencia perdura hasta aproximadamente las 15 horas llegando el ozono a unas 116 ppb y el CO a ~ 1600 ppb. No obstante, en seguida ocurre una tasa de decaimiento en la concentración de ozono asociada a una disminución de CO sugiriendo que posiblemente ocurrió una recirculación de masas de aire que previamente pasaron por Saltillo y que en su retorno ya tenían la condición de “envejecidas” con un contenido de ozono cada vez menor debido probablemente a mecanismos de remoción en superficie en zonas sin emisión de tipo urbano. Esta dinámica presenta un ligero cambio cerca de las 17 horas cuando se aprecia que se incrementa ligeramente el CO, aunque este mecanismo no llega a ser significativo. Más tarde, se restablece la influencia nocturna de emisión fresca de contaminantes de origen vehicular (CO y NO_x) asociado a la remoción de ozono del anochecer.

Las trayectorias de las parcelas de aire que pasaron por los sitios de monitoreo a las 15 horas, indican que las parcelas que se encuentran en los niveles de 50 m y 100 m tuvieron un origen matutino en Monterrey, mientras que las de 500 m tuvieron un origen más al sur de esta zona metropolitana (Figura 36d).

La combinación de estos mecanismos de ocurrencia de ozono conlleva a que las gráficas de análisis de correlación (Figura 36e) muestren dos tendencias, una hacia el incremento tanto en el ozono como en el CO, y otra en el sentido opuesto, un decremento en el ozono al incrementarse el CO. La R² (0.0007) indica que si se considera todo el periodo vespertino no existe una posibilidad de correlación. Esto indica que se podría separar la dispersión a cada uno de los dos periodos, resultando posiblemente en mejores correlaciones y se confirmaría la llegada de masas de aire de Monterrey en la primera parte de la tarde.

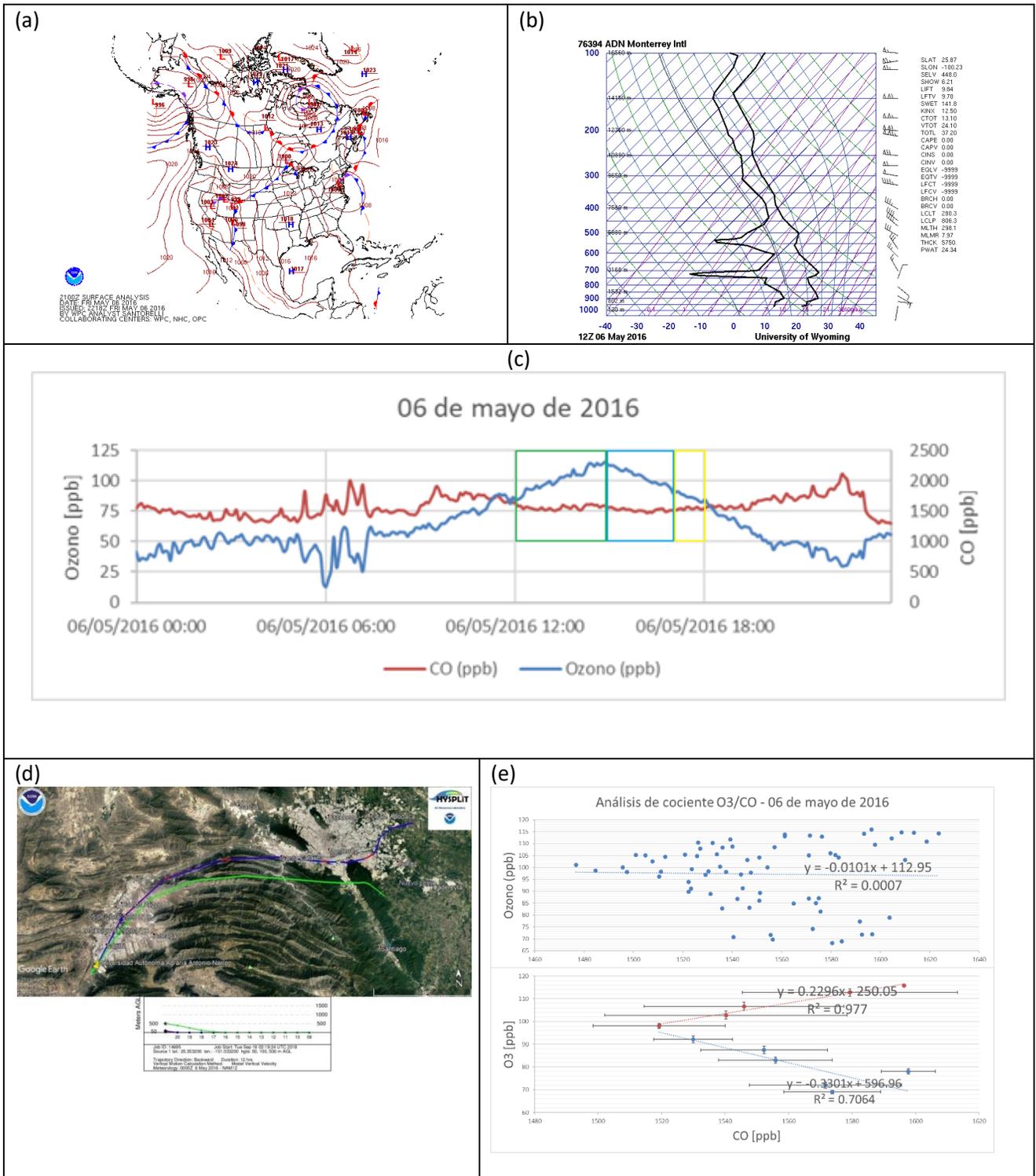


Figura 36. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O₃, (d) retro trayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O₃ vespertinos para el 06 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.

07 de mayo de 2016. En la carta sinóptica (Figura 37a) se puede apreciar que el sistema de alta presión que había permanecido sobre el NE de México se desplazó hacia el suroeste de Estados Unidos quedando el norte del país bajo la influencia de un sistema de baja presión. El perfil de temperatura del radiosondeo matutino (Figura 37b) muestra que hubo inestabilidad cerca de la superficie, aunque entre los 750 y 2000 msnm se ubicó una capa de inversión de gran espesor para posteriormente observarse gran inestabilidad conforme se incrementó el nivel de altura. El perfil del punto de rocío muestra condiciones de alta humedad cerca de la base de la capa de inversión, lo que pudo estar asociado a la presencia de nubosidad en la altura.

La serie de tiempo de CO y O₃ (Figura 37c) muestra que desde el amanecer y hasta cerca de las 14 horas persistieron condiciones de turbulencia y nubosidad dado que los procesos fotoquímicos estuvieron restringidos. Si bien por ser éste día sábado las emisiones de precursores locales son menores debido a que el tráfico vehicular matutino se reduce, ambos contaminantes CO y O₃ permanecen a un nivel relativamente bajo. Sin embargo, alrededor de las 14 horas se presenta un incremento súbito tanto de ozono como CO que siguen comportamientos similares de acumulación creciente por las siguientes dos horas hasta alcanzarse cerca de 95 ppb de O₃ y de 2000 ppb de CO. Es posible que en este periodo haya ocurrido el rompimiento de la capa de inversión y llevado tanto al mezclado de contaminantes atrapados dentro de esta capa hacia la superficie como la llegada de masas de aire envejecidas. Posterior al registro del máximo en las concentraciones, se presenta la reducción simultánea rápida que persiste hasta antes de las 18 horas posiblemente por el efecto de turbulencia y dispersión, para seguir ya el periodo de disminución en los niveles de O₃ e incremento de CO por tráfico local.

Las retrotrayectorias estimadas para este día con llegada al sitio de monitoreo a las 15 horas muestran que en general hubo una recirculación contraria al sentido de las manecillas del reloj típica en zonas bajo la influencia de sistemas de baja presión (Figura 37d). La hipótesis de que hubo un arrastre de ozono envejecido de la altura hacia la superficie parece reforzarse al observar el cambio de nivel de altura de las trayectorias. A las 3 de la mañana, hora inicial del cálculo de las trayectorias, todas se ubican por arriba de los 1000 m sobre la superficie, estando las que arribaron a 50 m y 100 m separadas de la que arribó a 500 m. Por la mañana, las trayectorias de los 50 m y 100 m apenas se acercan a Monterrey, mientras que la de 500 m está al norte de Saltillo, y en las siguientes horas, todas las trayectorias giran hacia Saltillo a un nivel cercano a la superficie, pero sobre las elevaciones de la Sierra Madre Oriental. Después tomaron un rumbo hacia el sur e ingresaron a la zona metropolitana, coincidiendo con el aumento súbito en CO y O₃.

La gráfica de dispersión de los registros de promedios de 5 min de CO y O₃ (no mostrada en la Figura 37) resultó en un conjunto disperso de separar y agrupar los datos, de acuerdo a si la concentración fue menor o igual a 60 ppb. Se obtienen dos tendencias (Figura 37e): una con pendiente positiva, pero con gran dispersión en los datos ($R^2 = 0.34$) al periodo de arrastre de las masas de aire envejecidas a superficie, y otra con una pendiente negativa mejor definida ($R^2 = 0.98$) asociada al periodo de estabilidad y de dispersión y turbulencia.

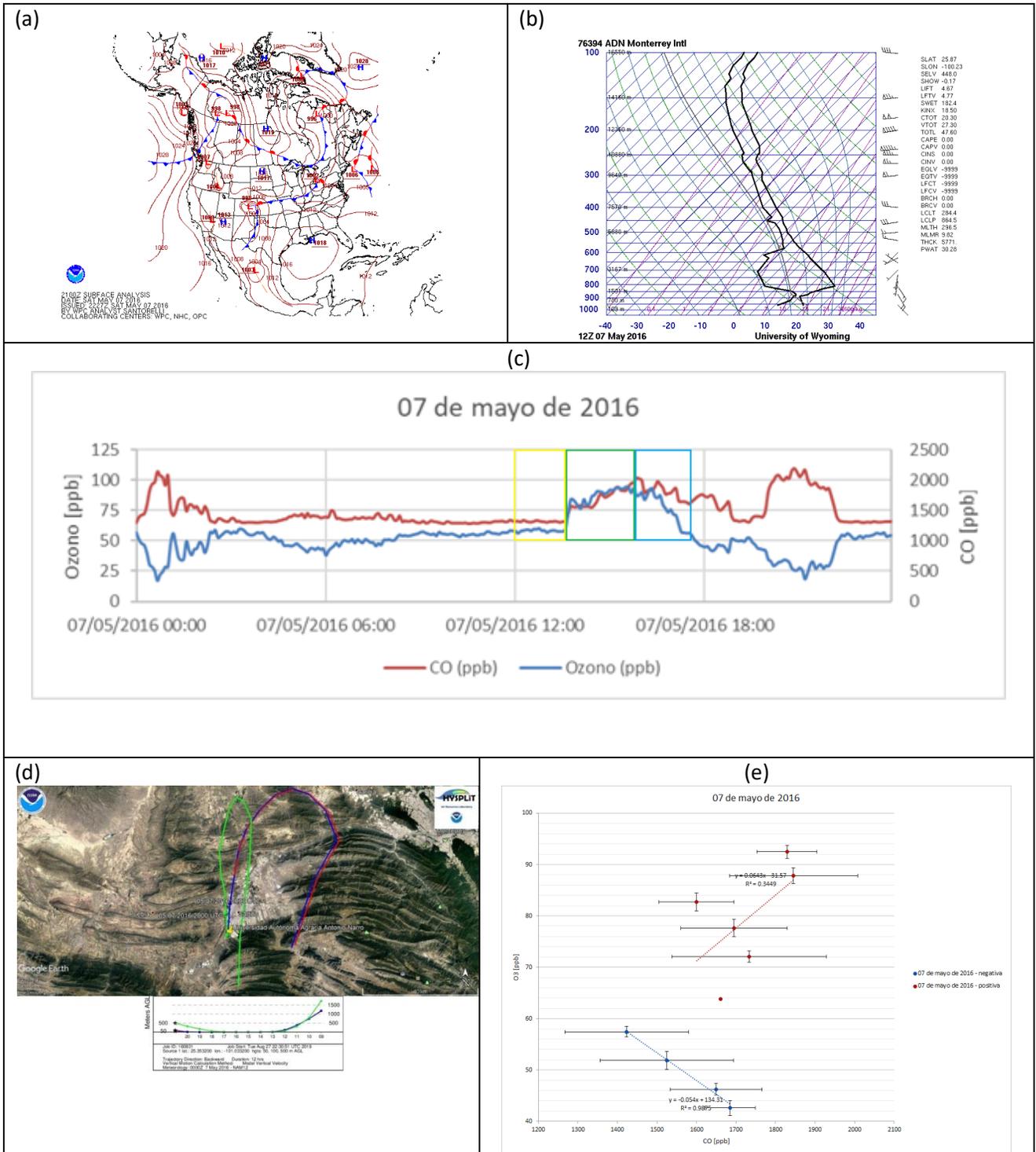


Figura 37. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O₃, (d) retro trayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O₃ vespertinos para el 07 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.

08 de mayo de 2016. En la carta sinóptica (Figura 38a) se puede apreciar que éste día hubo un sistema de baja presión sobre la parte central del norte de México, y el radiosondeo (Figura 38b) indica el perfil vertical de temperatura característico de inestabilidad desde la superficie hasta cerca de los 15 km de altura, mientras que el del punto de rocío prácticamente fue pegado al de temperatura, lo que sugiere que prevalecieron las condiciones de nubosidad.

La serie de tiempo de los promedios de 5 min de CO y O₃ (Figura 38c) confirma la ocurrencia de las condiciones asociadas al sistema de baja presión anteriormente descrito, ya que la producción fotoquímica de ozono estuvo limitada hasta cerca de las 15 horas. Es posible que el viento haya provenido de zonas rurales en este periodo, ya que los niveles de CO registrados también fueron relativamente bajos y constantes. Al final de este periodo, se presentó un incremento súbito tanto en CO como O₃ bajo un comportamiento de anticorrelación, lo que sugiere una eventual recirculación de masas de aire sobre la zona metropolitana de Saltillo conteniendo NO_x fresco. No obstante, los niveles de O₃ al final de este periodo de no más de 2 horas, fueron del orden de 60-65 ppb. En la serie de tiempo se observa que, alrededor de las 17 horas hay un nuevo incremento en O₃ con un comportamiento de correlación corto al final del periodo con CO alcanzándose un máximo de 77 ppb en torno a las 18 horas. Este incremento pudo deberse al paso de masas de aire transportado de fuera de Saltillo. Sin embargo, una vez alcanzado éste máximo, la concentración de O₃ tiende a estar anticorrelacionando con CO, lo que sugiere una recirculación del aire en la zona metropolitana.

Las retrotrayectorias (Figura 38d) obtenidas para este día con paso a 50 m, 100 m, y 500 m sobre la superficie sobre la estación de monitoreo confirman lo antes planteado: previo al incremento del ozono después de las 15 horas, las masas de aire tuvieron un origen matutino en áreas rurales, incluso desprovistas de vegetación que arriban a Saltillo por el sector noroeste del valle sin asentamientos urbanos. Es posible que después de esta hora, las masas de aire hayan continuado con esa ruta, pero ahora recirculando sobre el área metropolitana, lo que seguramente confirmaría la explicación presentada líneas arriba.

Finalmente, la gráfica del análisis de correlación de los datos vespertinos sin agrupamiento de CO y O₃ (Figura 38e) muestra la formación de tres “clusters” representando cada uno de ellos cada condición de las anteriormente mencionadas con una aparente tendencia a pendiente positiva, pero con datos dispersos ($R^2 = 0.49$). Incluso, se podría proponer que el “cluster” intermedio en la gráfica tiende más a tener una pendiente negativa. Al realizar el agrupamiento del total de los datos por “paquetes” sin distinción del periodo, resulta una correlación positiva con un coeficiente de correlación R^2 de 0.95. Sin embargo, dado que los niveles de O₃ en general fueron bajos, y la dispersión de los datos de CO es muy clara, no se puede considerar que el ozono registrado sea de origen asociado a transporte de una zona urbana fuera de Saltillo.

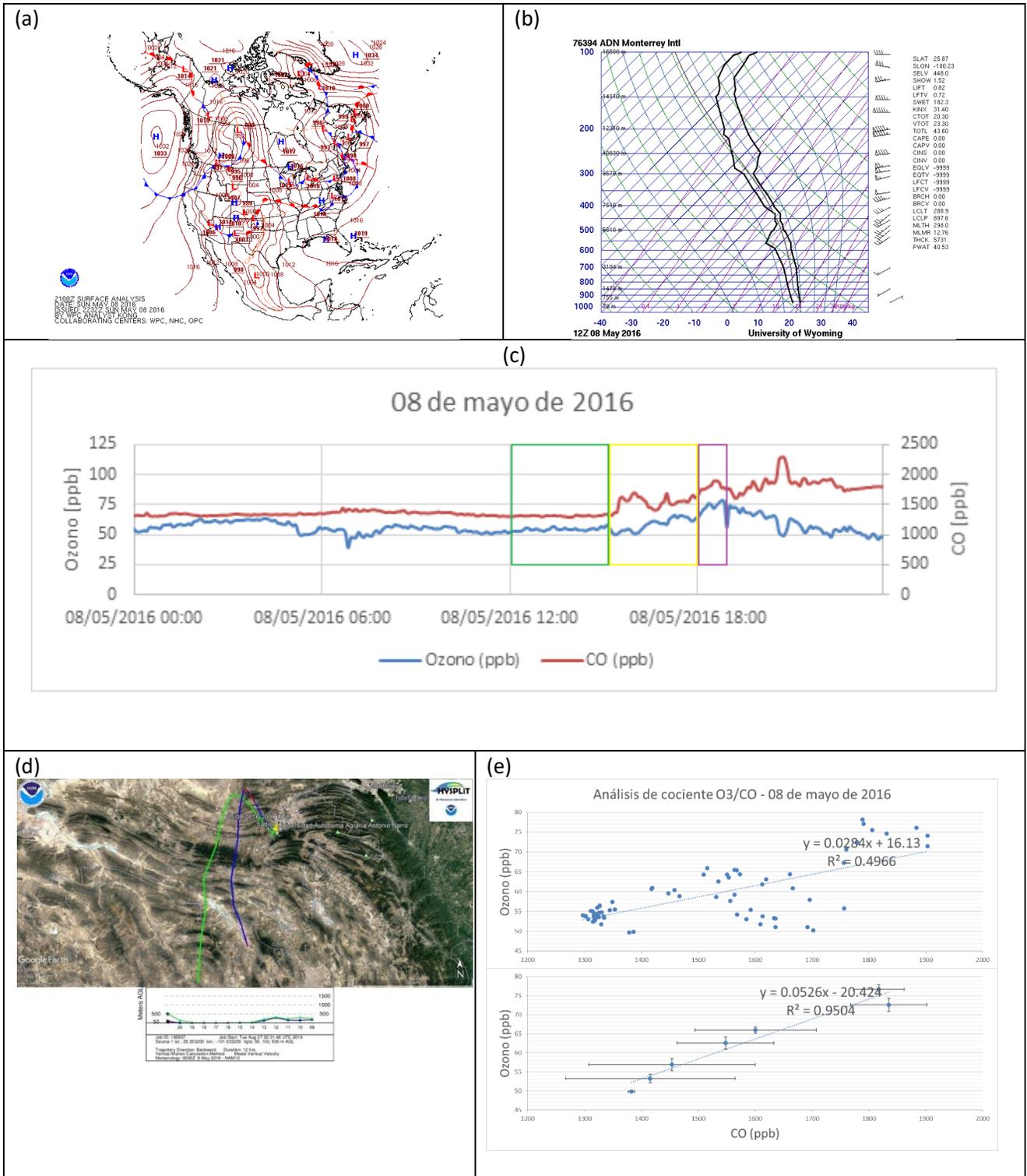


Figura 38. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O₃, (d) retrotrayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O₃ vespertinos para el 08 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.

09 de mayo de 2016. Al igual que para el 08 de mayo, la carta sinóptica (Figura 39a) y el radiosondeo (Figura 39b), muestran condiciones atmosféricas inestables, debido a la persistencia de un sistema de baja presión en el centro norte de México. De igual forma, los perfiles de temperatura y punto de rocío del radiosondeo matutino indican inestabilidad completa y punto de rocío constante cercano al de la temperatura ambiente. En consecuencia, las condiciones meteorológicas en la región fueron poco favorables a la ocurrencia de mecanismos fotoquímicos.

La serie de tiempo (Figura 39c) confirma que las condiciones arriba mencionadas no llevaron a niveles de ozono importantes. La gráfica muestra que los niveles de CO nocturno fueron mayores a los matutinos y que hasta antes del amanecer, estuvieron anticorrelacionados con el ozono y estuvieron variando posiblemente por la ocurrencia de recirculación regional de masas de aire que introducía ozono de fondo a la ciudad. Al amanecer, los niveles de CO muestran un pequeño “pico” asociado al tráfico matutino de este día hábil (lunes) y el ozono presenta una formación rápida que se estanca a media mañana por debajo de las 50 ppb por un par de horas, para después presentar una tendencia general a decrecer en paralelo con los niveles de CO hasta aproximadamente las 14 horas, pero mostrando cortos periodos de correlación y anticorrelación entre ambos. Este comportamiento sugiere que estuvieron pasando parcelas de aire con un origen fuera de zonas urbanas con contenido pobre en NO_x , bajo condiciones de favorecimiento de remoción de O_3 por contacto con superficies. Al final de este periodo, hay una recomposición en los niveles de CO que revierten su tendencia a la disminución para aumentar hasta antes de las 18 horas, mientras que el ozono sigue una tasa de abatimiento constante hasta cerca de 30 ppb al final de este periodo. El hecho que aumente el CO y el O_3 disminuya en forma intermitente implica que estuvieron ingresando parcelas de aire pobres en ozono, provenientes de zonas rurales con emisiones limitadas de precursores a la zona metropolitana, por zonas cada vez más influenciadas por emisiones frescas de CO (y NO_x), lo que favoreció la remoción de este O_3 .

Las retrotrayectorias asociadas con paso a los 50 m, 100 m, y 500 m de altura sobre la superficie a las 15 horas (Figura 39d), confirman la explicación antes sugerida de haber tenido un origen y trayecto sobre zonas despobladas, para finalmente ingresar a la zona urbana de Saltillo por el sureste. De hecho, las masas de aire que siguieron estas trayectorias iniciaron su recorrido a una altura cercana a los 1000 m de altura. Mientras que las masas de aire con arribo final a 50 m y 100 m siguieron una ruta por arriba de los 200 m la mayor parte del tiempo, la de los 500 m viajó casi todo el tiempo en torno a este nivel. En las últimas dos horas las de 50 m y 100 m fue cuando se acercaron a la superficie.

Finalmente, el análisis de correlación en sus dos formas, datos directos y datos agrupados (Figura 39e), claramente mostraron la dominancia del efecto de remoción de ozono, ya sea por contacto con la superficie y/o por titulación con NO con pendientes negativas. En el caso de los datos directos, el coeficiente de regresión fue de $R^2 = 0.73$ y el de datos en paquetes de $R^2 = 0.92$.

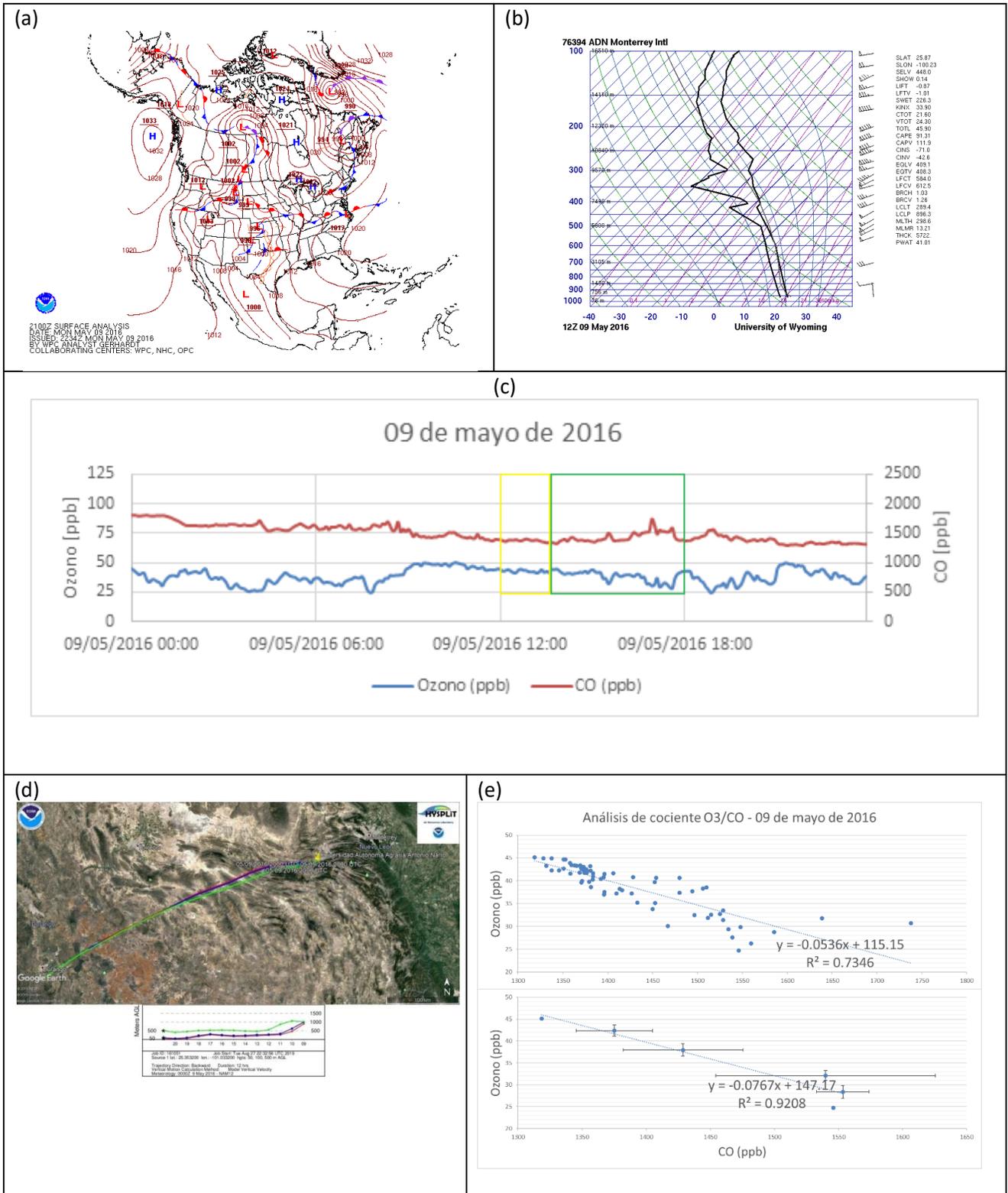


Figura 39. (a) Carta sinóptica, (b) radiosondeo, (c) serie de tiempo de CO y O₃, (d) retro trayectorias y (e) análisis de correlación entre CO y O₃ vespertinos para el 09 de mayo de 2016 con enfoque en la región de Saltillo, Coahuila.

6. Conclusiones

Se presenta el resultado del análisis de datos de concentración de ozono y monóxido de carbono registrados entre 2016 y 2017 en las estaciones de monitoreo Finanzas, del Gobierno del Estado de Coahuila, y RUOA del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM en Saltillo, Coahuila, con el fin de determinar por procedimientos técnico-científicos el origen de los altos niveles de ozono registrados en esta conurbación.

El diagnóstico de la calidad del aire por ozono fue consistente en ambas estaciones, a pesar de que el sitio Finanzas se ubica en el centro de Saltillo y la RUOA en la zona periurbana del sur de la ciudad. En ambos casos se confirmó la ocurrencia de numerosos eventos de ozono por arriba de las dos normas de calidad del aire para este contaminante (95 ppb en promedio horario y 70 ppb en promedio móvil de 8 horas). La correlación entre los registros de ozono en los dos sitios fue buena ($R^2 = 0.72$), siendo los valores en Finanzas ligeramente mayores y con mayor variabilidad que los registrados en la RUOA para el mismo día y hora. No obstante, los picos de ozono coincidieron en fecha y hora.

Para la identificación del sector geográfico del posible origen de las masas de aire que arribaron a los sitios de muestreo, se aplicaron varios filtros tomando como evidencia aspectos físico-químicos, y en algunos de estos filtros se aplicó el criterio de evento de ozono a aquellos días en que se registraron concentraciones en promedio horario por arriba de 95 ppb.

La primera evidencia de que el ozono registrado tuvo un origen lejano se observó en el patrón horario de las concentraciones promedio. Cuando el máximo de ozono se registra después de las 3 de la tarde se considera que no fue formado localmente. De otra manera el máximo se registraría entre las 12 y las 14 horas. En ambos sitios de monitoreo el máximo de ozono en días evento fue ya avanzada la tarde.

La segunda evidencia del posible sector de origen del ozono registrado resulta del análisis de rosas de viento y de rosas de viento de contaminantes para ozono. En todos los casos, la mayor frecuencia de proveniencia de los vientos fue del sector NNE y ocurrió durante el periodo diurno con menores contribuciones del N. En esa dirección se ubica el paso de montaña en la Sierra Madre Oriental identificado como la "Curvatura de Monterrey", y cuya depresión geológica conecta las cuencas atmosféricas de Monterrey y Saltillo.

La tercera evidencia se obtiene de la combinación de: (a) el análisis de retrotrayectorias de masas de aire para días evento o sospechosos de esta condición; (b) la frecuencia de ocurrencia del paso de retrotrayectorias por la zona conurbada de Monterrey y la ruta dominante de viaje de las parcelas de aire hacia los sitios de monitoreo en Saltillo en días evento;; y (c) la interpretación de los posibles mecanismos de química atmosférica asociados a la formación de ozono y al transporte advectivo viento abajo durante la ruta de viaje de las parcelas de aire hacia Saltillo.

El conjunto de las retrotrayectorias dominantes en el análisis estadístico muestra claramente que las parcelas de aire pasaron o tocaron la ZMM horas antes de su arribo a Saltillo, donde se registró la concentración máxima. La posible secuencia de procesamiento y formación de ozono se resume en el esquema idealizado de la Figura 40.

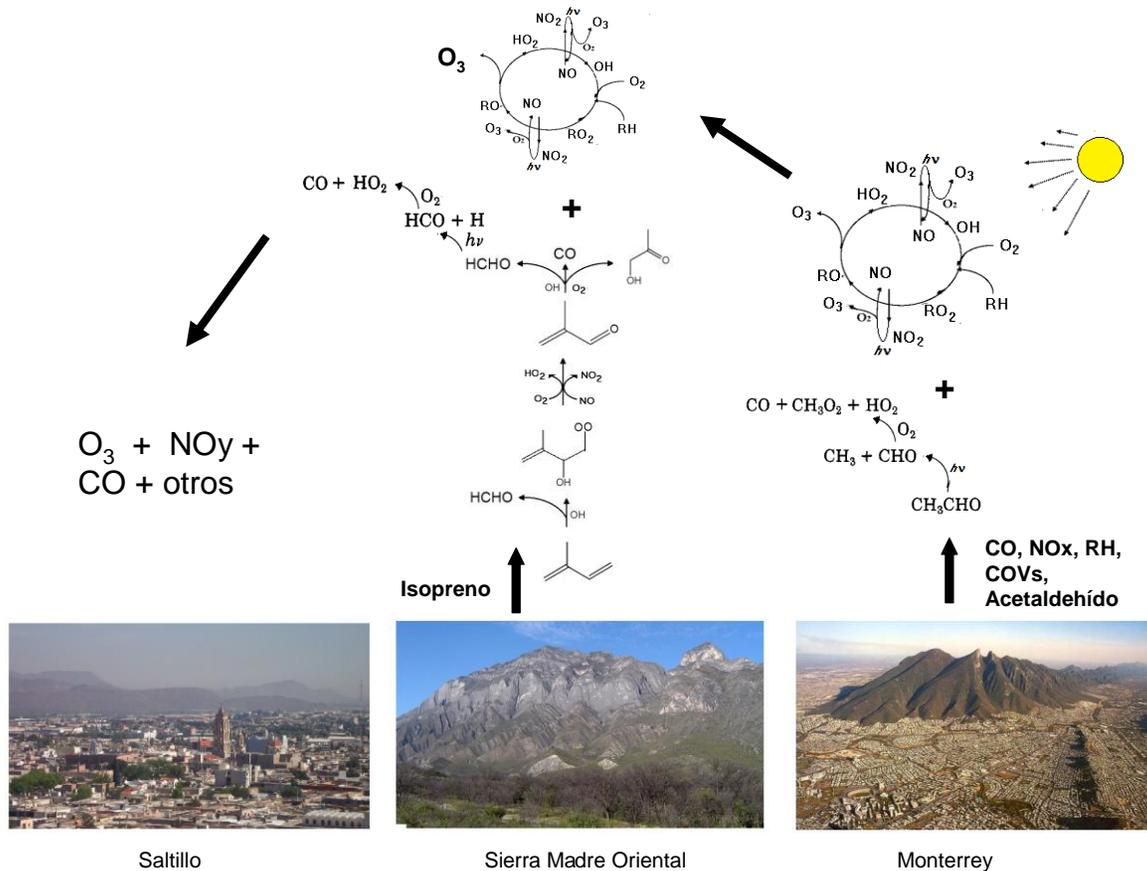


Figura 40. Esquema idealizado del proceso de emisión de precursores de ozono y otros oxidantes en la ZMM, su formación secundarias y acumulación durante su transporte a través de la Sierra Madre Oriental, y su arribo vespertino a la ZMCS. (Fotografías descargadas de Google y son del dominio público)

Una descripción resumida de cada una de las etapas mostradas en la Figura 40 se presenta en las siguientes líneas:

(a) Las emisiones matutinas de CO, óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COV) en la ZMM se acumulan por la mañana por debajo de la capa de inversión y conforme esta capa se descompone por el calentamiento solar matutino, inicia el transporte advectivo de las masas de aire ricas en precursores de O₃ con una intensa actividad fotoquímica. Las parcelas de aire en este periodo incluyen niveles altos de carbonilos como formaldehído y acetaldehído de las emisiones vehiculares de la ZMM.

(b) Entre la media mañana y después del mediodía, se establece formalmente el transporte advectivo de las parcelas de aire hacia Saltillo. La producción fotoquímica de ozono es intensa llevando al agotamiento de los NO_x primarios recogidos en Monterrey y a una mayor acumulación de O₃. Estas parcelas cruzan por zonas de bosques siguiendo el contorno de la “Curvatura de Monterrey”, donde recogen emisiones de isopreno y otros productos de su descomposición debido a su reacción con ozono cercano a la superficie, tales como CO y formaldehído. Este CO se adiciona al ya contenido en las parcelas desde su salida de la ZMM, llevando a una pequeña acumulación.

(c) A media tarde, las parcelas de aire ingresan al noreste del Valle de Saltillo conteniendo altos niveles de ozono acumulado. Ya dentro de la zona urbana de la ZMS las parcelas de aire se mezclan con ozono generado localmente. El efecto más importante que ejercen las emisiones “frescas” de contaminantes en Saltillo en la química de las masas de aire que ingresan de la ruta dominante, es la remoción estequiométrica de O_3 contenido en las parcelas llevando a una pequeña disminución en sus concentraciones conforme cruza por la ciudad.

(d) Ya avanzada la tarde, las parcelas de aire ricas todavía en ozono ya han cruzado Saltillo y se dirigen viento abajo hacia el suroeste de esta zona urbana donde el O_3 es removido por contacto con la superficie o reacción con NO remanente.

La confirmación teórica de que la mayor parte de las trayectorias pasaron por la ZMM fue realizada con el análisis (SDP) modificado que mostró que más del 55% de las parcelas prácticamente cruzaron la zona urbana y que un porcentaje menor pasó por la periferia de la misma. En tanto que a través de la región geológica de influencia de “Curvatura de Monterrey”, convergen la mayoría de las trayectorias para que el 100% de ellas lleguen y pasen por Saltillo.

La corroboración de que prácticamente todas las trayectorias evaluadas consistieron de parcelas de aire envejecidas se logró con la evaluación del cociente CO/O_3 , que fue obtenido del análisis de correlación de datos promedio de cada 5 minutos de CO y O_3 entre las 13 y las 18 horas en los días evento.

Finalmente, para corroborar que en días no considerados evento, el transporte de masas de aire o bien no provino de Monterrey o hubo una combinación de condiciones meteorológicas adversas para la producción de ozono, o de dominancia de producción local de O_3 . Se analizó a detalle un periodo semanal donde los niveles de ozono registrados variaron notablemente. El resultado mostró que bajo la influencia de condiciones meteorológicas favorables a la producción fotoquímica y de transporte de vientos a través la Sierra Madre Oriental sobre la región de la “Curvatura de Monterrey” ocurre un evento de ozono en Saltillo. Asimismo, se corrobora que bajo estas condiciones, el análisis de correlación de CO vs. O_3 muestra una pendiente positiva y un coeficiente R^2 alto, lo que confirma indirectamente la propuesta de mecanismos químicos de reacción asociados a la formación y acumulación de ozono con principal origen en la emisión de precursores en la ZMM y con arribo a Saltillo. Conforme estas condiciones cambiaron, tanto la formación y los patrones de registro de ozono cambiaron y disminuyeron, respectivamente, y el cociente CO/O_3 refleja en parte la no ocurrencia de transporte de Monterrey.

Con los resultados obtenidos, se confirma la hipótesis de que existe transporte de masas de aire ricas en ozono a nivel de mesoescala provenientes de la zona metropolitana de Monterrey, Nuevo León hacia Saltillo, Coahuila, y éste ozono puede estar sumándose al ozono generado localmente, ocasionando un incremento importante de concentraciones de este contaminante a niveles por arriba de las normas mexicanas de calidad del aire de este contaminante.

La presente tesis muestra que el problema de intercambio de masas de aire interestatal está presente entre los Estados de Coahuila y Nuevo León, por lo que es necesario que los programas de mejoramiento de calidad del aire en ese sector del país se realicen en forma conjunta.

Los procedimientos utilizados en este trabajo pueden ser utilizados para identificar el transporte intercuenas de contaminantes en México.

7. Referencias

Ahrens, D, Henson, R. (2015) *Meteorology today: An Introduction to Weather, Climate and Environment* (11ª Ed.). Cánada: Cengage Learning.

Ainsworth, E. A., Yendrek, C. R., Sitch, S., Collins, W. J. & Emberson, L. D. (2012) The effects of tropospheric ozone on net primary productivity and implications for climate change. *Annu. Rev. Plant Biol.* 63, 637–661.

Arya, S. P. (2001) *Introduction to micrometeorology*. North Carolina, USA: Academic Press.

Bae, M. S., Schwab, J. J., Chen, W. N., Lin, C. Y., Rattigan, O. V., Demerjian, K. L. (2011) Identifying pollutant source directions using multiple analysis methods at a rural location in New York. *Atmospheric Environment*, 45(15), 2531-2540.

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.

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 NorthAmerican Perspective*. EPRI 3412 Hillview Avenue Palo Alto, California 94304.

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.

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.

Dwivedi, N. y Siddiqui, M. (2016) *Air Quality and Health Impacts: A review*. *International Journal for Scientific Research & Development*, 3(12), 770-772.

Fleming, Z. L., Monks, P. S., & Manning, A. J. (2012) Untangling the influence of air-mass history in interpreting observed atmospheric composition. *Atmospheric Research*, 104, 1-39.

Flores, S. D. (2018) *Influencia de los parámetros meteorológicos para el aumento y/o disminución de ozono troposférico en la UAAAN campus Saltillo*. Tesis Licenciatura. Ingeniero Agrónomo y Ambiental. Universidad Autónoma Antonio Narro (campus Saltillo). Saltillo, Coahuila. México. Febrero

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

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.

Gastelum-Duarte, S. L. (2000) Estimación de las Emisiones de Isoprenos y Monoterpenos Generados por la Vegetación que Contribuyen a las Condiciones Base de la Cuenca Atmosférica de Monterrey-Edición Única. Tesis Maestría. Ingeniería Ambiental. Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey. Julio.

Gobierno de México (2012) Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente, Cámara de Diputados. Recuperado en Febrero 10, 2019 de: <https://www.conacyt.gob.mx/cibiogem/images/cibiogem/protocolo/LGEEPA.pdf>

Honrath, R. E. (1995) Mass Transport Process. CE251 Environmental Engineering Fundamentals: Part I. Physical Processes Notes. Civil & Environmental Engineering, Michigan Technological University. Acceso: http://www.cee.mtu.edu/~reh/courses/ce251/251_notes_dir/node4.html#SECTION00040000000000000000.

Houghton, D. D. (2003) Kinematics. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. Wisconsin, USA: University of Wisconsin-Madison.

INAFED (2010) Enciclopedia de los municipios y las delegaciones de México, Estado de Coahuila: <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM05coahuila/municipios/05030a.html>

INEGI (2009) Glosario de términos. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático: <http://www.inecc.gob.mx/calibre-informacion-basica/540-calibre-glosario>

INEGI (2015) Coahuila de Zaragoza. Número de habitantes por municipio. Instituto Nacional de Estadística y Geografía: <http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/Coah/Poblacion/default.aspx?tema=ME&e=05>

INEGI (2017) Anuario estadístico y geográfico de Coahuila de Zaragoza 2017. Coahuila de Zaragoza, México: INEGI.

Jacobson, M. Z. (2005) *Fundamentals of atmospheric modeling*. New York, USA: Cambridge University Press.

Jáuregui O., E. (2002) The climate of the Mexico City air basin: its effects on the formation and transport of pollutants. *In*: Fenn M., L. I. Bauer and T. Hernández-Tejeda (eds.). *Urban air pollution and forests: resources at risk in the Mexico City air basin*. Springer-Verlag. New York, NY USA: 86-117

Kim, E. y Hopke, P.K. (2004) Comparison between Conditional Probability Function and Nonparametric Regression for Fine Particles Source Directions. *Atmospheric environment*. 38: 4667-4673.

Kley, D. (1997) Tropospheric chemistry and transport. *Science*, 276(5315), 1043-1044.

Kondo, Y., Morino, Y., Fukuda, M., Kanaya, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., ... & Murayama, T. (2008) Formation and transport of oxidized reactive nitrogen, ozone, and secondary organic aerosol in Tokyo. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D21).

Laing, J.R., Jaffe, D.A., Slavens, A.P., Li, W., Wang, W. (2017) Can $\Delta PM_{2.5}/\Delta CO$ and $\Delta NO_y/\Delta CO$ enhancement ratios be used to characterize the influence of wildfire smoke in urban areas? *Aerosol and Air Quality Research*, doi: 10.4209/aaqr.2017.02.0069.

Leh, F. (1973) Ozone. Properties, toxicity and applications. *Journal of Chemical Education*, 50(6), 404-405.

Liu, N., Yu, Y., He, J., Zhao, S. (2013) Integrated modeling of urban-scale pollutant transport: application in a semi-arid urban valley, Northwestern China. *Atmospheric Pollution Research*, 4(3), 306-314.

Magaña, V., Caetano, E., (2007) Identificación de Cuencas Atmosféricas en México. Informe Final. Proyecto: INE/A1-011/2007. Dirección General de Investigación sobre la Contaminación Urbana y Regional – Dirección de Investigación sobre la Calidad del Aire. Instituto Nacional de Ecología, México, D. F. Septiembre).

Mauzerall, D.L. y Wang, X. (2001) Protecting agricultural crops from the effects of the tropospheric ozone exposure: Reconciling science and standard setting in the United States, Europe and Asia. *Annual Review of Energy and the environment*. 26: 237-268

Menchaca-Torre, H. L., Mercado-Hernández, R., & Mendoza-Domínguez, A. (2015a). Diurnal and seasonal variation of volatile organic compounds in the atmosphere of Monterrey, Mexico. *Atmospheric Pollution Research*, 6(6), 1073-1081.

Menchaca-Torre, H. L., Mercado-Hernández, R., Rodríguez-Rodríguez, J., Mendoza-Domínguez, A. (2015b) Diurnal and seasonal variations of carbonyls and their effect on ozone concentrations in the atmosphere of Monterrey, Mexico, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65:4, 500-510.

Michael Stepner, M. (2014) Binned scatterplots: Introducing binscatter and exploring its applications. Presented in: Stata Conference Boston 2014. Boston, Massachusetts 02108. August. https://www.stata.com/meeting/boston14/abstracts/materials/boston14_stepner.pdf

Moncada V. B. (2018) Diagnóstico de la calidad del aire por ozono en el campo experimental agrícola Buenavista de Saltillo, Coahuila. Tesis Licenciatura (modalidad proyecto de titulación). Ingeniería en Sistemas Ambientales. ENCB, IPN. México.

Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., ... & Stevenson, D. S. (2015) Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 8889-8973.

Munn, R. E. (1969) Pollution wind-rose analysis, *Atmosphere*, 7:3, 97-105.

NOAA (2018) Air Resources Laboratory: Advancing Atmospheric Science and Technology through Research. <https://www.arl.noaa.gov/hysplit/hysplit/>

NWS (s.a.) Skew-T Log-P Diagrams. Acceso: <https://www.weather.gov/jetstream/skewt>

Padilla, R. (1985) Las estructuras de la Curvatura de Monterrey, Estados de Coahuila, Nuevo León, Zacatecas y San Luis Potosí. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 6 (1): 1-20.

Parmet, S., Lynn, C. y Glass, R. M. (2003) Health effects of ozone. *The Journal of the American Medical Association*, 290(14), 1944.

Parrish, D. D., Trainer, M., Buhr, M. P., Watkins, B. A., Fehsenfeld, F. C. (1991) Carbon monoxide concentrations and their relation to concentrations of total reactive oxidized nitrogen at two rural US sites. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96(D5), 9309-9320.

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., Lamarque, J. F., Orlando, J. J., Walters, S., ... & Lawrence, P. J. (2008) Contribution of isoprene to chemical budgets: A model tracer study with the NCAR CTM MOZART-4. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D5).

Randel, W.J. y Wu, F. (2010) The Polar summer tropopause inversion layer. *Journal of the Atmospheric Sciences*. 67:2572-2581.

Ramírez L. R. (1986) Estudio preliminar de evaluación de la calidad del aire, en la Cd. de Saltillo Coah. México. Tesis de Maestría en la especialidad de Ingeniería en Salud Pública. Universidad Autónoma de Nuevo León, Monterrey, México.

Reid, N., Yap, D. y Bloxam, R. (2008) The potential role of background ozone on current and emerging air issues: An overview. *Air Quality, Atmosphere & Health*. 1:19-29.

Rosado-Reyes, C. M., & Francisco, J. S. (2007) Atmospheric oxidation pathways of propane and its by-products: acetone, acetaldehyde, and propionaldehyde. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D14).

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

Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to Climate Change*. New Jersey, USA: John Wiley & Sons.

SEDEMA (s.a.) La influencia de los sistemas de alta presión en la contaminación del aire. Ciudad de México, México: Dirección de Monitoreo Atmosférico. Acceso: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/simat-infograma-influencia-sistemas-alta-presion.pdf>

SEMA (2009) Reporte de monitoreo de la calidad del aire 2009 en la ciudad de Saltillo, Coahuila. Coahuila de Zaragoza, México: Secretaría de Medio Ambiente. Acceso: http://www.sema.gob.mx/SGA/RESUL_MONITOREO/SALTILLO091.html

SEMA (2017) Resultados de Monitoreo de la Calidad del Aire. Subsecretaría Gestión Ambiental Coordinación de Cambio Climático, Gestión Integral de Calidad de Aire y RETC. Secretaría del Medio Ambiente del Estado de Coahuila. Noviembre. Acceso: <http://www.sema.gob.mx/SGA-MONITOREO-RESULTADOS.htm>.

SEMARNAT (2005) Inventario Nacional de Emisiones, Entidades Federativas y Municipios. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Acceso: <http://sinea.semarnat.gob.mx/sinae.php?steprep=5&process=UkVQT1JURUFET1I=&r=NS4gRW50aWRhZGVzIEZlZGVyYXRpdmFzIHkgTXVuaWNpcGlvcw==>

SEMARNAT (2008) Inventario Nacional de Emisiones, Entidades Federativas y Municipios. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Acceso: <http://sinea.semarnat.gob.mx/sinae.php?steprep=5&process=UkVQT1JURUFET1I=&r=NS4gRW50aWRhZGVzIEZlZGVyYXRpdmFzIHkgTXVuaWNpcGlvcyAyMDA4Lg==>

SEMARNAT-SEMA (2017) Programa de Gestión para Mejorar la Calidad del Aire del Estado de Coahuila de Zaragoza. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Secretaría de Medio Ambiente del Estado de Coahuila de Zaragoza. Acceso: <http://www.sema.gob.mx/SGA-MONITOREO-PROAIRE.html>.

Sillman, S. (2003) Tropospheric ozone and photochemical smog. *Treatise on geochemistry*, 9:407-431.

Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F., (2015) NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96, 2059-2077, <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>

Stepner, M. (2014). Binscatter: binned scatterplots in stata. Slide deck online at <https://michaelstepner.com/binscatter/binscatter-StataConference2014.pdf>.

Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P., Spichtinger, N. y Seibert, P. (2002) A replacement for simple back trajectory calculations in the interpretation of atmospheric trace substance measurements. *Atmospheric Environment*, 23(2), 4635-4648.

Stull, R. (2017) *Practical Meteorology: An algebra-based survey of atmospheric science*. Vancouver, BC, Canada: University of British Columbia.

Suh, H. H., Bahadori, T., Vallarino, J. y Spengler, J.D. (2000) Criteria air pollutants and toxic air pollutants. *Environmental health perspectives*, 108(4), 625-633.

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_x abundances and HO_x production rates in the Nashville urban plume. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D12), ACH-7.

Torres-Jaredón, R. (2017) Apuntes de la material “Monitoreo y muestreo de contaminantes atmosféricos”. Ciudad de México, México: Posgrado en Ciencias de la Tierra.

U.N. (1997) Glossary of environment statistics. Nueva York, USA: United Nations.

U.S. EPA (1978) 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.

U.S. EPA (1996) Environmental Resource Guide – Air Quality, Grades 9-12. U.S. Environmental Protection Agency: Air & Waste management association.

U.S. EPA (2000) Meteorological monitoring guidance for regulatory modeling applications. EPA-454/R-99-005. Research Triangle Park, N.C.: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards, February.

U.S. EPA (2013) Integrated Science Assessment (ISA) of Ozone and Related Photochemical Oxidants (Final Report, Feb 2013). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-10/076F, 2013.

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.

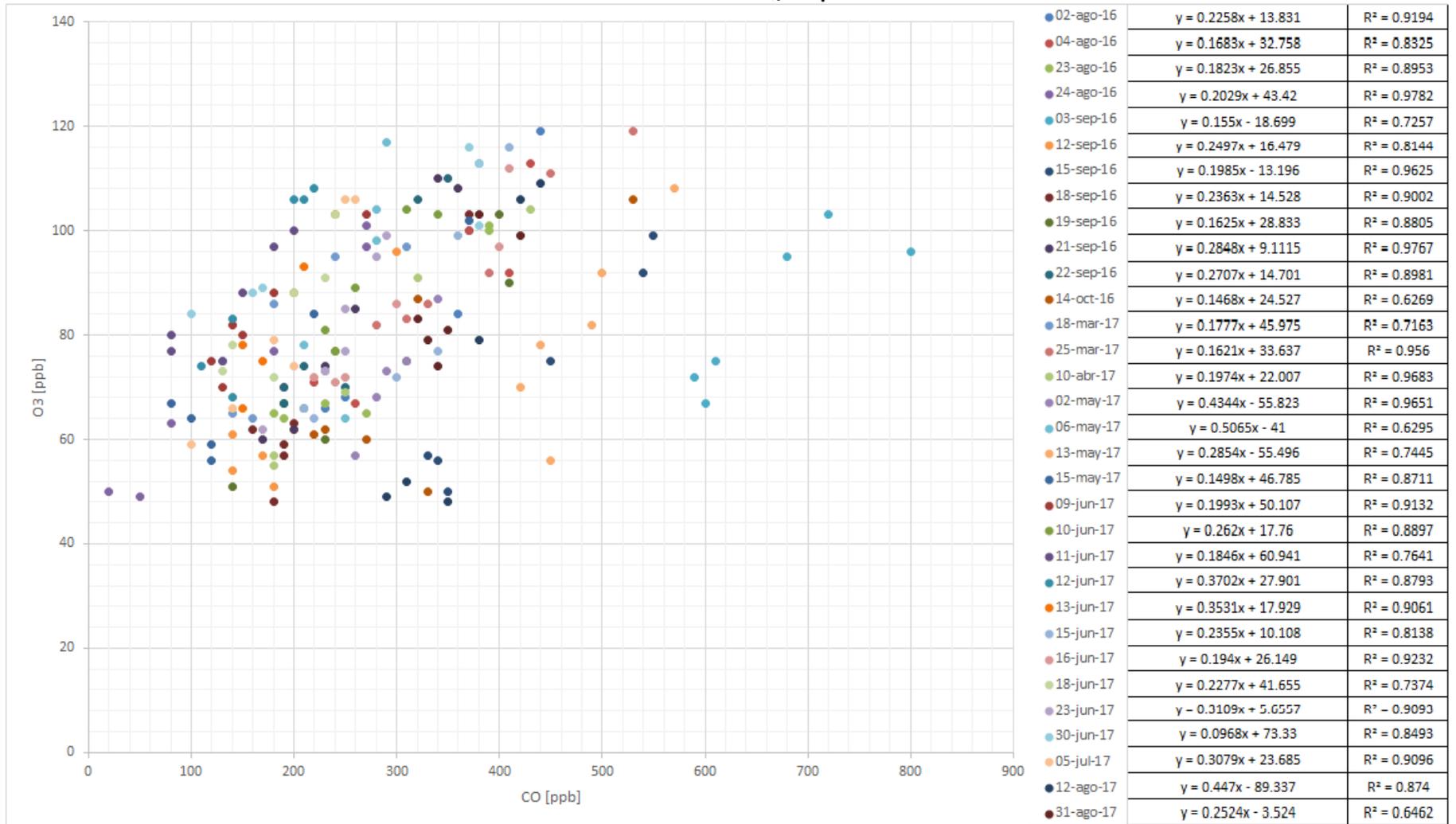
Wang, T., Lam, K. S., Tsang, C. W., Kot, S. C. (2004) On the variability and correlation of surface ozone and carbon monoxide observed in Hong Kong using trajectory and regression analyses. *Advances in atmospheric sciences*, 21(1), 141-152.

Zuk, M., Garibay, V., Iniestra, R., López, M. T., Rojas, L. y Laguna, I. (2006) Introducción a la evaluación de los impactos de las termoeléctricas de México. México: INE-SEMARNAT.

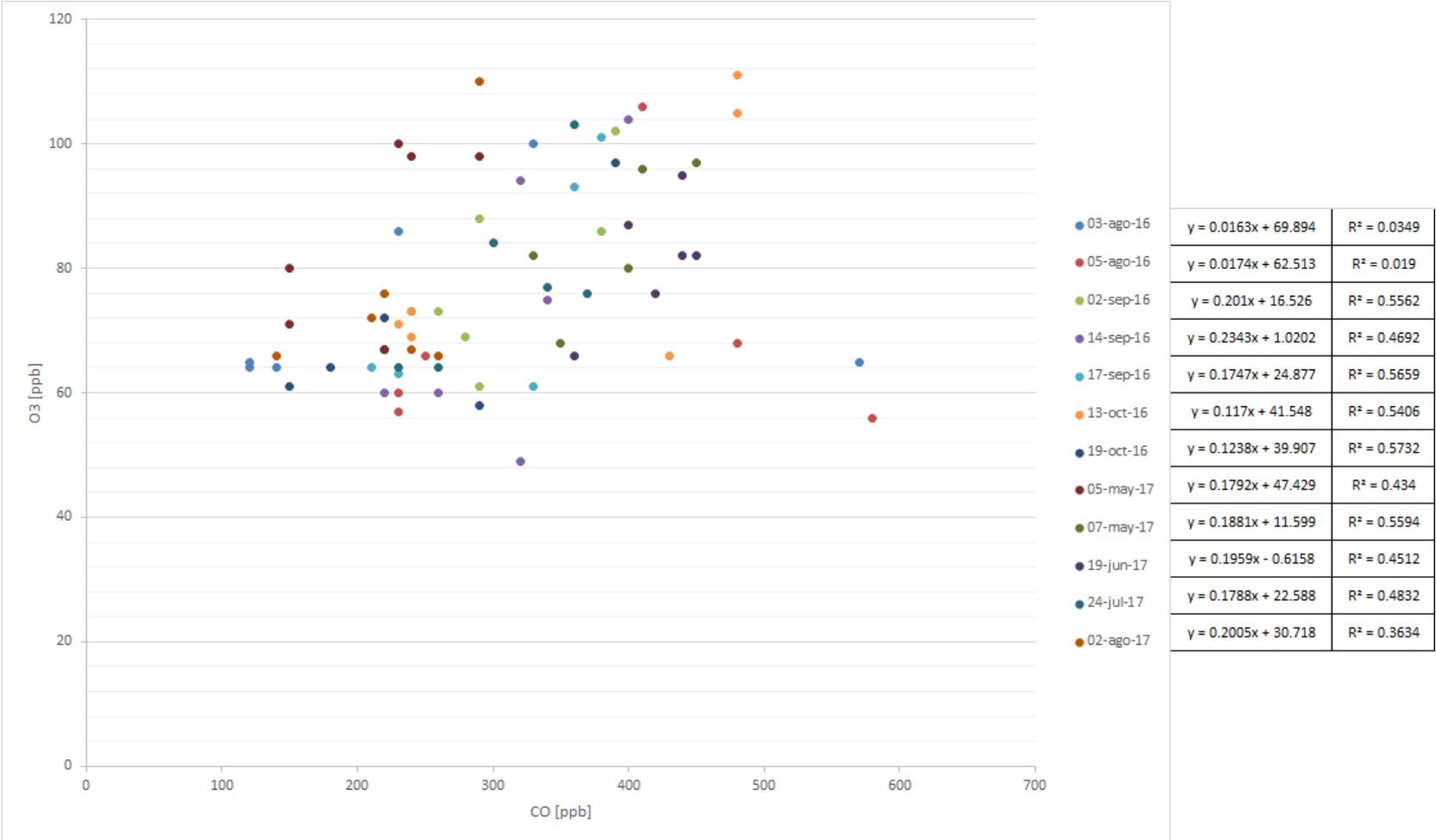
“Establecimiento y operación de sistemas de monitoreo de calidad del aire”. Norma Oficial Mexicana NOM-156-SEMARNAT-2012. *Diario Oficial de la Federación*, 16 de julio de 2012.

“Salud ambiental. Valor límite permisible para la concentración de ozono (O₃) en el aire ambiente y criterios para su evaluación”. Norma Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-2014. *Diario Oficial de la Federación*, 19 de agosto de 2014.

Anexo I. Resultados del análisis del cociente O₃/CO para la estación Finanzas.



Cociente (pendiente) O₃/CO con correlación positiva con R² significativa para eventos de ozono registrados en la estación Finanzas entre 2016 y 2017.



Cociente (pendiente) O₃/CO con correlación positiva o negativa, pero con R² no significativa para eventos de ozono registrados en la estación Finanzas entre 2016 y 2017.