



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

**CARACTERIZACIÓN DEL TRANSPORTE INTERCUENCA DE COV PRECURSORES DE  
OZONO ENTRE LA ZONA METROPOLITANA TOLUCA-LERMA Y LA ZONA  
METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTAR POR EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
(Fisicoquímica de la Atmósfera)**

**P R E S E N T A:**

**M. en C. Mónica Solano Murillo**

**TUTOR**

Dr. Ricardo Torres Jardón  
Instituto de Ciencias Atmosféricas y Cambio Climático, UNAM

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**

Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales  
Instituto de Ciencias Atmosféricas y Cambio Climático, UNAM

Dra. Elizabeth Vega Rangel  
Instituto de Ciencias Atmosféricas y Cambio Climático, UNAM

Dra. Brenda Liz Valle Hernández  
Departamento de Ciencias Básicas, UAM Azcapotzalco

Dra. Mónica del Carmen Jaimes Palomera  
Dirección de Monitoreo Atmosférico, SEDEMA CDMX

**Ciudad de México, 2022**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## DECLARACIÓN

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 especificada, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, las obras de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas, mediante los recursos editoriales convencionales.

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized loop followed by several vertical strokes.

Firma: \_\_\_\_\_

Fecha: Abril 2022

## Agradecimientos

Al **Posgrado en Ciencias de la Tierra** y al **Centro de Ciencias de la Atmósfera** de la **UNAM** ahora **Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático** de la **UNAM** por ser la casa de estudio en la que tuve el honor de realizar mi posgrado.

Al **Consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACyT)**, por el apoyo económico otorgado (**N° de Registro 260627**) para la realización de esta investigación durante mis estudios de doctorado.

A mí director de proyecto y tesis el **Dr. Ricardo Torres Jadón**, por brindarme su apoyo incondicional durante todos estos años, por enseñarme a llevar mi paciencia y constancia a un nivel inimaginable y por todo el tiempo dedicado a la elaboración, desarrollo y finalización de este proyecto doctoral.

A la **Dra. Elizabeth Vega Rangel**, **Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales**, **Dra. Brenda Liz Valle Hernández** y **Dra. Mónica Jaimes Palomera** por aceptar ser parte de mi jurado de evaluación y su tiempo para revisar y hacer correcciones a este trabajo.

Al **M. en C. José Manuel Hernández Solís**, por su apoyo y soporte en la elaboración de este proyecto.

A la **Dra. Eva Melgar**, por apoyarnos en la autorización para llevar a cabo la campaña de muestreo en las instalaciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Los agradecimientos se extienden al **Dr. José Agustín García Reynoso** y **Dr. Luis Gerardo Ruiz Suárez** por el apoyo en la infraestructura para el muestreo y análisis de muestras respectivamente.

Al **Ing. Wilfrido Gutiérrez López\*** y al **Ing. León Manuel García Espinosa de los Reyes** porque sin ustedes este proyecto no hubiera sido posible, gracias por su apoyo en el diseño, elaboración del sistema de muestreo y por su apoyo en las campañas de muestreo. Willy mi agradecimiento y cariño para ti, siempre estarás presente.

Al **Ing. Alfredo Rodríguez M.** por siempre apoyarme con el préstamo de sus herramientas de trabajo y permitirme escabullirme en su taller para modificar o crear mis equipos.

Al **M. en C. Miguel Ángel Robles Roldan** por su apoyo en la elaboración de este proyecto y su participación en las campañas de muestreo.

A los **Cienciosferos**, quienes sin su compañía y amistad el inicio, desarrollo y la culminación de este trabajo hubiera sido más tortuosos.

Para mis amores incondicionales

Mario, mis padres y hermanas

La verdad la inventamos con cada parpadeo.  
La verdad es una travesura de nuestra imaginación

A. Herrera; 2020

## RESUMEN

Actualmente se desconoce si el intercambio de las masas de aire entre la cuenca del Valle de México y la de Toluca pueden influir en la ocurrencia de contaminantes secundarios en la atmósfera como el ozono, se diseñó y desarrolló una metodología para la determinación del perfil vertical de 30 Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) representativos (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) contenidos en las masas de aire a diferentes alturas (superficie, 50 m y 100 m sobre el nivel del suelo) y su aplicación en el sitio del ININ (Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares) ubicado en la ladera poniente de la Sierra de las Cruces en el Estado de México.

Se muestreo durante 5 días (tres levantamientos con una duración de aproximadamente 60 min) el perfil de COV con el uso de cartuchos adsorbentes conectados a un sistema de muestreo con arranque y control a distancia colocados en un globo cautivo. Posteriormente, los COV se analizaron por cromatografía de gases acoplado a un detector de espectrometría de masas (CG-MS).

La distribución de las concentraciones promedio indican una abundancia de las especies undecano (17.04%), dodecano (16.12%), tolueno (14.53%), benceno (11.00%), 1-hexeno (8.28%) y hexano (4.47%). Los valores de estas concentraciones son diez veces menores que el reportado en la zona urbana de la Zona Metropolitana Del Valle De México (ZMCM). En general se presentó una variación (prueba de las medianas >0.050) en las concentraciones medidas y estas tendieron a incrementarse con la altura.

Los BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) fueron los mayores contribuyentes al OFP (Potencial de Formación de Ozono) con un 52%, continuo de los alquilbenceno 23%, alcanos C<sub>9</sub>+ 14% y los alcanos C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> con el 11%. El Tolueno es el mayor contribuyente tanto en el ININ como en la ZMCM, aunque con una relación de 48 veces más alta con respecto al sitio forestal en donde está ubicado el ININ.

La suma total de los promedios individuales de L<sub>OH</sub> (reactividad OH) de los COV medidos en los tres niveles de alturas de muestreo fue de 0.568 s<sup>-1</sup> siendo las dominantes el dodecano y el undecano, seguidas por el tolueno, m/p xileno, 1,2,4-trimetilbenceno, nonano, 1,2,3-trimetilbenceno y hexano. La tendencia en abundancia en comparación a la ZMCM fue parcialmente similar, pero con una magnitud de 27 a 10 veces menores.

De acuerdo con el análisis combinado de trayectorias por cada evento se observó que a pesar de la presencia de eventos en donde ocurrió un transporte intercuenca de COV, este transporte no influyó en la ocurrencia de mayores niveles de ozono en la cuenca atmosférica receptora, debido a la falta de conexión entre las estaciones de referencia, lo que indica que el origen de las trayectorias fue diferente en cada caso. Sin embargo, la trayectoria integrada para el viernes 24 de noviembre muestra la ocurrencia de un transporte de masas de aire con origen en Toluca con paso por el ININ, cruzando el sur de la CDMX y destino Los Reyes la Paz al oriente de la ZMCM, en donde hubo una importante diferencia en los niveles de ozono registrados que claramente indican que conforme se fueron consumiendo los acumulados tanto de OFP como de L<sub>OH</sub> en la ruta de la trayectoria, los niveles de ozono se fueron incrementando, sugiriendo que las condiciones meteorológicas favorecieron tanto la formación local de ozono en cada valle, como el transporte intercuenca de masas de aire ricas en ozono, con un OFP moderado y un L<sub>OH</sub> todavía importante del Valle de Toluca al de México.

# Contenido

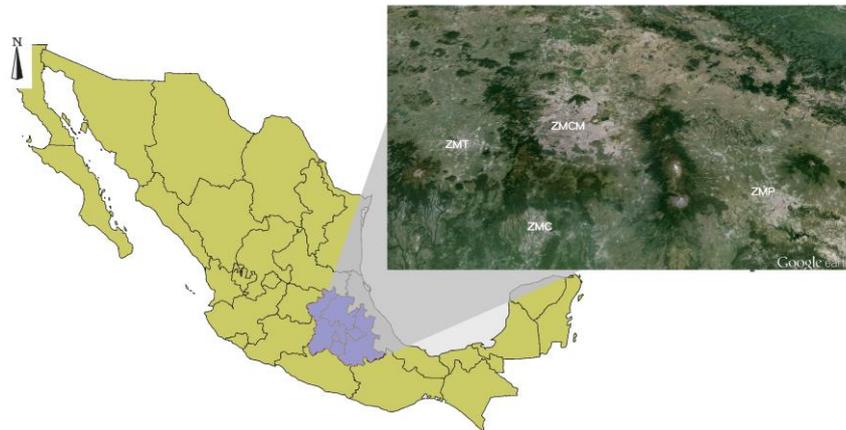
1	Introducción .....	1
1.1	Antecedentes .....	1
1.2	Planteamiento y delimitación del problema .....	5
1.3	Objetivos .....	7
1.3.1	Objetivo principal .....	7
1.3.2	Objetivos particulares .....	7
1.4	Hipótesis.....	8
2	Marco teórico.....	9
2.1	Compuestos Orgánicos Volátiles.....	9
2.2	Revisión de la química troposférica del sistema COV-NO <sub>x</sub> -O <sub>x</sub> -HO <sub>x</sub> .....	11
2.3	Concepto de reactividad de los COV .....	14
2.3.1	Reactividad Incremental.....	17
2.3.2	Reactividad Incremental Máxima (MIR).....	18
2.3.3	Potencial de Formación de Ozono .....	19
2.3.4	Reactividad ·OH .....	20
2.3.5	Edad fotoquímica .....	20
2.4	Trayectorias de retroceso y avance de parcelas de aire .....	22
2.5	Dinámica de la meteorología en laderas y elevaciones .....	23
3	Revisión bibliográfica de estudios de COV .....	25
3.1	Generalidades de métodos de medición .....	25
3.2	COV en superficie en la ZMCM.....	26
3.3	Mediciones ambientales de COV en el perfil vertical .....	34
3.3.1	Generalidades .....	34
3.3.2	Experiencia internacional en mediciones de COV en el perfil vertical.....	36
3.3.3	Experiencia nacional en mediciones de COV en el perfil vertical .....	43
4	Metodología .....	48
4.1	Estructura general .....	48
4.2	Descripción de la zona de estudio.....	49
4.3	Sistema de muestreo de COV.....	50
4.3.1	Sistema maestro controlador .....	51
4.3.2	Sistemas esclavos .....	52
4.4	Medios de muestreo .....	53
4.4.1	Selección de los cartuchos adsorbentes .....	53

4.4.2	Preparación de tubos adsorbentes en el laboratorio .....	55
4.5	Análisis instrumental.....	55
4.5.1	Termodesorción y análisis por CG-EM .....	55
4.5.2	Estandarización y curvas de calibración.....	56
4.6	Integración de datos de medición.....	58
4.6.1	Estadística general.....	58
4.6.2	Perfiles verticales .....	59
4.6.3	Trayectorias de parcelas de aire .....	60
4.7	Análisis de condiciones ambientales y de contaminación regional del aire .....	61
5	Resultados y Discusión .....	62
5.1	Análisis de condiciones ambientales y de contaminación regional del aire .....	62
5.2	Perfil meteorológico básico local .....	69
5.3	Estadística Descriptiva para las mediciones de las concentraciones de COV C <sub>6</sub> a C <sub>12</sub> . 72	
5.3.1	Análisis general.....	72
5.3.2	Estadística descriptiva gráfica de las concentraciones de COV C <sub>6</sub> a C <sub>12</sub> .....	78
5.3.3	Estadística descriptiva gráfica de las contribuciones a la formación de ozono (OFP) de COV C <sub>6</sub> a C <sub>12</sub> . .....	83
5.3.4	Estadística descriptiva gráfica de las contribuciones a la rapidez de pérdida de radicales OH (L <sub>OH</sub> ) o reactividad OH-COV C <sub>6</sub> a C <sub>12</sub> . .....	89
5.4	Análisis temporal del perfil vertical.....	97
5.4.1	Concentraciones promedio de COV .....	97
5.5	Análisis combinado de trayectorias por evento.....	102
6	Conclusiones.....	112
6.1	Recomendaciones para futuros trabajos .....	114
	Bibliografía .....	115
	Anexo 1.....	128
	Anexo 2.....	131
	Anexo 3.....	133
	Anexo 4.....	143
	Anexo 5.....	151
	Anexo 6.....	181

# 1 Introducción

## 1.1 Antecedentes

La megalópolis del centro de México está integrada por las Zonas Metropolitanas del Valle de México (ZMVM); de Puebla-Tlaxcala; de Toluca-Lerma, además de las aglomeraciones de Cuernavaca-Jiutepec, Cuautla, Pachuca y Tlaxcala con una población estimada en cerca de 24 millones de habitantes y constituye el asiento de la mayor y más importante actividad económica e industrial del país con un aporte cercano al 40% del PIB [Instituto Nacional para el Federalismo y el desarrollo municipal, 2018] (Figura 1). Sin embargo, la energía que se requiere para sostener este desarrollo, incluyendo la movilidad de la población y de las mercancías y productos alimentarios, proviene del consumo indiscriminado de combustibles fósiles, básicamente de derivados de petróleo con la correspondiente emisión de productos de la combustión incompleta, además de otras emisiones como las que se desprenden del manejo y almacenamiento de estos combustibles, así como del uso de otros derivados del petróleo utilizados en la industria, en muchos comercios y en actividades del hogar.



**Figura 1.** Ubicación geográfica de la Megalópolis del centro de México y las principales zonas metropolitanas que la componen. [Elaboración propia].

La Megalópolis se asienta sobre una orografía compleja en la así llamada Altiplanicie Central a más de 1500 m.s.n.m., y se ve fuertemente influenciada por sistemas meteorológicos tropicales y de latitudes medias [de Foy et al., 2005]. Esta combinación conforma una serie de cuencas atmosféricas semi aisladas con débil ventilación de la contaminación en ellas generada, y en donde por mucho tiempo se había considerado que los contaminantes dentro de ellas no eran transportados hacia las semi cuencas vecinas. No obstante, diversos estudios han demostrado que puede existir un intercambio intercuenas importante dentro de los límites de la Megalópolis como resultado de la combinación de la meteorología sinóptica y local con la orografía [de Foy et al., 2005; Caetano y Magaña, 2007; García-Reynoso et al., 2009].

Como resultado, existe una inadecuada y desigual gestión de la calidad del aire entre la ZMVM y las demás entidades, incluyendo la generación de información científica que permita establecer políticas de control de la contaminación a escala regional [Lezama et al., 2002; SEDEMA, 2016].

Por otro lado, salvo la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) que ha mantenido una red de monitoreo de calidad del aire aceptable para su vigilancia, además de que casi todos los esfuerzos de investigación de calidad del aire en el centro de México se han centrado en esta zona urbana, hay todavía muchas deficiencias tanto en las redes de los estados vecinos como en el conocimiento de la dinámica de formación y ocurrencia de la contaminación local. Así, y con el objetivo de diseñar e implementar programas y políticas efectivas para la prevención y control de la contaminación del aire desde un alcance regional de la Megalópolis, es necesario identificar y caracterizar el transporte e impacto de los contaminantes atmosféricos a escala intercuenas. En particular, se ha subrayado como interés prioritario la problemática del ozono en la región centro de México, considerando que hay clara evidencia de la presencia de altos niveles de ozono en algunas poblaciones dentro de la Megalópolis y cuyo potencial de efectos en la salud no sólo se limita a la población de esta macro región, sino que incluye zonas de cultivos agrícolas comerciales y ecosistemas de las diversas cuencas [García-Reynoso et al., 2009; SEMARNAT, 2018].

La formación de ozono resulta de numerosas reacciones fotoquímicas en la tropósfera baja entre contaminantes primarios, óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) y compuestos orgánicos volátiles (COV), bajo condiciones de luz solar, además de contribuciones esporádicas de ozono de origen estratosférico [Monk et al., 2015]. Los contaminantes secundarios como el ozono y otros aerosoles orgánicos secundarios (SOA) no se forman inmediatamente cuando son emitidos sus precursores, sino que alcanzan su concentración máxima viento abajo, muchas veces lejos de la zona donde se producen las emisiones de sus precursores, y a donde son transportadas las masas de aire que recibieron estas emisiones. Generalmente, las concentraciones de  $\text{O}_3$  registradas viento abajo de centros urbanos son mayores que en las zonas emisoras, causando efectos en la salud de la población expuesta, mientras que, en zonas rurales y forestales bajo influencia de la pluma de contaminación urbana, estos contaminantes pueden causar importantes efectos en la vegetación y ecosistemas [Krupa, 1999, Monk et al., 2015].

Este problema ha sido ampliamente documentado para la cuenca atmosférica del Valle de México en donde se ha identificado que el transporte de las masas de aire generadas en la zona urbana de la Ciudad de México puede alcanzar zonas forestales viento abajo, incluso otras cuencas vecinas o bien, el transporte de aire contaminado hacia la propia ZMCM o incluso, transporte entre cuencas circundando el Valle de México [Rosas et al., 2006, Molina et al., 2002, Molina et al., 2007, Molina Center for Energy and the Environment., 2009; García-Reynoso et al., 2009; García-Yee, et al., 2018; Barrera-Huertas et al., 2019]. No obstante, el impacto de la pluma de contaminación en la química atmosférica viento arriba fuera de la cuenca atmosférica del Valle de México, fue investigada a detalle (con suficientes recursos) durante el proyecto MILAGRO en 2006 con el interés de identificar su alcance hacia el sureste de los Estados Unidos, lo que permitió conocer más detalles de la problemática de la calidad del aire en el Centro de México [Molina et al., 2007].

A poco más de 15 años de ese estudio, los niveles de ozono y otros contaminantes en las diferentes cuencas atmosféricas que conforman la Megalópolis, sólo se han reducido marginalmente, e incluso, han mostrado un incremento en su tendencia, lo cual ha aumentado la preocupación de las autoridades ambientales en todos sus niveles sobre las circunstancias que no han permitido su control [Zavala 2020].

De particular interés ha sido la interacción que tienen la ZMCM y la Zona Metropolitana del Valle de Toluca (ZMT) con respecto a la posibilidad de transporte de contaminantes entre las respectivas cuencas atmosféricas (Valle de México y Valle de Toluca-Lerma) en todos sus aspectos. Mientras que en la ZMCM se ubican aproximadamente 20 millones de personas, en la ZMT viven más de dos millones de habitantes, manteniendo una intensa dinámica económica y laboral con la ZMCM. Solo el corredor Toluca-Ciudad de México presentaba un flujo promedio de viajes diarios de 500 000 automóviles y 20 000 autobuses en el año 2012 [SCT, 2020. Datos Viales. Secretaría de Comunicación y Transportes].

Los inventarios de emisiones para ambas zonas metropolitanas (Tabla 1 y Tabla 2), claramente muestran la dominancia de la ZMCM en las sumas totales. Sin embargo, destaca que, en la categoría de fuentes fijas, las emisiones de las especies CO, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y COV de la ZMT son mayores que las de la ZMCM.

**Tabla 1.** Estimación de emisiones en la ZMCM de CO, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y COV para el año base 2016.

Tipo de fuente	Contaminante (ton/año)				
	CO	NO <sub>x</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	COV
Fijas	9,850	12,603	2,256	3,055	26,130
Móviles	646,434	115,275	5,497	11,123	77,051
Área	72,278	12,224	7,255	21,859	267,996
Naturales	NA	505	425	1,930	44,912
<b>Total</b>	<b>728,561</b>	<b>140,607</b>	<b>15,433</b>	<b>37,967</b>	<b>416,089</b>

NA = No aplica

Fuente: Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016. SEDEMA-CDMX, 2018.

**Tabla 2.** Estimación de emisiones en la ZMT de CO, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> y COV para el año base 2016.

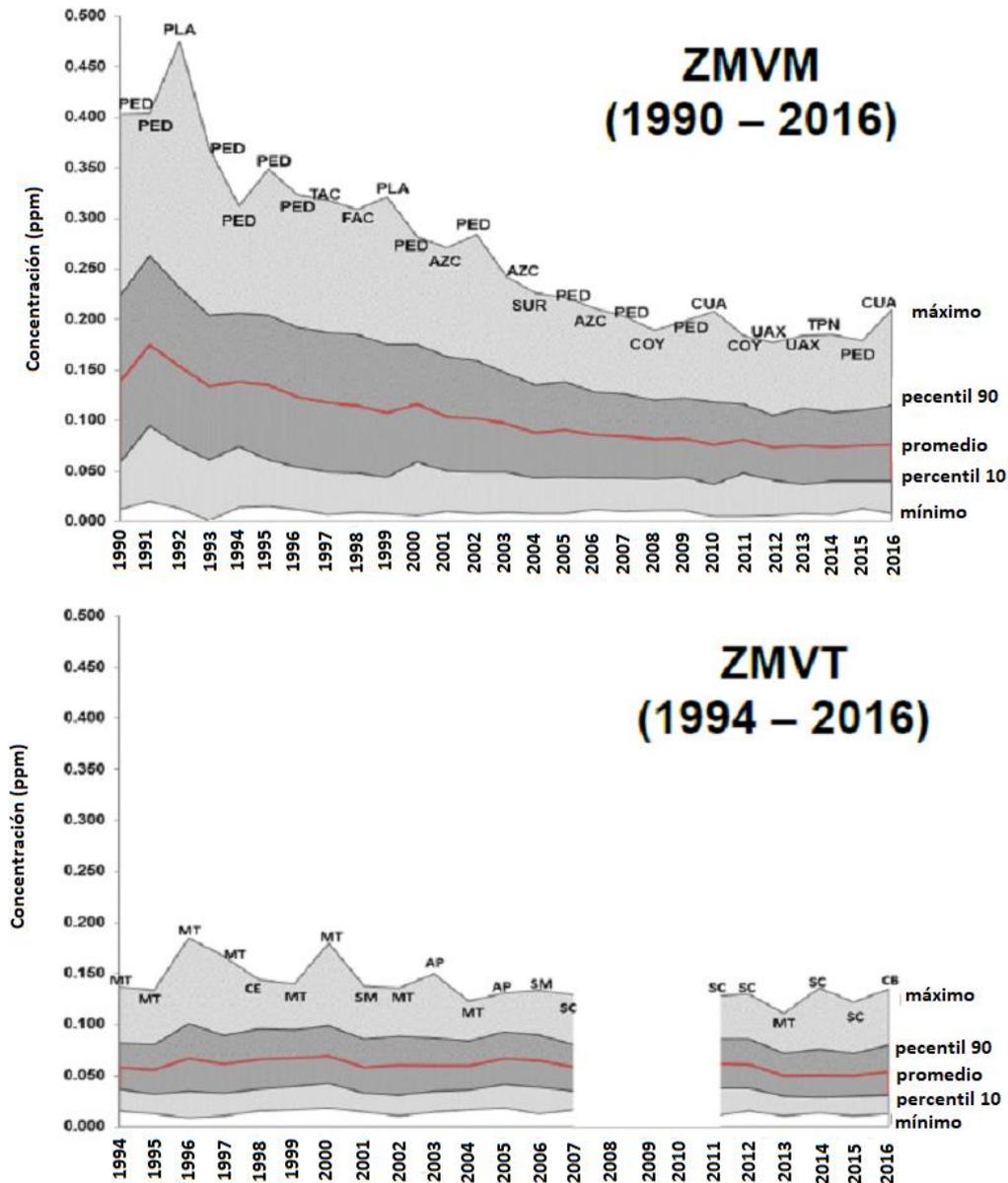
Tipo de fuente	Contaminante (ton/año)				
	CO	NO <sub>x</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	COV
Fijas	23,933	3,094	4,271	4,953	36,558
Móviles	94,612	14,737	502	538	12,021
Área	432	1,698	442	553	3,011
Naturales	NA	5,539	SD	SD	16,480
<b>Total</b>	<b>119,037</b>	<b>25,068</b>	<b>5,215</b>	<b>6,044</b>	<b>68,070</b>

NA = No aplica

SD= Sin datos

Fuente: Pro-Aire para Mejorar la Calidad del Aire en el Estado de México. GEM-SMA, 2018.

Por otro lado, al igual que la ZMCM, la ZMT presenta problemas de cumplimiento de las normas de calidad del aire para ozono (Figura 2), aunque los niveles por arriba del percentil 90 y los máximos del promedio horario siguen siendo mayores en la ZMCM.



**Figura 2.** Tendencia de la concentración máxima horaria de ozono en la ZMCM y la ZMT hasta el año 2016. [Adaptada de SEMARNAT, 2018]

La importancia del transporte intercuenca entre el Valle de Toluca-Lerma y la ZMCM en algunos eventos de ozono (valores por arriba de la norma respectiva) identificada por García-Reynoso et al., 2009, quienes combinando datos de mediciones y modelación encontraron que las contribuciones de este contaminante de Toluca pudieron llegar a través de la parte noroeste de la región y que éstas podrían haber sido determinantes en la ocurrencia de un evento de ozono registrado en la Ciudad de México. Asimismo, otros estudios teóricos sobre la ocurrencia de flujos de corrientes de aire a través de la Sierra del Ajusco-Chichinautzin, que es la barrera

natural que separa ambas cuencas, indican que es posible el intercambio de contaminantes entre la ZMCM y la ZMT a través de la Sierra del Ajusco-Chichinautzin, sin embargo, hace falta más estudios para determinar con certeza en qué condiciones se llega a presentar estos eventos (Figura 3) [SEMARNAT, 2016].



**Figura 3.** Conformación de la Sierra de las Cruces y las principales elevaciones entre la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y la Zona Metropolitana del Valle de Toluca. [Elaboración propia].

La cuenca de la ZMVM está delimitada al sur por la Sierra del Ajusco-Chichinautzin, al oeste por la Sierra de las Cruces y al oriente por la Sierra Nevada. Al norte su delimitación es más difusa pues los intercambios de parcelas de aire se extienden hasta el estado de Hidalgo. Por su parte, la cuenca del valle de Toluca está delimitada al oriente por la Sierra de las Cruces, al sur por el Paso de Tenango del Valle sobre la serranía que une al Ajusco con el Nevado de Toluca y al norte por serranías discontinuas.

No obstante, la mayor parte de los estudios de transporte intercuenas en el centro de México, sobre todo en estudios de modelación, se han enfocado sólo a los contaminantes ya formados y exportados, pero no se ha realizado ningún estudio sobre el intercambio de COV. En este estudio el interés es investigar a los COV y cómo pueden estos influir en la química atmosférica entre las diferentes cuencas y en consecuencia en la producción de contaminantes secundarios.

## 1.2 Planteamiento y delimitación del problema

En un estudio de modelación del Centro de Ciencias de la Atmósfera-UNAM se analizaron las trayectorias en superficie en la vecindad de las zonas urbanas de la Ciudad de México, Pachuca, Toluca, Cuernavaca-Cuautla y Puebla-Tlaxcala [García-R, et al., 2000]. Derivado de dichos estudios, se infirieron los siguientes patrones de intercambio de masas de aire entre las cuencas atmosféricas de la ZMCM y de la ZMT. Las conclusiones más importantes de dicho análisis fueron:

a) La ZMCM exporta masas de aire hacia el norte (Estado de México e Hidalgo) entre enero y marzo; hacia el estado de Morelos en mayo, julio, agosto, septiembre, octubre, noviembre y diciembre; hacia el este del Estado de México en el Valle de Toluca de septiembre a diciembre; y en mayo permanecen en el Valle de México y zonas aledañas.

b) Toluca exporta hacia Zumpango y Ciudad de México en septiembre-diciembre, hacia el oeste del Ajusco.

Asimismo, se ha presentado evidencia de que el transporte de contaminantes entre las cuencas del valle Toluca-Lerma y la del valle de México puede ser también a través de los pasos de montaña entre Santa Cruz de Ayotuxco y Naucalpan al norte de Huixquilucan, entre Cuajimalpa y Salazar [Rosas et al., 2006; Chuquer-Sola, 2014].

Considerando que las emisiones de COV de fuentes fijas en Toluca son mayores que en la ZMCM, que las emisiones de este grupo de especies de fuentes móviles de la ZMCM son a su vez mayores que las de la ZMT, y que existe la posibilidad de transporte de masas de aire con composiciones de compuestos orgánicos distintas, es entonces de gran interés documentar la posibilidad de intercambio intercuenas de estas masas en términos del potencial de formación de ozono para fortalecer tanto el entendimiento del transporte de precursores de contaminantes secundarios, como el de la química atmosférica de la corona regional del centro de México para así dar mayor fortaleza a la gestión de la calidad del aire en la Megalópolis [SEMARNAT, 2018].

Bajo esta perspectiva, el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México (CCA-UNAM), presentó una propuesta de investigación al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) denominada “Impacto de las emisiones móviles y fijas a la distribución de carbono negro y gases contaminantes en la vertical en zonas urbanas y periurbana del centro de México”, la cual fue aprobada para su realización en 2016, y en donde algunos de los objetivos particulares incluyeron la realización de un diagnóstico de la calidad del aire de la ZMT, el transporte y destino a mediana y larga escala de contaminantes del aire ahí generados.

Dado que a la fecha se desconoce si las masas de aire que pueden ser intercambiadas entre las cuenca del Valle de México y de Toluca pueden influir en la química atmosférica de la ocurrencia de contaminantes secundarios como ozono y aerosoles secundarios, se desarrolló e integró una metodología práctica para la determinación del perfil vertical del contenido de algunos COV representativos con alto potencial de formación de ozono contenidos en masas de aire a diferentes niveles de altura y su aplicación en el paso de montaña de Salazar-La Marquesa en el Estado de México, previamente sugerido por la teoría como posible punto de intercambio.

La metodología experimental fue conformada con la integración de varios procedimientos que incluyeron desde el diseño del sistema de muestreo, la medición en laboratorio de las muestras, la investigación del mejor método para evaluar tanto el potencial de formación de ozono de las masas de aire y la edad fotoquímica de las mismas durante su cruce por este paso de montaña, como el análisis de las posibles trayectorias seguidas por las parcelas de aire que cruzaron por el sitio durante el periodo diurno de mayor intensidad solar y los niveles de ozono asociados.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo principal**

Documentar la posibilidad de intercambio de masas de aire conteniendo COV con alto potencial de formación de ozono entre las cuencas atmosféricas de ZMVM y la ZMVT, en uno de los pasos de montaña previamente identificados como factibles para este intercambio en la parte central de la Sierra de las Cruces, y que influyan en la ocurrencia de niveles altos de ozono en los sitios receptores.

### **1.3.2 Objetivos particulares**

- Integrar una metodología práctica para la determinación de COV a diferentes niveles de altura.
- Determinar el perfil de COV de 30 especies reactivas en un paso de montaña en la Sierra de las Cruces en el Centro de México y establecer su potencial de formación de ozono.
- Identificar el origen y destino de las masas de aire mediante la construcción de trayectorias de retroceso y de avance de masas con referencia en la localización del paso de montaña y su acoplamiento con la evaluación de la edad fotoquímica de estas masas.
- Evaluar la implicación de una posible alteración en los niveles de ozono de ese destino por el paso de estas parcelas de aire sobre el sitio de referencia.

## **1.4 Hipótesis**

Si existe un intercambio de masas de aire conteniendo compuestos orgánicos volátiles (COV) con alto potencial de formación de ozono entre los valles de México y de Toluca a través de un paso de montaña en la parte central de la Sierra de las Cruces, entonces contribuirá la ocurrencia de niveles altos de ozono en la cuenca receptora.

## 2 Marco teórico

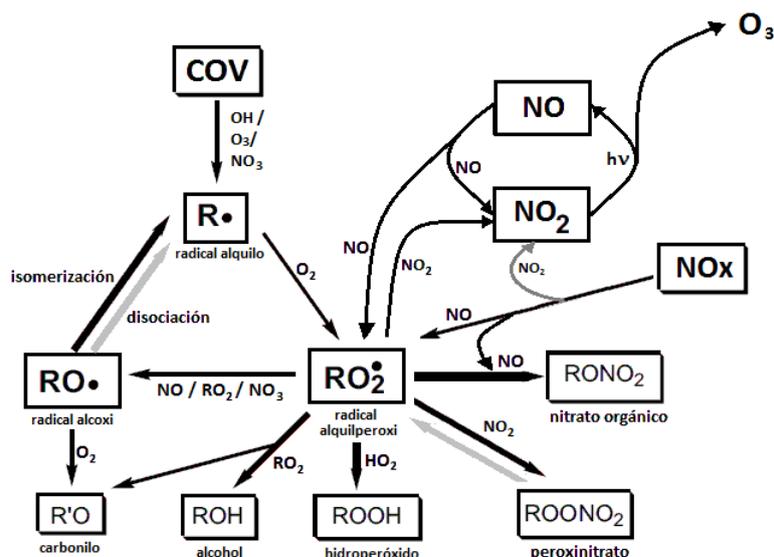
En este capítulo se presentan los antecedentes teóricos asociados a la importancia de los COV como precursores de ozono, haciendo una revisión de su importancia en la química atmosférica, incluyendo una discusión sobre su potencial de formación de ozono, el concepto de la edad fotoquímica y el uso potencial del mismo con el uso de trayectorias de retroceso y avance de parcelas de aire. Asimismo, se discute la dinámica de transporte de masas a través de elevaciones orográficas y la ventaja del conocimiento del perfil vertical de los COV en estudios de contaminación del aire.

### 2.1 Compuestos Orgánicos Volátiles

Los COV son compuestos que tienen una alta presión de vapor y una baja solubilidad en agua, contienen de 2 a 20 átomos de carbono por molécula. Se clasifican en COV ligeros, aquellos que contienen de 2 a 11 átomos de carbono y pesados de 12 a 20 átomos de carbono. De acuerdo con su estructura se les denomina alcanos por poseer enlaces sencillos entre cada átomo de carbono; alquenos con doble enlace; alquinos con triple enlace; aromáticos con un anillo bencénico, y halogenados por contener en su estructura un elemento del grupo de los halógenos [Sánchez et. al., 2004].

Desde el enfoque de contaminantes del aire, los COV pueden tener efectos que se han dividido en dos categorías principales [Torres Jardón, 2014]. La primera consiste en los efectos directos a la salud, debido a que varios de estos compuestos tienen características tóxicas, mutagénicas o cancerígenas, y que aún en bajas concentraciones son un riesgo para la salud en términos de morbilidad. En particular, el benceno ha sido identificado como un cancerígeno humano por la Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer [International Agency for Research on Cancer]. La segunda clasificación se refiere a los efectos indirectos en la química atmosférica ya que muchos de estos compuestos participan activamente en la formación de contaminantes secundarios. El estudio de las especies químicas de COV y las concentraciones en que se encuentran en una región en particular es importante, pues permite entender los procesos químicos que generan contaminantes secundarios como el  $O_3$  y los aerosoles secundarios [Torres Jardón, 2014].

Los COV pueden experimentar reacciones iniciadas por radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y nitrato ( $NO_3$ ), e incluso con ozono para formar radicales alquilo ( $R\cdot$ ) y peróxilo ( $RO_2\cdot$ ), que reaccionan rápidamente con óxido de nitrógeno ( $NO$ ) y forman dióxido de nitrógeno ( $NO_2$ ), un paso esencial en la formación de ozono ( $O_3$ ) troposférico [Atkinson, 2000]. Asimismo, la simple degradación de COV a estas formas de radicales puede llevar a la formación de aerosoles orgánicos. La Figura 4 muestra un esquema resumido de la complejidad de estas reacciones.



**Figura 4.** Esquema simplificado de la oxidación atmosférica de un COV genérico y de las reacciones con  $\text{NO}_x$ , para formar radicales, carbonilos, alcoholes, nitratos orgánicos y ozono. [Adaptada de: Kroll y Seinfeld, 2008].

Los COV son emitidos a la tropósfera por fuentes antropogénicas y/o biogénicas y pueden ser separados en dos grandes grupos dependiendo de su importancia en la química atmosférica: el metano ( $\text{CH}_4$ ) y los Compuestos Orgánicos No Metano ( $\text{NMOC} = \text{COV} - \text{CH}_4$ ). Mientras que el metano es considerado un forzador climático a escala mundial, los NMOC están más asociados con la química atmosférica en escalas urbanas y regionales. Las emisiones de metano provienen principalmente de fuentes como basureros, animales rumiantes, plantaciones de arroz, quema de biomasa, humedales, así como emisiones relacionadas con fuentes fósiles, mientras que una parte de los NMOC, incluyendo el isopreno, otros monoterpenos y varios COV oxigenados (incluyendo metanol) son emitidos por la vegetación [World Meteorological Organization, 1995]. Algunos NMOC son emitidos a la tropósfera por una gran variedad de fuentes antropogénicas, incluyendo fuentes de combustión (vehículos y emisiones de plantas de energía de combustibles fósiles), almacenamiento y transporte de combustibles y de productos de refinación de petróleo, uso de solventes, emisiones por operaciones industriales, basureros y depósitos de desperdicios peligrosos de entre otros [Sawyer et al., 2000; Placet et. al., 2000]. En general el término COV no incluye al metano.

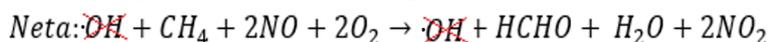
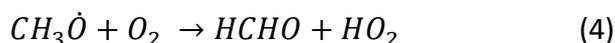
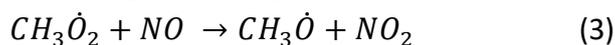
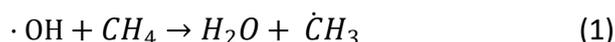
Los COV en la atmosfera también están divididos entre aquellos presentes en fase gas o partícula; y dependiendo de la fase en donde existan puede influenciar significativamente en sus procesos de remoción troposférica y su tiempo de vida [Pankow, 1987; Bidleman, 1988; Finizio et. al., 1997].

## 2.2 Revisión de la química troposférica del sistema COV-NO<sub>x</sub>-O<sub>x</sub>-HO<sub>x</sub>

En la tropósfera, los COV son removidos por procesos físicos de depósito húmedo y seco, y son transformados por procesos químicos de fotólisis; por la reacción con el radical hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3$ ) y el  $\text{O}_3$  [National Research Council, 1991; Atkinson, 1994, 1999]. Los radicales intermedios más importantes son: el alquilo o radical alquilo sustituido ( $\dot{R}$ ); el radical alquil peróxi ( $R\dot{O}_2$ ); y radical alcoxilo ( $R\dot{O}$ ).

Cabe señalar que pueden ocurrir ciertas reacciones con ozono que difieren de las de  $\dot{R}$ ,  $R\dot{O}_2$  y  $R\dot{O}$  formados de alcanos, alquenos y otros COV, aunque son de menor importancia que con los radicales orgánicos.

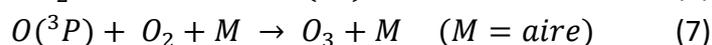
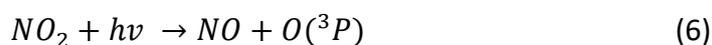
El esquema de degradación troposférica de hidrocarburos más simple es el del metano [DeMore et al; 1997; Atkinson et al; 2000]. La secuencia de degradación en presencia de NO es:



La reacción neta de las reacciones (1) a (5), es donde se regenera el  $\text{CH}_4$ , se forma formaldehído (HCHO), y se remueve una molécula de OH.

Se considera que las reacciones con metano y CO son el proceso de remoción dominante de radicales  $\cdot\text{OH}$  en la tropósfera "limpia" lejos de ambientes urbanos. Sin embargo, los cálculos indican que un aumento en la concentración de metano troposférico puede reducir la concentración de radicales  $\cdot\text{OH}$  [Intergovernmental Panel on Climate Change, 1996], lo que podría llevar a un incremento en las concentraciones de metano, ya que se regeneraría en el ciclo de remoción nulo antes mostrado que se sumaría a las contribuciones por emisiones.

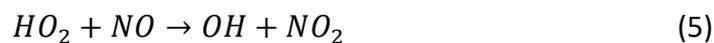
La importancia de la formación de radicales está indirectamente relacionada con la formación de ozono. El  $\text{O}_3$  se forma fotoquímicamente de la fotólisis del  $\text{NO}_2$ :



y  $\text{O}_3$  reacciona rápidamente con NO

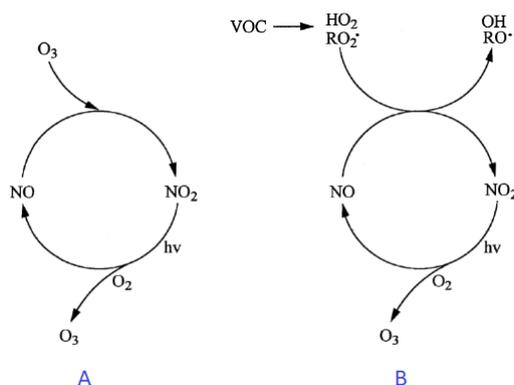


Las reacciones anteriores dan como resultado un equilibrio entre el NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> sin una formación neta o pérdida de O<sub>3</sub>, como se observa en la Figura 5(A). Sin embargo, en presencia de COV (incluyendo metano), tanto antropogénicos como biogénicos en zonas urbanas y rurales, las reacciones de su degradación llevan a la formación de radicales  $\dot{R}O_2$  y  $\cdot HO_2$ , los cuales reaccionan con el NO, más rápidamente que con ozono convirtiéndolo a NO<sub>2</sub>:



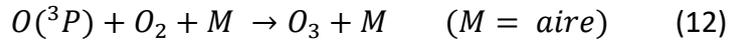
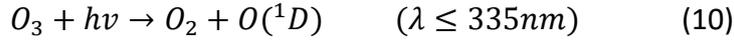
De hecho, las constantes de reacción de HO<sub>2</sub> y RO<sub>2</sub> con NO para producir NO<sub>2</sub> son cerca de 100 veces más rápidas que la constante de velocidad del NO con O<sub>3</sub>, y aunque las concentraciones de HO<sub>2</sub> y RO<sub>2</sub> son ~ 1000 veces más bajas que las del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

Este NO<sub>2</sub> se fotoliza para formar O<sub>3</sub> (Figura 5(B)), siendo este proceso el responsable de la formación neta de O<sub>3</sub>.



**Figura 5.** (A) Esquema de las reacciones involucradas en la conversión de NO a NO<sub>2</sub> y la formación de O<sub>3</sub> en sistemas NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> en ausencia de COV, y en (B) sistemas NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> en presencia de COV [Adaptada de: Kroll y Seinfeld, 2008].

El radical  $\cdot OH$  es la clave en la degradación de los COV en la tropósfera. La fotólisis del O<sub>3</sub> en presencia de vapor de agua es una fuente troposférica importante de radicales  $\cdot OH$ , especialmente en la tropósfera baja en donde la razón de mezcla de vapor de agua es mayor. A niveles bajos de O<sub>3</sub> en la tropósfera, éste se fotoliza a una longitud de onda  $\geq 290\text{nm}$  para formar un átomo de oxígeno excitado, O (<sup>1</sup>D) [DeMore et al., 1997; Atkinson et al., 1997]. Este átomo O (<sup>1</sup>D) puede ser desactivado energéticamente a su átomo de oxígeno elemental, O(<sup>3</sup>P) para regenerar al ozono (reacciones (10) a (12)), o reaccionar con vapor de agua formando así el radical OH (reacción (13)):



Otras fuentes de radicales  $\cdot OH$  en la troposfera incluyen la fotólisis de ácido nitroso (HONO), la fotólisis de formaldehído y otros carbonilos en presencia de NO, además de las reacciones de  $O_3$  con alquenos.

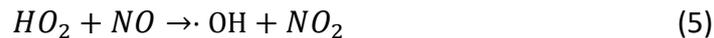
A la hora pico del día de la radiación solar la concentración del radical  $\cdot OH$  a nivel superficie se encuentra por lo general en un rango de entre  $2$  a  $10 \times 10^6$  moléculas  $cm^{-3}$ , entre los meses de agosto y septiembre [Brauers et al., 1996; Mount et al., 1997; Mather et al., 1997]. Por comparación, durante la campaña MILAGRO realizada en la ZMCM en marzo de 2006, se registraron máximos de concentración del radical  $\cdot OH$  de entre  $8 \times 10^6$  a  $2 \times 10^7$  moléculas  $cm^{-3}$  [Dusanter et al., 2009], lo que indica que el potencial de oxidación de COV por radicales  $\cdot OH$  en la CDMX es muy alto.

Hay que tener en cuenta que la fotólisis de  $O_3$  para formar átomos  $O(^1D)$  con la reacción posterior de átomos de  $O(^1D)$  con vapor de agua para formar radicales  $\cdot OH$ , representa una pérdida neta de  $O_3$  troposférico. No obstante, las reacciones (10) a (12) no conducen a una pérdida neta de  $O_3$ . En ausencia de NO o a concentraciones suficientemente bajas de esta especie, las reacciones de  $O_3$  con los radicales  $\cdot OH$  y  $HO_2$  llevan a:



Estas últimas reacciones, son procesos de remoción adicionales para el ozono troposférico.

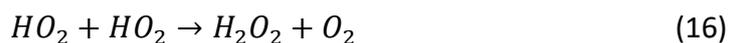
La complejidad de las reacciones de química atmosférica del balance entre la formación fotoquímica neta de  $O_3$  frente a su remoción fotoquímica neta en la troposfera, depende de la concentración de NO y es determinado por la velocidad de reacción del radical  $HO_2$  con el NO:



Que compite con las velocidades de reacción de:



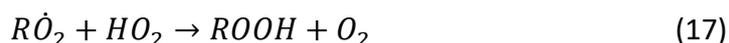
y



y también con la velocidad de reacción de los radicales  $\dot{R}O_2$  con el NO:



y con aquellas reacciones de radicales  $\dot{R}O_2$  con el radical OH:



Las reacciones adicionales en fase gaseosa implicadas en la química de NO<sub>x</sub> troposférico incluyen las reacciones de los radicales ·OH con el NO y el NO<sub>2</sub>.



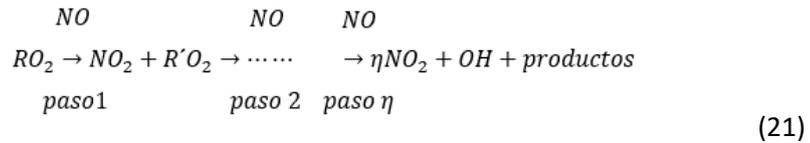
La reacción del radical ·OH con el NO<sub>2</sub> es el mayor proceso de pérdida para los NO<sub>x</sub> durante el día y también es un proceso de pérdida importante de los radicales OH en cuencas urbanas que presentan concentraciones elevadas de NO<sub>2</sub> [Ehhalt et al., 1991].

En resumen, los COV comparten muchas secuencias de reacciones troposféricas comunes y otras aún no confirmadas involucradas en la formación de ozono troposférico, además de que el ciclo y eliminación de los NO<sub>x</sub> también son comunes a casi todos los COV. La fotólisis y las reacciones iniciales de muchos COV con los radicales ·OH y NO<sub>3</sub> conducen a la formación de radicales alquilo o alquilo sustituido ( $\dot{R}$ ), y las reacciones de O<sub>3</sub> con alquenos y otros COV que contienen enlaces >C=C< conducen a la formación de radicales peroxi  $\dot{R}O_2$ , tal y como se muestra en la Figura 4.

### 2.3 Concepto de reactividad de los COV

Como previamente se mencionó, el O<sub>3</sub> no se puede acumular en la atmósfera a menos de que el NO sea convertido y regenerado NO<sub>2</sub> a través de reacciones con radicales, y para esto debe haber presencia suficiente de COV. Dimitriades (1996) resume este proceso de la siguiente forma:

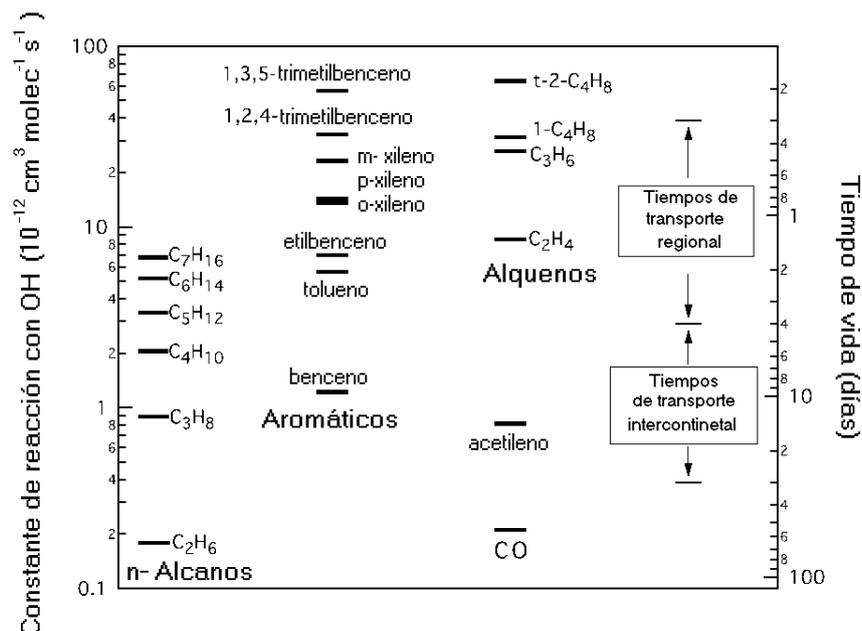




donde  $\eta$  es el número de moléculas de NO oxidadas a NO<sub>2</sub> por cada molécula de COV consumido en la reacción (20). La cantidad final acumulada de O<sub>3</sub> depende de la naturaleza y concentración del COV presente y de la concentración de NO<sub>x</sub>. Diferentes especies de COV tienen diferentes potenciales de formación de O<sub>3</sub> o reactividades por varias razones:

- Sus constantes de velocidad  $k_{\text{OH}}$  difieren (Figura 6); esto es, la tasa a la cual ellos reaccionan con el radical OH en la atmósfera difiere (reacción (20)). La predisposición de una especie de COV para esas reacciones es referida frecuentemente como “*reactividad cinética*”. Sin embargo, para el grueso de las especies de COV encontradas en la atmósfera, la reacción con OH es el principal proceso de producción de radicales RO<sub>2</sub>, y por eso el término “*reactividad química*” o simplemente “*reactividad de COV*” es utilizado generalmente en lugar del término “*reactividad cinética*” para definir la tasa de consumo de un COV en la reacción (21).
- Sus “*reactividades mecanísticas*” difieren; esto es, las cantidades de NO que se consumen discrepan (además de las cantidades de O<sub>3</sub> que se forman).
- Pueden incrementar o reducir la cantidad de radicales OH en el ambiente a diferentes grados, ocasionando que otras especies de COV presentes en el aire participen en menor o mayor grado de intensidad en el proceso de formación de O<sub>3</sub>.
- Disminuyen el sistema de reacción de los NO<sub>x</sub> a diferentes grados.

Muchas especies de COV, tales como los compuestos con cadenas largas de carbono como el benzaldehído, el fenol, y otras, reaccionan relativamente rápido con radicales OH, pero poseen una reactividad mecanística baja. Otros, como parafinas C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub> son relativamente de una baja reactividad  $k_{\text{OH}}$  pero producen NO<sub>2</sub>, y potencialmente también O<sub>3</sub>, en rendimientos altos. Las olefinas, polialquil-bencenos (incluyendo compuestos aromáticos), y aldehídos alifáticos son altamente reactivos en los dos aspectos. Asimismo, COV de baja reactividad pueden ser productores significantes de ozono si se encuentran presentes en grandes concentraciones y bajo condiciones ambientales favorables [Dimitriades, 1996].



**Figura 6.** Constantes de velocidad de reacción ( $k_{OH}$ ) y sus correspondientes tiempos de vida en la atmósfera para algunos COV representativos. Se incluye al CO por comparación. Se muestran las escalas de tiempo aproximadas para su transporte regional e intercontinental. Los tiempos de vida fueron aproximados considerando una concentración de  $[OH] = 1 \times 10^{-6}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$ . [Adaptada de Parrish et al. 2007].

La reactividad  $k_{OH}$  de un COV es una propiedad intrínseca de la molécula que no es afectada por otros contaminantes en la atmósfera. En cambio, la reactividad mecanística (y finalmente, el potencial de formación de ozono de un COV dado) es fuertemente influenciada por otros COV, la relación de las concentraciones  $\text{COV}/\text{NO}_x$  en el aire, y otras condiciones. Específicamente, cocientes  $\text{COV}/\text{NO}_x$  bajos y reactividades bajas de la mezcla de COV en el aire tienden a incrementar el potencial de formación de  $\text{O}_3$ . Estos efectos pueden tener otras implicaciones como:

(1) El concepto de reactividad de los COV tiene una utilidad práctica únicamente en atmósferas donde la sensibilidad de formación de ozono es limitada por COV. Esto es, atmósferas donde el factor de influencia de los COV en el proceso de formación de ozono  $\text{O}_3$  es más fuerte que el factor de influencia de los  $\text{NO}_x$  y, por lo tanto, el control de COV es la aplicación óptima para la reducción de  $\text{O}_3$ . Ejemplos de este tipo de atmósferas son los centros urbanos. En plumas urbanas ricas en VOC “envejecidas” y agotadas en  $\text{NO}_x$ , así como en atmósferas sobre áreas urbanas con cubierta vegetal densa el control en la producción de ozono es sensible a la reducción de  $\text{NO}_x$ , ya que estos son el factor limitante. Esto sucede porque los  $\text{NO}_x$  son removidos más fácilmente que los COV conforme las masas de aire se mueven viento abajo (se incrementa el cociente de concentraciones  $\text{COV}/\text{NO}_x$ ) y porque en zonas forestales y/o rurales las emisiones biogénicas de COV aumentan y son más importantes conforme el aire se desplaza viento abajo. [Steiner A. L. et al., 2008].

(2) Los potenciales de formación de ozono de especies COV, varían con las condiciones ambientales en ambas escalas: absoluta y relativa. En consecuencia, no puede esperarse que estrategias de control basadas en la reactividad de los COV tengan el mismo impacto en todos los tipos de atmósferas. Esta es una limitación del concepto de reactividad, pero no es necesariamente prohibitiva. Esto se debe a que, en atmósferas para las cuales el control de COV es el enfoque óptimo para la reducción de O<sub>3</sub>, el efecto de la variación de las condiciones ambientales sobre la reactividad es pequeño en comparación con el rango de reactividades asociadas con las especies de COV comúnmente encontradas en ambientes urbanos. Por lo tanto, el lograr un cambio en los COV ambientales con compuestos con mucho menor reactividad resultará en una reducción en los niveles de ozono [Dimitriades, 1996].

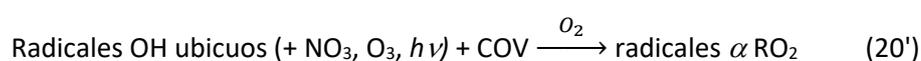
Históricamente se han propuesto diferentes esquemas para evaluar la reactividad potencial de los COV, y estos esfuerzos han estado basados en el uso de “cámaras de smog” en donde varias especies de COV se mezclan, simulando la composición equivalente de atmósferas urbanas, incluyendo diferentes intervalos de concentración tanto en COV como en NO<sub>x</sub>, a la vez que son irradiadas con lámparas en los mismos intervalos de UV de la luz solar, e incluso simulando variaciones en condiciones de turbulencia atmosférica [Simonaitis et al. 1997, Sandoval et al. 2001, Sandoval et al. 2002]. En las siguientes secciones se hace una revisión de varios indicadores de evaluación de la reactividad de COV y de su uso potencial en estudios del efecto de la composición de COV en la formación de ozono.

### 2.3.1 Reactividad Incremental

Si bien se han propuesto diferentes métodos para clasificar a las reactividades de los COV, el concepto de *reactividad incremental (RI)* es utilizado desde finales de los 80 [Carter y Atkinson, 1989b; Carter, 1994]. La reactividad incremental es definida como la cantidad de O<sub>3</sub> formado por unidad de cantidad de COV agregado o sustraído de una mezcla de COV urbano o rural en una masa de aire dada a una concentración inicial de NO<sub>x</sub>.

$$\text{Reactividad Incremental} = \Delta[\text{O}_3] / \Delta [\text{COV}_{\text{emitido}}] \quad (22)$$

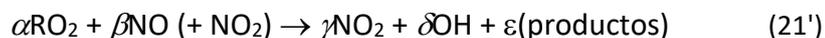
Donde  $\Delta[\text{O}_3]$  es el cambio de la cantidad de ozono formado como resultado del cambio de COV emitido ( $\Delta [\text{COV}_{\text{emitido}}]$ ). El concepto de RI está ligado al diseño de estrategias de control, con relación en los efectos de reducir la emisión de un COV (o un grupo de COV), o de remplazar un COV (o un grupo de COV) por otro en una región de interés. De hecho, este concepto de RI es usado explícitamente en simulaciones de modelos computacionales sobre cuencas aéreas como estrategia de control específica. Retomando y completando las reacciones (20) y (21):



La reacción (20') determina que tan rápido el radical  $\dot{\text{R}}\text{O}_2$  es generado a partir de las reacciones del COV e indirectamente representa la tasa de pérdida de COV. Bajo el concepto de Reactividad

Incremental Máxima (MIR), esta parte se denomina “*Reactividad Cinética (RC)*” y asume que se atribuye sólo a la reacción del COV con el radical OH y que este proceso es equivalente a la constante de velocidad de reacción del radical OH. Se debe tener en cuenta que esa definición de la reactividad cinética está relacionada con el tiempo de vida del COV y, por lo tanto, con la fracción del COV reaccionado en el periodo de tiempo considerado.

La segunda parte de la secuencia de reacción:



conduce a: la conversión de NO a NO<sub>2</sub>, la regeneración de radicales OH, y la formación de especies de productos, y se denomina “*Reactividad Mecánica (RM)*”. Se considera que la reactividad incremental está compuesta de estos dos términos:

$$\text{Reactividad Incremental} = (\text{Reactividad Cinética}) \times (\text{Reactividad Mecánica}) \quad (22')$$

Donde la Reactividad Cinética es la fracción de COV que reacciona en un momento dado por cualquier vía [Carter, 1994]. Por lo tanto, para una RC dada, cuanto más rápido reacciona un COV en la atmósfera, más rápida es la conversión de NO a NO<sub>2</sub> y la formación de O<sub>3</sub>. La química subsecuente a la reacción inicial afecta el potencial de formación de ozono de los COV, a través de la RM.

### 2.3.2 Reactividad Incremental Máxima (MIR)

En ciertas situaciones, la formación de ozono es impactada por: (a) la disminución en la cantidad de NO<sub>x</sub> disponibles, como por ejemplo, la formación de nitratos orgánicos en la reacción de  $\dot{R}O_2 + NO$  y la formación de PAN en la reacción de  $CH_3(C(O)\dot{O})_2 + NO$ ; y, (b) la generación o pérdida de radicales que puedan conducir a la formación neta o pérdida de radicales OH, que a su vez lleve a un aumento o supresión de las concentraciones del radical OH en toda la masa de aire y por lo tanto, a un aumento o supresión de la reactividad general de todos los COV presentes al afectar la velocidad de formación del radical  $\dot{R}O_2$ . Estos efectos varían en importancia con la relación COV/NO<sub>x</sub> [Carter and Atkinson, 1989b], siendo los sumideros de NO<sub>x</sub> más importantes en condiciones de cocientes [COV]/[NO<sub>x</sub>] altos (condiciones limitadas de NO<sub>x</sub>) y, por lo tanto, afectan las concentraciones máximas de formación de ozono. La formación o pérdida de radicales es lo más importante en relaciones bajas de [COV]/[NO<sub>x</sub>] y esto afecta la velocidad inicial a la que se forma ozono. Carter (1994) ha propuesto la MIR, la cual es la reactividad incremental en una relación [COV]/[NO<sub>x</sub>] que da como resultado la reactividad incremental más alta de la mezcla de COV. Los valores de MIR para una gran cantidad de COV se encuentran en Carter (1994).

### 2.3.3 Potencial de Formación de Ozono

El potencial de formación de ozono (OFP, por sus siglas en inglés) ha sido ampliamente usado para evaluar la contribución de los COV en el ambiente para la formación de ozono [Wu et al., 2017; Zheng et al., 2009]. El principio detrás del potencial de formación de ozono es la noción de que, además de la cantidad de una especie específica de VOC emitida en una cuenca atmosférica, la diferencia en la química de cada COV debe ser considerada cuando se evalúa el impacto de esas especies en la formación de ozono [Zheng et al., 2009].

Debido a que el potencial de formación de ozono de un COV dado depende de su predisposición a reaccionar en la atmósfera, el término “reactividad” se usa a menudo para denotar el potencial de formación de ozono de una especie.

La utilidad del concepto de potencial de formación de ozono se puede ilustrar a través de una comparación de los impactos en las concentraciones de ozono en la atmósfera de dos especies de COV como el etano y propeno. Si se aumentara la masa total de emisiones de COV en una ciudad como la Ciudad de México en un 20% a través de emisiones adicionales de etano, los niveles de ozono aumentarían ligeramente. Sin embargo, si en su lugar se añadiera la misma cantidad de propeno, habría un gran aumento en el ozono. La causa principal de esto es debido a las diferentes tasas a las que estas dos especies reaccionan en la atmósfera. El etano tiene una vida atmosférica de semanas. Solo un poco del etano emitido en un área urbana reaccionará antes de ser transportado, por lo que su contribución a la formación de ozono en esa área será muy poco. Por otro lado, el propeno tiene una vida útil de dos horas, lo que hará que la mayoría reaccionen muy cerca de su fuente de emisión y por lo tanto, contribuirán a la producción fotoquímica de ozono en el área que se emite. Otra causa secundaria, pero de menor impacto de las dos especies es el número diferente de moléculas de ozono formadas en ese ambiente para cada molécula de etano y de propeno que reacciona [National Research Council 1999].

La contribución de cada COV a la producción local de ozono se aproxima usando los valores de Incremento de Reactividad Máximo correspondiente. Los valores del MIR usados para el cálculo del OFP son obtenidos de los estudios previos realizados por Carter [Carter, 1994]. Cada coeficiente MIR (gramos de O<sub>3</sub> producidos por gramo de COV), multiplicado por la concentración medida de COV, da la contribución de cada compuesto a la formación de ozono.

$$[O_3](ppbV) = \frac{[COV](ppbV) \times PM_{COV}(g/mol) \times MIR(gO_3/gCOV)}{PM_{O_3}(g/mol)} \quad (23)$$

Donde; [O<sub>3</sub>] = concentración estimada de ozono en partes por billón (ppb); [COV] = concentración medida de cada COV en ppb<sub>v</sub>; PM<sub>COV</sub> = peso molecular de cada COV analizado en g/mol; MIR = valor MIR para cada COV analizado en O<sub>3</sub>/gCOV; y, PM<sub>O<sub>3</sub></sub> = peso molecular de ozono en g/mol [Garzón et al., 2015].

El Anexo 1 presenta un resumen de las principales características de una selección de COV incluyendo su k<sub>OH</sub> y su MIR.

### 2.3.4 Reactividad ·OH

La degradación fotoquímica se inicia con el radical ·OH, por lo tanto, para la mayoría de los COV la reacción cinética de un compuesto orgánico específico es mayor si su constante de velocidad de reacción del radical ·OH es mayor. Las constantes de velocidad de reacción ( $k_{OH}$ ) para un gran número de COV ya se han caracterizado por los experimentos de laboratorio y están definidas en sí mismas y no por el entorno en el que son emitidos [Kwok y Atkinson 1995].

La combinación de estas reactividades de ·OH con los datos de las concentraciones ambientales de estos COV proporciona una medida indicadora de la velocidad a la que diversas especies de COV se oxidan y producen radicales peroxi y por lo tanto provee un estimado de sus roles potenciales en la formación de ozono [Chameides et al. 1992]. Por ejemplo, para alcanos:



donde RH representa a un COV con un hidrógeno que puede ser abstraído para producir agua y un radical alquil-peroxi.

La *reactividad de ·OH* (o velocidad de pérdida de OH), es un concepto que permite entender la transformación química de las parcelas de aire que salen de una zona urbana [Apel et al., 2010]. El término que representa el sumidero total es obtenido mediante el cálculo de las frecuencias de pérdida de ·OH (producto de la concentración y la constante de velocidad) para todas las especies medidas individualmente:

$$\text{Reactividad } \cdot OH = \sum_i^n k_{(COV_i + OH)} [COV_i] \quad (25)$$

Aunque el CO, el NO<sub>2</sub>, y el CH<sub>4</sub> también pueden contribuir a la pérdida de ·OH en zonas urbanas. La expresión (25) ha sido utilizada para evaluar la extensión de la transformación química de la pluma urbana de la ZMCM en México [Apel et al., 2010] y para evaluar los cambios en el tiempo de la reactividad de los COV en esta misma zona urbana [Zavala et al., 2020].

### 2.3.5 Edad fotoquímica

Los resultados de las mediciones de COV en un sitio receptor de parcelas de aire han sido utilizado para identificar la recirculación de masas de aire y/o la edad fotoquímica de las parcelas de éstas. Nelson y Quigley, 1983 propusieron el cociente (*m,p*)-xileno/etilbenceno (X/E) como una herramienta para investigar la *edad fotoquímica* de una pluma de contaminantes urbanos. La velocidad de oxidación o remoción o “reactividad a OH” de los COV, es el principio de esta aproximación y se refiere a la reacción que inicia la secuencia de oxidación que produce los

radicales peroxi previamente mostrada (reacción (20)). La base que sustenta este concepto es el reconocimiento de que la remoción de los compuestos aromáticos en la atmósfera por su reacción con OH domina sobre la reacción con O<sub>3</sub> entre 500 a 1000 veces. Incluso, se ha propuesto que la reacción con estos radicales es probablemente el único proceso de remoción atmosférico para compuestos aromáticos. Por esta razón, se han utilizado compuestos como tolueno, etilbenceno, *o*-xileno y benceno en diversas relaciones para estimar la edad fotoquímica [Kleinman et al., 2003].

Además del gradiente de remoción asociado a su reactividad, las concentraciones de todas las especies tienden a disminuir con el tiempo y la distancia a partir de la zona de emisión como resultado de su dilución en el aire más limpio presente fuera del área urbana y de otros efectos de remoción por su depósito en superficies.

Con las consideraciones previamente mencionadas, Roberts y colaboradores (1984), propusieron un procedimiento para estimar la edad fotoquímica basados en las siguientes suposiciones: (a) los compuestos aromáticos comparten las mismas fuentes de emisión con una composición relativamente constante; (b) ellos son removidos solamente por su reacción con radicales OH; y (3) la concentración de fondo de los mismos compuestos aromáticos es despreciable. Como resultado, los cocientes de sus concentraciones decrecerán con el tiempo de residencia en la atmósfera (esto es, el tiempo de transporte desde la zona de emisión hasta el sitio de muestreo) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\left[ \frac{C_A}{C_B} \right]_{t_2} = \left[ \frac{C_A}{C_B} \right]_{t_1} \times \exp[-(k_A - k_B)[\overline{OH}]\Delta t] \quad (26)$$

dónde: C<sub>A</sub> y C<sub>B</sub> son las concentraciones de dos diferentes COV, A y B;  $\left[ \frac{C_A}{C_B} \right]_{t_2}$  y  $\left[ \frac{C_A}{C_B} \right]_{t_1}$  son las relaciones de las concentraciones a los tiempos t<sub>1</sub> y t<sub>2</sub>; k<sub>A</sub> y k<sub>B</sub> son las constantes de velocidad de reacción de segundo orden de la reacción de OH con A y B, respectivamente, (cm<sup>3</sup> moléculas s<sup>-1</sup>);  $\overline{OH}$  es la concentración promedio de los radicales OH, (cm<sup>3</sup> moléculas s<sup>-1</sup>), y Δt (t<sub>2</sub> - t<sub>1</sub>) es el tiempo de transporte desde la fuente de emisión urbana (s). La aproximación para el valor de  $\left[ \frac{C_A}{C_B} \right]$  al tiempo t<sub>1</sub>, es que esta relación corresponde a la observada en las emisiones típicas en la zona urbana.

Re-arreglando la ecuación 26 y suponiendo una concentración promedio de radicales OH, se puede obtener una expresión para estimar el tiempo de viaje de una parcela de aire. Roberts y colaboradores (1984) propusieron utilizar al tolueno y al benceno como apropiados para la utilización de esta herramienta, quedando la expresión así:

$$\Delta t = \frac{1}{[\overline{OH}](k_{\text{tolueno}} - k_{\text{benceno}})} \times \left[ \ln \left( \frac{[\text{tolueno}]}{[\text{benceno}]} \right)_{t=0} - \ln \left( \frac{[\text{tolueno}]}{[\text{benceno}]} \right)_{t=1} \right] \quad (27)$$

Normalmente el cociente  $\frac{[\text{tolueno}]}{[\text{benceno}]}$  en el tiempo “t = 0” se toma del muestreo de COV en túneles o de los inventarios de emisiones. Este mismo cociente al tiempo “t”, es medido en el sitio receptor.

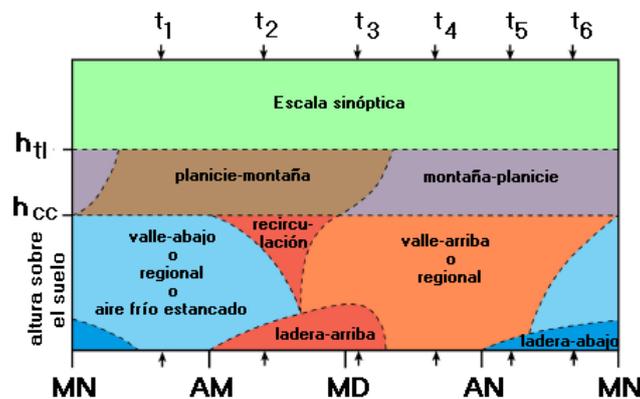
## 2.4 Trayectorias de retroceso y avance de parcelas de aire

Las trayectorias de retroceso o retro trayectorias (backward trajectories) son definidas como la ruta que siguieron las “partículas” infinitesimales que siguen flujos de aire (o de dónde vienen), mientras que las trayectorias de avance (forward) describen hacia donde van las partículas. Las trayectorias de parcelas de aire son utilizadas frecuentemente en estudios de calidad del aire para el establecimiento de relaciones fuente-receptor. Principalmente, las trayectorias de retroceso han sido utilizadas asiduamente en combinación con mediciones de calidad del aire para identificar la contribución potencial de fuentes de emisión tipo área. Estas trayectorias representan la ruta que siguió una parcela de aire hipotética antes de llegar a los sitios en donde interesa saber de dónde vino, aunque cabe mencionar que una de las limitaciones de esta aproximación es el déficit en el cálculo de trayectorias locales debido a la baja resolución de la base de datos (malla con una resolución de aproximadamente 32 Km entre nodos). Los análisis de trayectorias utilizan campos de viento interpolados de mediciones o de modelos matemáticos para estimar la ruta central más probable que siguió una parcela de aire sobre las áreas geográficas que la proveyeron de mezclas de aire en su camino a un receptor en una hora específica. El método esencialmente hace un análisis de interpolación del campo de vientos; y mueve la parcela de aire hacia atrás en el tiempo. En la aproximación básica las trayectorias representan una simplificación de la atmósfera en la que no se considera la dispersión y que sólo permite identificar si la parcela de aire pasó sobre las fuentes potenciales de emisión. El modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) es una herramienta que permite el cálculo de estas retro-trayectorias y puede ser utilizado en línea de la NOAA Air Resources Laboratory. HYSPLIT es un modelo de trayectoria Lagrangiano que integra la posición de una parcela de aire conforme ésta es transportada en campos meteorológicos de 3 dimensiones generados a partir de mediciones o de pronósticos a corto plazo modelados [Draxler y Hess, 1997]. Para considerar la integración de la velocidad de viento en la vertical desde la superficie a la altura de mezcla que se desee, HYSPLIT cuenta con varias opciones de las cuales la que se utiliza por defecto es el promedio de la velocidad vertical interpolada. Sin embargo, se puede hacer el cálculo para alturas múltiples para así capturar los efectos de la variación vertical de los vientos en la horizontal dentro de la capa de mezclado. Asimismo, otra opción es si se desea mantener una altura dada o si se desea seguir la orografía de la región. El modelo produce una serie de “puntos de quiebre o finales” que representan la posición (longitud y latitud) y elevación de la parcela a intervalos que pueden ser de una hora en adelante. La salida puede ser sobrepuesta en mapas creados por Google Earth o similares.

La exactitud y limitaciones de los cálculos de las trayectorias han sido analizados por varios investigadores y han concluido que la exactitud de una trayectoria individual es finalmente limitada por la resolución espacial y temporal de las observaciones meteorológicas, el modelo de campos de vientos, errores en el análisis de la información generada y por las suposiciones de simplificación del modelo de trayectoria.

## 2.5 Dinámica de la meteorología en laderas y elevaciones

Una revisión del conocimiento que se tiene sobre la dinámica de vientos en laderas y partes altas de montañas puede ayudar a un mejor entendimiento de los posibles mecanismos de transporte de contaminantes a través de barreras orográficas elevadas que podrían ser aplicables al caso de la Sierra de las Cruces. De Wekker y Kossmann (2015) indican que, mientras en valles y superficies planas la CBL (capa límite convectiva, por sus siglas en inglés) esta bien definida, su estructura en terrenos montañosos complejos está poco comprendida, y que es posible que los mecanismos advectivos de transporte de masas de aire valle-ladera estén gobernados por flujos termales multi-escala y que los procesos de transporte y mezclado sobre las montañas y sus laderas son muy diferentes e independientes de los que ocurren en el valle. Estos autores proponen un esquema genérico para explicar esta dinámica donde se establecen definiciones de los procesos multi-escala que se presentan en laderas de acuerdo al periodo del día y el nivel de altitud. La Figura 7 muestra una adaptación de este esquema.



**Figura 7.** Esquema de la estructura de la capa límite diurna sobre una ladera mostrando el corte vertical de los regímenes de flujo de aire señalados durante condiciones buenas de clima. Las marcas en el eje X del periodo del día son: MN, media noche; AM, amanecer; MD, medio día; AN, anochecer. Las marcas en el eje Y:  $h_{cc}$  y  $h_{tl}$  representan: la altura de las crestas de montaña circundantes y la base de la tropósfera libre, respectivamente. Los símbolos del tiempo "t" representan tiempos de avance del día. Adaptada de De Wekker y Kossmann (2015).

De Wekker y Kossmann (2015) definen como "CBL de ladera" (Slope CBL) a la capa de origen térmico y turbulento que se conforma entrada la noche sobre las laderas de montañas y que, puede perdurar hasta cerca del mediodía. Esta capa puede extenderse hasta la cresta de las

elevaciones y tiene una altura variable que puede alcanzar máximo 100 m, siendo su espesor más reducido precisamente en la cresta, aunque del lado sotavento del parteaguas esta capa se puede fortalecer y mantener el mismo nivel de altitud que en la cresta, a pesar de que de ese lado el nivel de la ladera tiende a disminuir.

Dado que a lo largo de las laderas se presenta una fuerte interacción entre mecanismos térmicos con procesos de convección turbulenta, se asume que la altura de su CBL, incluyendo la capa en las partes altas de las montañas, también es afectada. Los flujos que soplan hacia arriba de las laderas durante el periodo diurno y hacia abajo durante la noche son en ocasiones llamados flujos ladera-arriba y ladera-abajo, respectivamente, para distinguirlos de los vientos a mayor escala anabáticos (valle-montaña) y catabáticos (montaña-valle).

Entre la media noche (MN) y antes del amanecer (AM) ( $t_1$  en Figura 7), el flujo de aire en las laderas es frío y es dominado por vientos valle-abajo, aunque pueden presentarse condiciones de estancamiento si se encuentran valles de corta anchura o cuencas encerradas en este trayecto. Estos vientos son más fríos conforme la noche avanza y son apenas perceptibles antes de la salida del sol. En la Figura 7, el tiempo,  $t_1$ , representa el final de la noche donde se asume que la altura de la capa de inversión superficial sobre el centro de valles excede la altura de las laderas de baja altura.

Después del amanecer, la fuerte estabilidad que se presenta en depresiones de terreno frías lleva a velocidades muy lentas de desarrollo de la CBL sobre valles y pisos de cuencas, así como en laderas de baja altitud. En contraste, sólo se presentan inversiones de temperatura de baja intensidad de espesor reducido en las partes altas de las laderas y las crestas de las montañas, ya que la mayor parte del aire frío formado durante la noche drena a terrenos más bajos. Si el tope de la inversión sobre el valle estuviera por debajo del nivel de la altura de referencia de interés, los vientos ladera abajo todavía estarían presentes en la superficie y la estabilidad promedio hacia la cresta de altura  $h_{cc}$ , sería muy débil, es decir que la supresión de los movimientos verticales y el mezclado del aire ya casi no pueden sostenerse con la altura.

Entre  $t_1$  y  $t_2$  se erosiona la capa de inversión superficial nocturna sobre el valle por calentamiento solar, y se desarrollan vientos hacia arriba del valle que se vuelven dominantes sobre la CBL de ladera estable neutral o débil que se extiende hacia arriba de la ladera y el tope de la cresta, y donde por dentro de ella pueden fluir vientos de intensidad variable. En tanto que en altura pueden dominar sistemas de vientos regionales. En este mismo periodo, pero antes del tiempo  $t_2$  se pueden presentar flujos de recirculación vertical de retorno de parte de estos vientos ladera-arriba que fluyen hacia arriba de la CBL y doblan hacia el centro del valle ( $t_2$  en la Figura 7). Este fenómeno es ocasionado por el choque que se presenta entre el flujo advectivo de aire frío que se dirige ladera-arriba con el calentamiento de las laderas asociado al calentamiento turbulento sobre estas pendientes. Conforme avanza el día, el transporte advectivo ladera-arriba es más intenso y los vientos convergen en la cresta de las elevaciones lo cual puede inducir flujos ascendentes sobre éstas y que en ocasiones son identificadas como flujos de “venteo”. Estos venteos pueden alcanzar la tropósfera alta o recircular hacia los dos lados del parteaguas.

Para el tiempo  $t_3$ , el intenso transporte advectivo ladera-arriba puede fortalecer la CBL en la cercanía de la cresta y del lado sotavento, aunque su altura es ya mayor, e incluso puede en ocasiones coincidir con la CBL desarrollada sobre el valle. En el periodo entre  $t_3$  y  $t_4$  el mezclado

convectivo turbulento sobre las laderas es más intenso llevando a una mayor profundidad en la CBL local y el viento en las crestas y del lado sotavento es dominado por la influencia del viento regional. En la tarde la CBL regional crece y alcanza su máximo. El flujo de vientos puede seguir presentándose, aunque la recirculación ocurre a mayor distancia viento abajo del lado sotavento.

Después del atardecer, el enfriamiento de la superficie lleva a la conformación de los vientos ladera-abajo dentro de la capa de inversión que también empieza a formarse, mientras que los vientos anabáticos /o regionales todavía prevalecen por arriba de la inversión en una capa residual (tiempo  $t_5$  en la Figura 7). Poco después, estos vientos cesan y son reemplazados por los vientos ladera-abajo para repetir el ciclo ( $t_6$  en Figura 7). La atmósfera sobre la cresta y las partes altas de las montañas se caracterizan por la presencia de sistemas de viento reversibles en dirección a las planicies que frecuentemente son enmascarados por la influencia de fuertes sistemas sinópticos, por lo que llegan a ser muy débiles como para ser observados.

### **3 Revisión bibliográfica de estudios de COV**

#### **3.1 Generalidades de métodos de medición**

La identificación y cuantificación de los COV en la atmósfera ha sido realizada en su gran mayoría y a nivel mundial utilizando análisis por cromatografía de gases. Este tipo de método consiste en recolectar muestras puntuales de aire cuya composición química se determina posteriormente en el laboratorio. Las muestras puntuales se obtienen capturando las muestras en canisters al vacío o haciendo pasar aire ambiente, con un flujo conocido, a través de cartuchos empacados adsorbentes que contienen sustancias en las que se fijan los COV que, dependiendo del material dentro de los cartuchos los hidrocarburos se adsorben selectivamente según el número de átomos de carbono que contienen. El aire se hace pasar dentro de los cartuchos utilizando una bomba que generalmente es manual, con un medidor de flujo que permite determinar el volumen total de aire en el tiempo de muestreo. Con objeto de no saturar la capacidad de adsorción de los distintos materiales, el tiempo de muestreo es relativamente corto.

Las mediciones de COV, cuando son bien realizadas, son altamente sensibles y dan un alto grado de detalle de la especiación de los COV a concentraciones tan bajas como  $\sim 0.1$  ppt<sub>v</sub> (partes por trillón por volumen). Sin embargo, hay varias desventajas para tales métodos. Por ejemplo, el uso de adsorbentes requiere de un tiempo de muestreo de varios minutos para capturar suficiente material muestra. Como consecuencia, bajo condiciones de cambio rápido en la atmósfera, estas mediciones por cromatografía de gases (CG) no son capaces de seguir esos cambios con un tiempo de respuesta apropiado. Este puede ser el caso de muestreos cercanos a fuentes de emisión o cuando el muestreo se hace bajo desplazamiento. Esta desventaja puede ser parcialmente resuelta con muestreos con canisters que pueden ser llenados en varios segundos. No obstante, la preparación, el muestreo y el análisis de canisters es laboriosa y es costosa. Esto limita la cantidad de datos que pueden ser colectados en un periodo dado de tiempo, además de que no todos los compuestos pueden ser retenidos en los canisters.

### 3.2 COV en superficie en la ZMCM

Las mediciones de COV en la ZMCM iniciaron a principio de la década de los años 90 con varios esfuerzos coordinados por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) dentro de los proyectos MARI e IMADA, con apoyo de la US EPA, y otras instituciones nacionales, cuyos resultados representan la base del estudio de estos compuestos en esta zona urbana [Seila et al., 1993; Arriaga-Colina et al., 1997; Riveros et al., 1998; Edgerton et al., 1999; Elliot et al., 2000; Ruiz et al., 2009]. Fueron diversas las conclusiones de esta serie de estudios, siendo de las más importantes, que las concentraciones del total de COV en el periodo 6-9 horas era muy elevada para esos años (2 a 7 ppmC), en promedio de 3 a 8 veces mayores a las equivalentes para varias ciudades de EE. UU., aún incluso las concentraciones obtenidas en sitios de “fondo” viento arriba de la ZMCM. Sistemáticamente, se encontró que el propano era la especie más abundante, seguida por parafinas y aromáticos asociados a las emisiones de los escapes de vehículos y a la evaporación de gasolinas. Se identificó la presencia de MTBE (metil-ter-butil eter) en concentraciones significativas en los sitios de muestreo dentro de la zona urbana. Los autores reportan que el porcentaje de contribución de los aromáticos: benceno, tolueno y m-p-xilenos en el total de los COV fue de 1.4, 5.2 y 2.3 % (intervalos: 168 a 588 ppb; 728 a 2548 ppb; y 368 a 2570 ppb, respectivamente). De estos estudios surgió una primera estimación del cociente COV/CO para la ZMCM que resultó ser muy elevado con respecto a otras ciudades en EE. UU [Seila et al., 1993; Arriaga-Colina et al., 1997; Riveros et al., 1998; Edgerton et al., 1999; Elliot et al., 2000; Ruiz et al., 2009].

En forma alterna a estos esfuerzos independientes, otros investigadores coincidieron con gran parte de los hallazgos previos. Blake y Rowland (1995) y Gamas et al. (2000), encontraron que las concentraciones de los alcanos: propano, n-butano e i-butano eran muy altas y no podían asociarse a fuentes móviles, lo que los llevó a proponer que las fugas de gas LP en la ZMCM era una fuente importante y que eso explicaba por qué el cociente COV/NO<sub>x</sub> observado por el grupo del IMP resultaba diferente a los cocientes de inventarios de emisión de COV y NO<sub>x</sub> de ese entonces. Las emisiones típicas que identificaron asociadas a fuentes móviles fueron etileno y acetileno. Estos mismos autores concluyeron que el contenido de propano en el gas LP era menor que en otras partes del mundo y que había más butano y otras olefinas, siendo esto la causa de una mayor reactividad de los COV en la ZMCM.

Posteriormente a estos estudios, se llevaron a cabo las campañas MCMA 2002-2003 y MILAGRO cuyo objetivo principal fue obtener la concentración detallada de datos de COV con el fin de mejorar el entendimiento de la química atmosférica fotoquímica dentro y viento abajo de la ZMCM [Molina et al., 2007, 2010; Velasco, 2007]. Estos estudios, incluyeron la utilización de numerosas técnicas e instrumentos de muestreo y plataformas de medición (superficie, perfil vertical, seguimiento aéreo de pluma), lo que amplió en gran medida tanto la resolución como la confianza de las mediciones. Los resultados para MCMA 2002-2003, mostraron que, dependiendo del lugar, la composición de COV en superficie (en ppbC) presentaron intervalos de entre 53 al 62% de alcanos, 11-20% de aromáticos, 4-7% de olefinas y 10-27% de una mezcla de alquinos, hidrocarburos halogenados, especies oxigenadas y otras especies que no pudieron ser identificadas [Zavala et al., 2020 y referencias ahí mencionadas]. Destaca que las concentraciones máximas de los COV fueron observadas en el periodo del tráfico “pico” matutino (6:00 a 9:00 h). La abundancia de los principales compuestos aromáticos

consistentemente siguió el orden: tolueno> m,p-xileno>benceno>etilbenceno. Asimismo, el estimado del potencial de reactividad de estos aromáticos fue mayor para el m,p-xileno. La Tabla 3 muestra un resumen de las concentraciones promedio y del potencial de reactividad para esta campaña.

**Tabla 3.** Reactividad del radical ·OH y promedio de las concentraciones de los compuestos aromáticos medidos durante el periodo matutino 6:00-9:00 h de la campaña MCMA 2002-2003 en sitios con diferente uso de suelo.

Especie	Reactividad ·OH (s <sup>-1</sup> )			Concentración ambiental (ppbv)		
	Urbano	Rural	Industrial	Urbano	Rural	Industrial
<b>Tolueno</b>	1.97	0.28	4.45	13.45	1.89	30.35
<b>Benceno</b>	0.1	0.02	0.18	3.17	0.80	6.07
<b>Etilbenceno</b>	0.28	0.05	0.55	1.62	0.26	3.12
<b>m,p-xileno</b>	2.64	0.38	5.26	5.67	0.82	11.28

Fuente: Velasco et al. (2007).

En la campaña MILAGRO del 2006, los muestreos fueron realizados en varios sitios de la ZMCM, incluyendo sitios de referencia al NE y SE de la zona urbana. En comparación con los resultados de MCMA 2002-2003, prácticamente no hubo cambios importantes, excepto que se encontró que los niveles de formaldehído y acetaldehído fueron tales que resultaron ser las especies con mayor potencial de reactividad OH. Destacan los siguientes hallazgos: (i) las concentraciones de COV dependen de la interacción de las emisiones vehiculares y la meteorología, especialmente las variaciones diurnas de la capa de inversión y la dirección e intensidad del viento; (ii) las principales fuentes de emisión de especies aromáticas son la evaporación de combustibles de las gasolineras, vehículos y emisiones de algunas industrias; (iii) Las fugas de gas LP son una fuente importante de alcanos de bajo peso molecular; (iv) la evaporación de solventes de procesos de limpieza, recubrimientos (pintura) e impresión contribuyen a la abundancia de metanol [Molina et al., 2007, 2010; Velasco, 2007].

La abundancia de los principales compuestos aromáticos para el sitio denominado (T0) en las instalaciones del IMP siguió el orden: tolueno>benceno>etilbenceno>m,p-xileno. Asimismo, el estimado del potencial de reactividad de estos aromáticos fue mayor para el tolueno. La Tabla 4 muestra un resumen de las concentraciones promedio y del potencial de reactividad para esta campaña.

**Tabla 4.** Reactividad ·OH y promedio de las concentraciones de los compuestos aromáticos medidos durante el periodo diurno 9:00-18:00 h de la campaña MCMA 2002-2003 en sitios con diferente uso de suelo.

Especie	Reactividad ·OH (s <sup>-1</sup> )	Concentración ambiental (ppbv)
	Urbano	Urbano
<b>Tolueno</b>	1.55	10.649
<b>Benceno</b>	0.004	1.703
<b>Etilbenceno</b>	0.15	0.938
<b>m,p-xileno</b>	1.22	0.609

Fuente: Apel et al et al. (2010).

En otro estudio independiente, Wöhrnschimmel et al. (2010), realizaron el muestreo intermitente y análisis de 13 COV entre los años 2000 y 2007 al sureste de la ZMCM (CENICA, Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental), con el objetivo de evaluar la tendencia de las concentraciones de este grupo de compuestos orgánicos y tasar la importancia de la evolución de las emisiones de fuentes potenciales de COV mediante un modelo de receptor. Las mediciones en general concordaron con las concentraciones reportadas por otros estudios para periodos similares, indicando una presencia fuerte de alcanos y aromáticos (Tabla 5). El principal hallazgo fue que con el tiempo la mayoría de los COV medidos mostraron una ligera tendencia a decrecer con el tiempo a pesar del crecimiento poblacional, mientras que el modelo de receptor mostró que las emisiones vehiculares y las fugas de gas LP continuaban siendo las principales fuentes.

**Tabla 5.** Promedio de las concentraciones de tolueno, benceno y o-xileno; y su tendencia en el periodo 2002-2007 para mediciones intermitentes realizadas al SE de la ZMCM (CENICA).

Especie	Concentración promedio (ppb <sub>v</sub> )	Porcentaje de cambio anual en el periodo
<b>Tolueno</b>	10.0	-7.41
<b>Benceno</b>	1.1	-2.37
<b>o-xileno</b>	1.5	-11.57

Fuente: Wöhrnschimmel et al. (2010).

En los inviernos de 2011 y 2012 Garzón et al. (2015) midieron otro conjunto más amplio de COV en cuatro sitios representativos de la ZMCM con el objetivo de fortalecer el entendimiento científico de la formación de ozono en la ZMCM a través de la actualización de los niveles de COV previamente obtenidos. Estos autores analizaron tanto la estadística de las concentraciones como el potencial de formación de ozono asociado. El propano y el etanol fueron las especies más abundantes registradas en los cuatro sitios estudiados. De los compuestos aromáticos más importantes, el tolueno fue el más abundante y el que más contribuyó a la formación de ozono. De acuerdo con los autores, el SE de la ZMCM registró las más altas concentraciones y el mayor OFP, y en general el estimado global del OFP de los COV medidos entre 2011 y 2012 fueron menores que los calculados para 2005. La Tabla 6 presenta un resumen de los OFPs y concentraciones promedio para tolueno, benceno, etilbenceno y m,p-xileno reportados por Garzón y colaboradores (2015).

**Tabla 6.** Potencial de formación de ozono (OFP) y promedio de las concentraciones de los compuestos aromáticos más importantes medidos en periodos de 3 horas durante el periodo diurno del invierno de 2012 en cuatro sitios de la ZMCM.

Especie	OFP (ppb <sub>v</sub> )	Concentración ambiental (ppb <sub>v</sub> )
	Urbano	Urbano
<b>Tolueno</b>	84.4	11
<b>Benceno</b>	7.0	6
<b>Etilbenceno</b>	34.3	2
<b>m,p-xileno</b>	10.0	1.5

Fuente: Garzón et al. (2015).

En forma alterna a los muestreos de Garzón et al. (2015), Magaña-Reyes y colaboradores (2015), llevaron a cabo una campaña de medición de COV entre marzo y abril del 2012 en tres sitios representativos de la ZMCM, con el objetivo de determinar los niveles de concentraciones contribuyentes a la evaluación del impacto en salud y ecosistemas, así como para la identificación de fuentes emisoras. Según los autores, se observaron concentraciones altas de propano-butano, constituyentes del gas LP, y atribuyeron a las emisiones de fuentes vehiculares gran parte del resto de los compuestos determinados. Asimismo, y al igual que otros estudios, encontraron que el benceno se presentó en concentraciones de importancia por su efecto potencial en la salud. Los autores también determinaron el potencial de formación de ozono de los COV medidos. La Tabla 7 muestra el condensado de estos resultados para los compuestos aromáticos más importantes.

**Tabla 7.** Potencial de formación de ozono y promedio de las concentraciones de los compuestos aromáticos más importantes medidos en periodos de 3 horas durante el periodo diurno entre marzo y abril de 2012 en tres sitios de la ZMCM.

Especie	OFP (ppb <sub>v</sub> )	Concentración ambiental (ppb <sub>v</sub> )
	Urbano	Urbano
<b>Tolueno</b>	52.2	6.81
<b>Benceno</b>	1.5	1.32
<b>Etilbenceno</b>	5.37	0.80
<b>m,p-xileno</b>	11.1	0.51

Fuente: Magaña-Reyes et al. (2015).

Al comparar los datos entre la Tabla 8 y 9, se aprecia que hay cierta discrepancia en los valores, a pesar de que varios de los sitios fueron los mismos. Posiblemente debido a la diferencia entre los periodos de muestreo (secas-frías [Garzón et al., 2015] y secas-calientes [Magaña-Reyes et al., 2015] influyeron en los resultados, lo que indica que en la época fría de invierno hay mayor acumulación de contaminantes y condiciones meteorológicas que no favorecen la dispersión de estos.

Jaimes-Palomera et al. (2016) analizaron un conjunto de datos de COV resultantes de la medición continua de este grupo de especies en dos sitios representativos de la ZMCM que fueron implementados por la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México [SEDEMA, 2016]. El análisis se centró en el periodo matutino entre las 6:00 y las 9:00 h de días hábiles en el periodo de enero a junio de 2012, con énfasis en la así llamada “temporada de ozono” (marzo-mayo). El propósito de este trabajo fue obtener una base de datos de COV medidos a lo largo de 24 semanas continuas a partir de la cual se identificó la viabilidad de los diversos programas que se han aplicado en la ZMCM para el control de precursores de ozono, así como las deficiencias técnicas que podrían corregirse para la realización de futuras campañas de monitoreo hacia temas similares. Los datos permitieron una evaluación de la variación de las concentraciones en base horaria, diaria, semanal y mensual, incluso con valores registrados en la campaña MCMA 2002 que permitieron evaluar los cambios respecto al tiempo tanto en las concentraciones como en el potencial de reactividad OH.

De acuerdo con sus resultados, los alcanos dominaron con aproximadamente 76 %, las olefinas con 17 %, y los aromáticos con 7 %. La especie dominante fue propano seguida del n-butano. De los aromáticos el tolueno fue el más importante. La Tabla 8 despliega el resumen de los promedios de las concentraciones y de la reactividad OH.

**Tabla 8.** Reactividad ·OH y promedio de las concentraciones de los compuestos aromáticos más importantes medidos durante la temporada de ozono de 2012 en dos sitios en el centro y el SO de la ZMCM. Los datos corresponden al periodo diurno 9:00-18:00 h.

Especie	Reactividad ·OH (s <sup>-1</sup> )	Concentración ambiental (ppbv)
	Urbano	Urbano
<b>Tolueno</b>	1.11	6.1
<b>Benceno</b>	0.05	1.2
<b>Etilbenceno</b>	0.12	0.5
<b>m,p-xileno</b>	0.41	0.9

Fuente: Jaimes-Palomera et al et al. (2016).

Los autores comparan sus resultados respecto a los de Velasco et al. (2008) colectados entre 2002 y 2003, encontrando reducciones tanto en los niveles de concentración, como en la reactividad. Sin embargo, al comparar con los resultados de Apel et al., (2010), esta reducción apenas se aprecia. Los cambios que Jaimes et al. (2016) observan en sus resultados los atribuyen a las diversas medidas de control que han sido aplicadas en la ZMCM entre 2002 y 2012. Por ejemplo, mencionan que las reducciones observadas en los niveles de aromáticos son el resultado de los cambios en la reformulación de combustibles, aunque subrayan que los cambios y mejoras en el control de emisiones vehiculares a partir de 2006 han jugado un papel muy importante en estas reducciones. Adicionalmente encuentran que el isopreno podría tener cierto papel en la reactividad de los COV. Este estudio nuevamente confirma que los niveles más altos de COV ocurren a la hora pico del tráfico matutino siendo fuertemente influenciados por el desarrollo de la capa de mezcla.

El complemento de este análisis fue presentado en el Informe 2015 de la SEDEMA (2016) en el cual se realizaron análisis de correlación entre las diversas especies y donde se encontró que el CO mostró una tendencia de los promedios de los coeficientes de correlación en el orden: benceno ( $R^2 = 0.85$ ) > etilbenceno ( $R^2 = 0.76$ ) > m,p-xileno ( $R^2 = 0.59$ ) > tolueno ( $R^2 = 0.39$ ). El informe indica que la baja correlación con el tolueno se debe a que existen otras fuentes diferentes a las vehiculares para este compuesto como la evaporación de combustibles, y solventes [Vega et al., 2000]. Incluso, encuentran que, de todos los hidrocarburos analizados, el benceno fue el que presentó la mejor correlación con el CO lo que indica que su principal fuente de emisión son las fuentes vehiculares.

Solano-Murillo y colaboradores (2016) realizaron una campaña corta de muestreo y análisis de COV en junio del 2013 en el suroeste de la ZMCM (Ciudad Universitaria) con el objetivo de documentar en mayor alcance las observaciones previamente realizadas sobre la posible asociación de isopreno con emisiones vehiculares, usando CO como trazador y otros COV; así como con ozono. Los resultados mostraron que a la hora del tráfico matutino las

concentraciones de isopreno son bajas, para aumentar hasta un máximo entre las 13 y 15 horas, para después decaer siguiendo el patrón de la radiación solar y la temperatura; mientras que el CO tiene un máximo en torno a las 9 de la mañana claramente asociado al tráfico, que decae conforme transcurre el día por efecto de la dilución al crecimiento de la capa de mezcla para tener un segundo máximo a las 19 horas. El isopreno no presentó una correlación con tolueno, lo cual indicó que fuentes diferentes a las emisiones vehiculares como evaporación de combustibles y solventes tampoco estaban asociadas a la presencia de este COV biogénico. Esto claramente indicó que las emisiones vehiculares no están asociadas a los niveles del isopreno como había sido reportado previamente para otros sitios en la CDMX y que las fuentes biogénicas parecen ser la principal fuente de emisión.

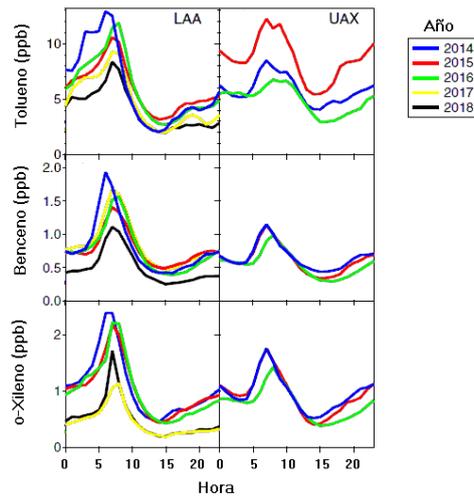
La Tabla 9 presenta el promedio de las concentraciones de los compuestos aromáticos tolueno, benceno, etilbenceno y m,p-xileno medidos en el periodo del tráfico matutino y el estimado de la reactividad OH a partir de estos promedios. En general, los resultados fueron muy similares a los reportados para el sitio Pedregal (SO) del estudio reportado por la SEMARNAT (2016).

**Tabla 9.** Reactividad ·OH y promedio de las concentraciones de los compuestos aromáticos más importantes medidos en junio de 2013 al SO de la ZMCM. Los datos corresponden al periodo diurno 8:00-10:00 h.

Especie	Reactividad ·OH (s <sup>-1</sup> )	Concentración ambiental (ppbv)
	Urbano	Urbano
Tolueno	1.47	8.1
Benceno	0.08	2.1
Etilbenceno	0.12	0.5
m,p-xileno	0.34	0.75

Fuente: Solano-Murillo et al et al. (2016).

Zavala et al. (2020) realizaron una evaluación de la tendencia de las concentraciones de los COV más importantes entre 2002 y 2019 desde el punto de vista de la efectividad de los controles aplicados y del porqué a pesar de estos controles el ozono ha presentado una reducción muy lenta y baja en la última década. Los autores utilizan datos de ozono, NO<sub>x</sub> y CO de la RAMA de la SEDEMA; y los combinan con mediciones de COV de los aromáticos: benceno, tolueno y o-xileno, datos previamente publicados para la década 2000-2010, y de mediciones continuas realizadas por la propia SEDEMA en tres sitios de referencia de la ZMCM (Acolman, NE, peri-urbano; LAA, N, urbano residencial con alto tráfico; y UAX, SE, urbano residencial) entre marzo y junio de 2012 a 2018 para el periodo matutino 6:00 a 9:00 h. Dado el enfoque del estudio, se realiza una evaluación del potencial de reactividad OH de los COV considerados. La Figura 8 presenta la tendencia horaria de las concentraciones de los COV aromáticos analizados para los sitios urbanos LAA y UAX entre 2014 y 2018 reportada por los autores.



**Figura 8.** Perfiles horarios de promedios horarios de tolueno, benceno y o-xileno medidos en los sitios urbanos LAA y UAX entre 2014 y 2018. [Fuente: Adaptado de Zavala et al. 2020].

Los principales hallazgos de Zavala y colaboradores (2020) son que ha ocurrido una disminución en los niveles de BTEX en esta última década, pero que la distribución espacial no homogénea de las emisiones de COV en la ZMCM influye en el comportamiento del perfil de las concentraciones, incluyendo la influencia del cambio en la capa límite durante el día, dado que es claro que por la mañana se registran las concentraciones máximas en todos los sitios por la influencia del atrapamiento de los COV (y otros contaminantes primarios) por la capa de inversión y se encuentran concentraciones bajas por la tarde debido a que las emisiones son diluidas por la tarde a causa de la expansión de la capa límite bajo condiciones de intensa actividad fotoquímica. Encuentran que en el sitio de fondo ACO (Acolman, Edo de México) las concentraciones son bajas, pero no muestran la misma variación de disminución en la tendencia que se observa en los sitios urbanos. Su análisis indica que la reactividad COV-OH ha disminuido de aproximadamente  $38 \text{ s}^{-1}$  estimada para el periodo 2003-2006 a unos  $19 \text{ s}^{-1}$  en 2018 en el corazón de la zona urbana, aunque observan en la periferia hacia el NE un ligero incremento para ese mismo periodo de comparación de  $8$  a  $9 \text{ s}^{-1}$ . Los autores mencionan que los alcanos siguen siendo los principales contribuyentes a la reactividad COV-OH y que la contribución de alquenos y aromáticos ha disminuido en asociación con las medidas de control de las nuevas flotas vehiculares. Destaca que, en concordancia con estudios previos, se mantiene una fuerte correlación entre CO y benceno, lo que confirma a las fuentes móviles como la principal fuente de emisión de este último.

Por otro lado, cabe mencionar que se han realizado diversos estudios de medición de COV pero más orientados a la obtención de perfiles de estos compuestos que podrían ser utilizados posteriormente en la aplicación de modelos de receptor o para verificar y/o reconstruir inventarios de emisión, o incluso, para diagnosticar niveles de algunos COV tóxicos cerca de fuentes específicas, por lo que las mediciones han sido dirigidas más a un tipo o grupo de fuentes que a mediciones ambientales de exposición. Una revisión de algunos de estos estudios se presenta a continuación.

Vega et al., (2000) bajo proyectos del IMP, utilizaron en 1996, datos de mediciones de COV ambientales en 3 sitios representativos de la ZMCM, con diferente uso de suelo, y mediciones de COV en 14 fuentes específicas (emisores) y en tres sitios representativos de la zona urbana (como receptores) con el fin de identificar la contribución de las diferentes fuentes de emisión de los COV medidos en aire ambiente con la aplicación del modelo de receptor de balance de masa de especies químicas (CMB, chemical mass receptor model). Estos autores muestran que las principales fuentes de COV en la zona urbana son la emisiones vehiculares (promedio de los tres sitios: 58.7 %), seguidas del manejo y distribución de gas LP (promedio de los tres sitios: 24.1%).

En 2018, Múgica y colaboradores (2020) realizaron una serie de experimentos para determinar la composición y reactividad de COV de vapores de las gasolinas distribuidas en la ZMCM. La composición (% masa/masa) reportada por este grupo fue de:  $18.40 \pm 4.43$  parafinas,  $52.4 \pm 2.09$  isoparafinas,  $11.8 \pm 3.71$  olefinas,  $3.1 \pm 1.09$  naftenos, y  $12.1 \pm 3.23$  aromáticos. El tolueno y el etilbenceno representaron el 2.5 y el 0.7 % de la masa, mientras que el benceno el 0.4 %. No obstante, y a pesar de que los xilenos contribuyen con menos del 0.4 % de la masa, su reactividad COV-OH fue de las más altas.

Otras mediciones importantes desde el punto de vista de la composición y concentración de COV representativas de emisiones vehiculares, han sido aquellas realizadas en túneles. Vega et al. (2000) presentaron uno de los trabajos pioneros en la determinación de COV en túneles con alto tráfico vehicular. En 1996, se realizó el muestreo de estos compuestos en un túnel vehicular en la Av. Chapultepec, corazón de la zona urbana de la Ciudad de México. Los resultados mostraron que la concentración dentro del túnel siguió el orden: m,p-xileno ( $46.5 \text{ ppb}_v$ ) > tolueno ( $43.8 \text{ ppb}_v$ ) > benceno ( $17.8 \text{ ppb}_v$ ) > etilbenceno ( $13.0 \text{ ppb}_v$ ). A mediados de los años 90's las gasolinas distribuidas en la ZMCM eran la Nova y la Magna Sin. La primera conteniendo todavía tetraetilo de plomo (TEP) para vehículos sin convertidor catalítico y la segunda, una gasolina reformulada con mucho menor TEP para vehículos con convertidor catalítico, pero con mayor cantidad de aromáticos y olefinas.

En 2018, Palma-Jaimes y colaboradores repitió ese experimento en dos túneles de la Ciudad de México, siendo uno de ellos el mismo muestreado en 1996. Las concentraciones promedio reportados para el túnel de la Av. Chapultepec fueron: tolueno ( $25.5 \text{ ppb}_v$ ) > benceno ( $9.0 \text{ ppb}_v$ ) > m,p-xileno ( $7.0 \text{ ppb}_v$ ) > etilbenceno ( $7.0 \text{ ppb}_v$ ) [INECC, 2018]. Las gasolinas que se distribuyen actualmente en la ZMCM (Magna y Premium) contienen 25% en volumen de aromáticos y 10% en volumen de olefinas, aunque por especificación la primera contiene 0.6% y 1.27% de tolueno, respectivamente. De acuerdo con Palma-Jaimes et al., (2018), entre 1996 y 2018 ha ocurrido una reducción en las concentraciones de alcanos, aromáticos y olefinas en la composición del aire en túneles bajo la influencia neta de emisiones vehiculares en la ZMCM en 33 %, 25 % y 56 % respectivamente, aunque detectan que las parafinas aumentaron en un 35 %.

### 3.3 Mediciones ambientales de COV en el perfil vertical

#### 3.3.1 Generalidades

Como se había mencionado antes, el estudio y documentación de los COV en la atmósfera se ha centrado en las variaciones que estos tienen a nivel superficie y en general enfocados a su papel como precursores de ozono o su potencial tóxico. Sin embargo, y a pesar de que la atmósfera presenta estratificaciones a diferentes niveles debido a las variaciones que durante el día presenta tanto la capa de superficie como la capa de mezcla, y de que esta variación puede tener fuertes implicaciones tanto en el transporte de estos compuestos a grandes distancias, como en la disponibilidad de información valiosa en la aplicación de modelos de simulación química, el estudio del perfil vertical de los COV no es común, posiblemente por las dificultades técnicas y costo que esto implica [Hien, et al., 2019].

Si bien el uso de aviones instrumentados meteorológicamente para la medición de COV en tiempo real y con muestreo integrado ha sido utilizado por varias décadas, estas mediciones corresponden a sólo un punto instantáneo en el espacio, siguiendo una ruta prescrita y generalmente a gran altura; lo que dificulta en costo la obtención de un perfil continuo en varios periodos del día para uno o varios sitios fijos. Para el final de los años 2020's, las técnicas para poder realizar este tipo de estudios se ha diversificado y las dificultades técnicas asociadas al muestreo dependen del objetivo de cada estudio.

A la fecha, los métodos más comunes para realizar el muestreo de COV para conocer el perfil vertical, se basan en el uso de cartuchos de adsorción, bolsas Tedlar y canisters. La primera de ellas es la más común y consiste en forzar el paso de aire a través de un medio de retención de los COV para lo cual se adaptan pequeñas bombas de vacío operando con baterías. El uso de bolsas Tedlar es algo similar a la anterior con la diferencia que las bombas que “inflan” la bolsa debe ser de material no reactivo y deben estar perfectamente limpias. Por otro lado, el uso de canisters tienen el gran problema del peso de estos. Dado que en todos los casos la idea es fijar el sistema o los sistemas de muestreo a diferentes alturas y que estos permanezcan realizando el muestreo en ese nivel por un tiempo del orden de 30 a 60 minutos, el peso del sistema de muestreo es altamente dependiente del procedimiento utilizado para mantenerlos en esos niveles de altura [Hien et al., 2019].

Los procedimientos para elevar y sostener los sistemas de muestreo a diferentes niveles han sido comúnmente: globos cautivos (tethered balloons), torres meteorológicas o de transmisión, edificios elevados, vehículos aéreos no tripulados (VANT: drones, aviones a control remoto, etc.), así como alguna combinación de ellas [Hien et al., 2019]. Cada uno de estos procedimientos tiene su dificultad técnica que va desde el tiempo disponible por las baterías para operar las bombas, la carga máxima que puede ser elevada (globos cautivos y VANT), el límite máximo de altitud que pueden alcanzar (intensidad de viento elevada) y las restricciones que el control de tráfico aéreo pueda imponer para algún sitio en particular, además del riesgo de un imprevisto como caída o desperfecto del sistema de muestreo, ruptura del cordel de sujeción del globo o pérdida del control remoto de los VANT.

Hien y colaboradores (2019) presentan una excelente revisión de los métodos y los principales resultados de numerosos esfuerzos para obtener el perfil vertical de los COV en el mundo. De

acuerdo con estos autores, el patrón generalmente observado en los perfiles es que la concentración de los COV disminuye con la altura, excepto cuando la medición se realiza dentro de la capa límite donde típicamente se observa un incremento. Asimismo, el grado de decremento del perfil depende de las características del sitio de muestreo; mientras que en zonas urbanas la hora del día y la intensidad del procesamiento fotoquímico de los COV más reactivos pueden llevar a un abatimiento importante en la concentración con la altura. En zonas rurales este perfil puede ser el reflejo del envejecimiento químico de las parcelas de aire y en algunos casos, como zonas forestales, del mezclado de COV de origen biogénico, y en zonas costeras la dilución de la mezcla de COV de origen continental con parcelas de aire del mar relativamente limpias. Incluso, la concentración y composición de parcelas de aire ricas en COV de origen urbano local, con parcelas transportadas por el viento con origen en otra posición espacial con actividades industriales o petroquímicas, pueden alterar sensiblemente el perfil vertical observado tanto dentro de la zona urbana como en sitios receptores viento abajo. Algunos autores le han dado más importancia a las variables meteorológicas como intensidad y dirección de viento, temperatura y humedad en la definición del perfil vertical resultante como respuesta a los mecanismos de turbulencia atmosférica que puede presentarse en la tropósfera baja y la rugosidad del sitio (mezcla de edificios en zonas urbanas o el dosel promedio de árboles en zonas rurales). Hien et al., (2019) señalan, que es difícil comparar los resultados de los diferentes estudios publicados debido a que tanto la concentración como el número de especies medidas es muy variable, incluyendo los tiempos de muestreo, los niveles de altura, el parámetro utilizado para identificar la presencia de la capa de inversión y más importante, el sitio y objetivo del estudio.

La primer aplicación de los muestreos con globo cautivo utilizando cartuchos empacados o bolsas en zonas forestales fueron hacia la determinación del flujo de COV biogénicos en áreas forestales [Greenberg et al., 1999, y referencias ahí mencionadas]. El sistema de muestreo no ha cambiado mucho desde esos primeros experimentos. El cartucho o bolsa de material no reactivo era conectado a una pequeña bomba, y este sistema era atado (colgado) al cordel de sujeción (al globo), para que una vez elevado el globo a una altura definida se realizara la colección de la muestra. Inicialmente la bomba era encendida desde que el globo ascendía para que después de un periodo de muestreo fuera bajada a la mayor rapidez posible y apagada. Posteriormente, fueron diseñados diversos sistemas para su encendido y apagado una vez que el globo alcanzó la altura de interés. Posterior al muestreo, el cartucho o la bolsa Tedlar eran inmediatamente colocados en un recipiente en frío bajo ausencia de luz y trasladado al laboratorio para su subsecuente análisis por cromatografía. La versatilidad de este método a diferencia de las torres de transmisión o edificios elevados es que el punto de lanzamiento del globo se puede seleccionar y mover de acuerdo con el interés de la investigación.

A partir de entonces, el interés por conocer el perfil vertical de los COV fue para entender la interacción entre zonas urbanas con rurales, marinas o industriales. Una recopilación de estudios donde se ha utilizado el muestreo exclusivamente con globo cautivo para el muestreo de COV lo presentan Hien et al., 2019. En los siguientes apartados se resumen una selección de estudios tanto de la revisión de Hien y de otros autores que han tenido como enfoque la documentación de la importancia del conocimiento del perfil de COV en regiones con problemas potenciales de oxidantes fotoquímicos como el ozono y aerosoles, incluyendo la ZMCM.

### **3.3.2 Experiencia internacional en mediciones de COV en el perfil vertical**

Con la intención de investigar la influencia del sistema de vientos montaña-valle en la calidad del aire de la localidad de Freiburg (Alemania), Baumbach y colegas (1999) utilizaron un globo cautivo y un dirigible (a control remoto) instrumentados para medir los perfiles de  $O_3$ ,  $NO_2$  y variables meteorológicas en forma continua. Los COV fueron muestreados para algunas especies representativas con el globo cautivo (aromáticos ligeros sin tolueno). Un laboratorio móvil de monitoreo automático midió  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$  y variables meteorológicas en superficie. El sitio se ubicó en el valle de Dreisam en el pie de monte del bosque de la Selva Negra (altura máxima, 1200 m). Se realizaron dos campañas intensivas de dos días cada una en agosto y noviembre de 1994. El globo cautivo fue lanzado y regresado a superficie continuamente en periodos de entre 45 y 75 minutos hasta una altura máxima de 1200 m. Los COV fueron muestreados a varias alturas manteniendo un nivel fijo por varios minutos con el encendido y apagado de la bomba controlado desde superficie. Las mediciones con el globo proporcionaron información del gradiente vertical de las concentraciones de todas las especies y las del dirigible el gradiente horizontal de los contaminantes criterio.

Las mediciones durante agosto mostraron una dominancia de vientos catabáticos durante la noche que acarrearón masas de aire limpias de la montaña del bosque de la Selva Negra al valle donde se ubica Freiburg, lo cual llevó a que la calidad del aire en la noche y la mañana fuera buena. La explicación que dan es que la dilución horizontal y vertical, así como su transformación fotoquímica, son favorecidas en días calurosos durante el transporte de vientos anabáticos a la Selva Negra. A media mañana los niveles de COV mostraron ser mayores en superficie que en la altura por efecto de la capa estable. Para el atardecer las concentraciones se incrementaron tanto en superficie como en la altura en niveles similares una vez que ocurrió el cambio de dirección del viento debido al inicio de la dominancia de los vientos catabáticos y al mezclado turbulento. En la noche se observó un incremento en los COV a nivel superficie por la influencia del tráfico nocturno cercano, para que en la madrugada el acarreo de parcelas de aire limpias de la montaña diluyese las concentraciones de COV a niveles similares en la altura y superficie. No obstante, se distinguió una mayor concentración de ozono atrapado por arriba de la capa de inversión en el valle que pudo ser detectable por la reducción de  $NO$  y acumulación de  $NO_2$  en el perfil cercano a la superficie.

En contraste, en el mes frío, la gran parte de los contaminantes emitidos en Freiburg durante el día y que son transportados a la montaña en el día, fueron regresados de la Selva Negra al valle durante la noche por los vientos catabáticos, dando por resultado que en la noche y al inicio del nuevo día los niveles de contaminación fueran importante. Este efecto es atribuido por los autores, a un mezclado vertical y dilución reducidos de los contaminantes emitidos, así como a una baja intensidad de viento en los planos horizontales debido a la presencia de capas atmosféricas estables típicas de invierno y a una reducción en la actividad fotoquímica. Los COV al amanecer fueron altos por abajo de la capa de inversión y bajos por arriba de ella. A media mañana, estos niveles se incrementaron substancialmente en la superficie mostrando un

decremento con altura, pero aún dentro de la capa de mezcla en desarrollo y conforme se establecía el flujo anabático. Para el mediodía los niveles de COV en los primeros 600 m de altura fueron muy similares y relativamente altos en condiciones de vientos del valle. Para la tarde, y todavía bajo la influencia de vientos anabáticos los COV fueron mayores en superficie.

Glaser et al., (2003) combinaron mediciones de contaminantes ( $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$  y varios COV representativos), tanto a nivel superficie como en el perfil vertical, incluyendo variables meteorológicas, durante la campaña intensiva BERLIOZ, a lo largo de tres días del verano de 1998 en una localidad rural 50 km al norte de Berlín. El objetivo del estudio fue obtener información para investigar la evolución de las especies químicas contenidas en la pluma urbana de Berlín durante su transporte y mezclado hacia el área urbana rural ubicada viento abajo. El globo cautivo fue poseionado a varias alturas, dependiendo de la hora del día y la intensidad de viento de entre 50 y 800 m sobre la superficie, y se realizaron tres muestreos de 3 horas cada uno (madrugada, mañana, y tarde) utilizando cartuchos empacados de carbón activado. Los cartuchos fueron posteriormente analizados por GC-FID y GC-MS a partir de su extracción en fase líquida. Para confirmar la presencia y/o influencia de la capa de inversión los autores utilizaron el cociente benceno/tolueno (B/T) como indicador. Para definir la procedencia de la pluma, utilizaron la información del perfil meteorológico y de los contaminantes. Los perfiles meteorológicos y de contaminantes fueron obtenidos con otro globo cautivo que soportó a los sensores en lanzamientos continuos del globo y su regreso a superficie con duración de una hora en cada ciclo.

Los resultados indicaron que cuando la pluma procedía de Berlín había influencia en el perfil de ozono y  $NO_x$ , así como en las concentraciones de COV, y que estos cambios dependían del periodo del día. Durante la madrugada prácticamente no se apreciaron cambios en los perfiles, pero de la mañana a la tarde se presentaron cambios abruptos en los niveles, siendo las concentraciones más altas y las parcelas de aire más jóvenes durante la mañana y cerca de la superficie debido al efecto de aislamiento de la capa de inversión, mientras que en la tarde nuevamente se homogeneizaron los niveles debido al mezclado dentro de la capa límite de mayor altitud. Los cocientes B/T mostraron un perfil común dependiendo el periodo del día. Poco antes del amanecer el cociente aumentó con la altura, siendo menores dentro de la capa estable. El cambio en B/T se debe a que por arriba de la capa estable se distribuyen contaminantes remanentes envejecidos más ricos en COV de tiempo de vida largo como benceno, mientras que cerca de la superficie se asemejan más a las emisiones "frescas" nocturnas. En el periodo 8:00-11:00 h el perfil fue más homogéneo con cocientes B/T similares a los de la zona urbana. Este carácter homogéneo se asoció al mezclado turbulento vigoroso que se da al romperse la capa de inversión y al inicio del desarrollo de la capa de mezcla. Poco después del mediodía el perfil fue prácticamente recto, aunque el cociente B/T fue mayor que el de la mañana, indicando el paso de masas de aire envejecidas bien homogeneizadas transportadas advectivamente al sitio de estudio. La persistencia y fluctuaciones del perfil pudieron ser asociadas a cambios de dirección de proveniencia del viento, siendo característica la mayor influencia cuando el viento venía de Berlín.

Evyugina et al. (2006), realizaron la determinación del perfil vertical de COV y ozono utilizando un globo cautivo en la Universidad de Aveiro, a 7 Km. tierra adentro de la costa del Océano Atlántico de Portugal entre el 22 y el 25 de julio de 2002 como campaña complementaria de un

estudio que tuvo el objetivo de investigar la influencia de la brisa marina en el patrón de las concentraciones y en la formación de ozono. El muestreo de los COV fue realizado a nivel superficie, a 300 y 800 m de altura en tres periodos del día: mañana, mediodía y tarde, utilizando tubos multisorbentes Tenax/Carbopack con ayuda de un sistema de bomba de vacío de bajo peso y los análisis fueron realizados posteriormente en el laboratorio por GC/FID para compuestos C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>. El potencial de formación de ozono de cada COV medido en superficie fue estimado en términos de la concentración equivalente a propileno:  $Propy-Equiv_i = C_i \times k_{OH,i} / k_{OH,C_3H_6}$ ; donde C<sub>i</sub> es la concentración de la especie "i" (en µg C/m<sup>3</sup>), k<sub>OH,i</sub> la constante de velocidad para la reacción entre la especie de COV "i" y el radical OH, y k<sub>OH,C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></sub> la constante de la reacción entre OH y el propileno. El análisis de los perfiles verticales de COV fue realizado únicamente en función de su concentración. En general, por las mañanas se observó mayor concentración a nivel superficie. Se encontró una disminución de las concentraciones con la altura para los compuestos aromáticos en la mañana y media mañana, excepto benceno que mostró un perfil casi vertical en la mañana. Para la tarde todos tuvieron en perfil homogéneo vertical. El ozono mostró mayor concentración en la altura por la mañana reflejando la influencia de mecanismos de remoción cercanos a superficie y el mezclado vertical. Para la tarde el perfil se homogeneizó. Por la madrugada el ozono mostró un perfil de bajas concentraciones con varias estratificaciones con la altura. Los autores confirmaron sus resultados obteniendo retro trayectorias de HYSPLIT en tres niveles (200, 1000, y 3000 m). Se concluyó que la recirculación de masas de aire envejecidas del mar que previamente fueron transportadas mar adentro, pero regresadas a tierra durante la mañana, contribuyen a la formación de ozono durante el día conforme estas parcelas se internan en el continente.

Entre abril y junio de 2006, Tsaiiorgi et al. (2011) llevaron a cabo un estudio para desarrollar y probar un procedimiento para cuantificar en ambientes urbanos la influencia de la altura de la capa de mezcla y la reactividad fotoquímica en los perfiles verticales de COV en Milán, Italia. Se utilizó un globo cautivo al cuál se le colgaron un contador óptico de partículas para la medición continua del número de partículas, y un sistema de muestreo de COV para bolsas Tedlar equipado con un temporizador para coleccionar muestras discontinuas de aire a diferentes niveles con un tiempo de llenado de las bolsas de 5 min. Junto con estos dos sistemas se incluyeron sensores meteorológicos para presión, temperatura y humedad relativa. La altura máxima fue de 350 m y el globo se lanzó y recuperó en forma continua. Se determinaron 20 especies de C<sub>2</sub> a C<sub>9</sub> incluyendo alcanos, alquinos y aromáticos, para un total de 11 muestras distribuidas entre el nivel de superficie hasta diferentes alturas. Las mediciones del perfil se realizaron en campañas intensivas de dos días en cada mes con muestreos verticales al amanecer y al atardecer. Los autores utilizaron las mediciones de las partículas para definir la altura de la capa de mezcla. El procedimiento de interpretación de los cambios en las concentraciones de los COV en la vertical que los autores utilizaron asume que el gradiente observado se debe a las reacciones fotoquímicas que tienen los COV reactivos. Para los que no son tan reactivos se asumió que la concentración en la altura podía ser determinada por el potencial de reactividad de los COV mediante el concepto de reacción con radicales OH de acuerdo con la ecuación:  $C(z_{BMH}) = C(0) \exp(-k_{OH} * [OH] * t)$  donde: BMH implica por debajo de la capa de mezcla (por sus siglas en inglés); C(z<sub>BMH</sub>) y C(0) son las concentraciones de un COV específico medido al nivel z<sub>BMH</sub> y la superficie (z = 0 m), respectivamente; k<sub>OH</sub> es el coeficiente de la velocidad de reacción con

$OH$ , y  $[OH]$  es la concentración, y  $t$  el tiempo que una especie de COV requiere para que su concentración disminuya hasta la concentración  $C(z_{BMH})$ .

Los autores encuentran que independientemente de la temporada, la suma de los COV a nivel superficie en la mañana fueron diferentes, pero de 5 a 6 veces más altas que las de tarde, siendo explicadas como consecuencia de la combinación del pico matutino de emisiones dentro de una capa estable y del incremento en el mezclado vertical y degradación fotoquímica durante la tarde. La composición de los COV se asemeja a la de las emisiones vehiculares. Se observó que para la tarde ocurrió una fuerte disminución en las concentraciones medidas por arriba de la capa de mezcla debido al envejecimiento fotoquímico de las masas de aire transportadas advectivamente al sitio, aunque pudo haber ocurrido el mezclado de emisiones frescas de otras fuentes en particular para los aromáticos. El artículo concluye que la dilución por el mezclado vertical convectivo como la degradación fotoquímica asociada con los COV pueden explicar los perfiles verticales observados, dado que no se espera que la composición de las emisiones de los COV cambie significativamente desde la superficie a la altura "z" en la escala de tiempo del lanzamiento de un globo cautivo, sino que esta reducción sea por remoción fotoquímica.

Tsai et al. (2012) investigaron el mecanismo de formación de ozono y las trayectorias de parcelas de aire asociadas, vía el muestreo simultáneo de la calidad del aire tierra adentro y mar adentro en torno a la región costera urbana de Kaohsiung, Taiwán. En este estudio se obtuvieron los perfiles verticales de  $O_3$  y sus precursores,  $NO_x$  y COV entre la superficie y 500 m de altura mediante el muestreo en bolsas Tedlar con globos cautivos en ocho campañas intensivas de corta duración (2 días) entre agosto de 2006 y julio de 2007. Mientras que el ozono y los  $NO_x$  fueron medidos inmediatamente que el globo fue bajado a superficie succionando el aire de la bolsa muestreada con dos analizadores automáticos para estos contaminantes, el muestreo de los COV fue en periodos de 3 horas cada uno de ellos con otra bolsa Tedlar adicional. El contenido de esta bolsa fue transferido a un cánister para su posterior análisis por cromatografía de gases. Los resultados de los análisis fueron complementados con la obtención de retro trayectorias de parcelas de aire y la interpretación de los cambios en los COV con la altura fue realizada mediante la determinación de la edad fotoquímica (cociente m,p-xileno/etilbenceno: X/E).

Los resultados fueron agrupados en tres casos: influencia de brisa marina, influencia de vientos de monzón del noreste, y combinación de ambas. Los autores utilizaron un factor de estratificación definido como el cociente entre las concentraciones medidas a 100, 300 y 500 de altura con respecto a las medidas en superficie. La estratificación de ozono y de ciertos COV fue común en gran parte de los muestreos. La edad de las masas de aire tanto tierra adentro como mar adentro fueron altamente dependientes de la condición del viento. El viento de monzón llevó a registrar parcelas de aire más envejecidas mar adentro en las capas altas. Durante la dominancia de brisa marina, se favoreció la entrada de aire más limpio a tierra particularmente en la mañana, llevando a una reducción en los niveles de COV. El análisis de las retro trayectorias mostró que los contaminantes emitidos tierra adentro podían ser transportados hacia el mar, lo que fue indicado por la presencia de niveles altos de  $NO_x$  y COV. Las especies con mayor potencial de formación de ozono fueron los aromáticos en la capa más baja de la atmósfera en torno a Kaohsiung.

Yang y colaboradores (2013) estudiaron el efecto de la altura sobre las distribuciones de COV de fuentes industriales petroquímicas viento abajo, mediante el análisis del perfil de sus concentraciones a nivel del suelo y tres altitudes diferentes durante tres temporadas (otoño e invierno de 2009 y primavera de 2010) en cuatro sitios de la ciudad de Kaohsiung, Taiwán. Los autores evaluaron los resultados mediante análisis de componentes principales (PCA) y análisis de conglomerados, pero no investigaron su potencial de formación de ozono. El muestreo de los COV fue en periodos representativos con bolsas Tedlar. El contenido de las bolsas fue inmediatamente transferido a un cánister para su posterior análisis por cromatografía de gases. Las especies acetona y tolueno fueron las más importantes en términos de concentración sugiriendo la influencia de grandes emisiones de la industria petroquímica local, lo cual fue corroborado con el análisis meteorológico de los vientos de la red local de monitoreo. El predominio de los hidrocarburos monoaromáticos a nivel del suelo sugirió una contribución importante del tráfico, mientras que la presencia sustancial de hidrocarburos saturados e insaturados a alturas mayores indicó que probablemente se debían a las industrias petroquímicas locales. La influencia de la altitud en las distribuciones de COV se vio muy afectada por la ubicación de las fuentes de emisión, la altura de su emisión (quemadores elevados) y las propiedades fisicoquímicas de los COV, incluidos sus pesos/tamaños moleculares y sus tiempos de vida. Los autores concluyen que la influencia de emisiones industriales petroquímicas afecta fuertemente la distribución vertical de los COV y en consecuencia la distribución espacial horizontal y vertical, lo que puede influir en el diseño de estrategias de control.

Sun y colaboradores (2018) realizaron un estudio en Shijiazhuang una ciudad contaminada adyacente al piedemonte de las montañas de Taihang en una planicie del norte de China entre el 22 y el 31 de noviembre de 2015 con los objetivos: (a) determinar la distribución vertical de COV y las variables meteorológicas dirección e intensidad de viento, temperatura y humedad, desde la superficie hasta 1000 de altura; (b) analizar el desarrollo vertical de los COV a diferentes niveles condiciones de contaminación; y (c) investigar la evolución de la capacidad de generación de ozono de los COV. Estos autores utilizaron un globo cautivo y un dispositivo *ad hoc* para llenar bolsas Tedlar. Se colectaron muestras de aire de una a dos horas a: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800 y 1000 metros en diferentes periodos del día. Las muestras fueron enviadas al laboratorio para su análisis por cromatografía de gases. El periodo de muestreo incluyó días clasificados como alta, ligera y sin contaminación, para lo cual utilizaron datos de monitoreo de PM<sub>2.5</sub> de la red local de monitoreo.

Las concentraciones medidas fueron agrupadas en promedios por tipo de familia (alcanos, alquenos, aromáticos y halocarbonos). Los resultados mostraron que los COV cerca de superficie correlacionaron con las PM<sub>2.5</sub> y que su concentración se incrementó conforme más contaminado el día, y en general los aromáticos fueron las especies más abundantes, siendo el tolueno el de concentración más alta. Asimismo, las concentraciones mostraron una disminución con respecto a la altura que los autores atribuyen tanto al consumo fotoquímico de los COV como al incremento en la turbulencia y dispersión con la altura. El grupo que tuvo mayor contribución a la OFP dependió del tipo de evento, con los aromáticos con  $k_{OH} > 20,000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  y  $k_{OH} < 20,000 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$  dominando en días más contaminados y los alquenos en los menos contaminados. Sin embargo, la contribución de los aromáticos a la OFP fue dependiente de la dirección de proveniencia de las parcelas de aire. Para confirmar este último aspecto, Sun et al. (2018)

obtuvieron retro trayectorias utilizando HYSPLIT para identificar diferencias entre días fuerte y ligeramente contaminados, así como el concepto de edad fotoquímica con el cociente etilbenceno/m,p-xileno (E/X). El cociente E/X se considera que mientras más alto, mayor capacidad de formación de ozono a cualquier altura. Igualmente, mientras mayor OFP de los aromáticos reactivos, mayor degradación. Las retro trayectorias fueron más cortas en días de alta contaminación (mayor estabilidad) indicando el efecto sinóptico de estabilidad. Para identificar posibles fuentes de emisión de COV se utilizaron los cocientes Tolueno/Benceno y  $C_3H_8/C_2H_2$ . El cociente T/B fue mayor en días menos contaminados implicando que el procesamiento de tolueno fue más reducido que en días con alta contaminación. Los autores también observaron que en días contaminados el cociente T/B aumentó sugiriendo que el transporte vertical fue limitado. Se concluye que las contribuciones de los aromáticos reactivos son influenciadas por el grado de envejecimiento de las masas de aire.

En otro estudio, Zhang et al. (2018), utilizaron un globo cautivo “dirigible” con capacidad de carga de 130 kg para medir el perfil vertical de los COV y otros contaminantes en Shanghai, China con varios objetivos: (a) determinar su variación, por familias, como de tolueno y benceno en particular; (b) determinar la variación del potencial de formación de ozono; y, (c) el efecto de algunos parámetros meteorológicos en esta variación. La campaña se realizó en mayo de 2016 a lo largo de 12 días y la medición de los COV se realizó mediante el muestreo a cada nivel de altura con cánisters colgados al globo, donde la apertura y el cerrado de su válvula fue activada desde superficie. El ascenso del globo no siguió un horario predeterminado, pero se lograron 18 muestreos del perfil a horas representativas (7 a 10; 10 a 14; 14 a 17; y 17 a 20 horas). En cada caso, los canisters tuvieron un muestreo rápido de 1 min cada vez para obtener muestras representativas para tres alturas: 50-350 m; 350-700 m; y 700-1000 m. Una vez recuperado el globo en la superficie, los canisters fueron enviados al laboratorio para su análisis por GC/MS. Aunque el muestreo fue acompañado de la medición automática de ozono, el artículo de Zhang et al. (2018) sólo se enfoca en los COV. Para determinar el potencial de formación de ozono, los autores calcularon precisamente el OFP de cada grupo de familia de COV. Los resultados indican que la concentración de los COV en superficie en general fue varias veces mayor que en otros niveles, atribuyéndolo a la influencia de las emisiones locales antropogénicas. Con respecto a la abundancia por familia, los alquenos tuvieron una menor proporción que los aromáticos en superficie, pero conforme se incrementó la altura, esta proporción se invirtió. Esto mismo se observó con los respectivos OFPs. Los autores atribuyen este hecho a que los aromáticos son más reactivos y conforme a la distancia con la fuente de emisión en superficie, son más rápidamente consumidos que los alquenos. No obstante, el benceno, al no ser tan reactivo, mantuvo un perfil más homogéneo entre la superficie y la altura. Esto lo comprueban evaluando el perfil del cociente T/B. Los autores utilizan la siguiente ecuación para obtener el perfil promedio de cada COV mediante la ecuación:  $c = c_0 e^{-aH}$ ; donde:  $c$ , es la concentración de un COV dado;  $c_0$ , la concentración inicial; “ $a$ ” constante de ajuste; y “ $H$ ”, es la altura a la que se tomó la muestra. Esta ecuación fue propuesta previamente por Koßmann et al. (1996). Finalmente, los autores encuentran que la abundancia de los COV depende de la dirección del viento, siendo las concentraciones mayores en este estudio cuando el viento provino de una zona industrial petroquímica localizada viento arriba.

Wu y colaboradores (2020) determinaron el perfil de VOC y ozono utilizando un globo cautivo en Shijiazhuang, China, entre el 8 y 16 de enero de 2019 con ascensos dos veces al día, al amanecer (06:00 h) y después del mediodía (14:00 h) en los niveles: superficie, 100 m, 200 m, 300 m, 400 m, 500 m, 600 m, 800 m, y 1000 m para un muestreo rápido de 1 min. Las muestras fueron colectadas mediante una mini bomba que llenó bolsas de Tedlar en forma secuencial conforme el globo ascendía. Todas las bolsas fueron enviadas al laboratorio para su análisis por GS-MS (para C<sub>6</sub> a C<sub>11</sub>) FID (para C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>). El ozono y las variables meteorológicas temperatura, humedad relativa, y dirección e intensidad de viento, se midieron con sensores portátiles en forma continua conforme el globo ascendió y descendió. Las concentraciones de los COV fueron trabajadas por familia y su potencial de reactividad fue explorado mediante el concepto de las tasas de remoción de cada COV con respecto al OH (L<sub>OH</sub>) y al radical NO<sub>3</sub> (L<sub>NO<sub>3</sub></sub>), de acuerdo a:  $L_{OH} = \sum [COV]_i \times k_i^{OH}$ ; y,  $L_{NO_3} = \sum [COV]_i \times k_i^{NO_3}$ ; donde:  $k_i^{OH}$  y  $k_i^{NO_3}$  son las constantes de velocidad de reacción del COV, "i", con los radicales OH y NO<sub>3</sub>, respectivamente, como indicadores del potencial de producción de radicales ·RO<sub>2</sub> y en la formación de aerosoles orgánicos secundarios de nitratos, principalmente.

El estudio tuvo varios objetivos: (a) describir la distribución vertical y la evolución de COV dentro de la capa límite; (b) explorar las características de reactividad del perfil vertical y su evolución con respecto a la formación de radicales orgánicos y aerosoles secundarios orgánicos de nitratos; y, (c) evaluar la influencia meteorológica en este perfil.

Los resultados indican que la concentración total de los COV decreció de forma gradual con la altura. Sin embargo, la proporción de cambio de cada familia fue diferente. Los alcanos mostraron mayor cambio, presentando un incremento con la altura, mientras que los aromáticos decrecieron con la altura, aunque en forma no tan pronunciada. Los autores sugieren que la tendencia en la proporción de cambio con la altura de los COV está en función a su tiempo de vida (reactividad), siendo los alcanos (y benceno) ejemplos de compuestos de relativa baja reactividad. La agrupación de los COV con respecto al rango de velocidad de reacción y sus L<sub>OH</sub>, mostró que los alcanos con valores de sus  $k_i^{OH}$  entre  $5000 \text{ ppm}_v^{-1} \text{ min}^{-1} < k_{OH} < 10,000 \text{ ppm}_v^{-1} \text{ min}^{-1}$ , presentaron tanto la mayor concentración como la mayor L<sub>OH</sub> en todos los niveles. La L<sub>OH</sub> de los aromáticos (excluyendo al benceno), contribuyó con aproximadamente 8.25 % del total cerca de superficie y esta contribución se incrementó hasta poco menos del 13 % a los 800 m. En tanto que la L<sub>OH</sub> de los aromáticos fue la más alta de cada nivel, siendo el estireno el de mayor contribución. Los autores determinaron la variación de la altura de la capa de mezcla en el día mediante la aproximación del límite de altura entre las capas estable (SBL) y residual (RL) analizando los perfiles de la temperatura potencial virtual (VPT) y las otras variables meteorológicas. Los resultados indican que tanto los niveles como la evolución química de los COV depende de su ubicación dentro de cada capa, permitiendo explicar las diferencias en los perfiles.

### 3.3.3 Experiencia nacional en mediciones de COV en el perfil vertical

En lo referente al uso de globos cautivos para el estudio del perfil de COV en México, se reportan en la literatura especializada tres estudios con diferentes objetivos y metodologías en cada uno de ellos.

Entre febrero 2002 y abril de 2003, Velasco et al. (2008) estudiaron la evolución de ozono y de 13 COV en la capa límite más baja de la Ciudad de México para mejorar la comprensión de la compleja interacción entre esos gases traza, las variables meteorológicas y su influencia en la calidad del aire de esta zona urbana. Utilizaron un globo cautivo compuesto con sondas meteorológicas y electroquímicas para determinar los perfiles de ozono y parámetros meteorológicos hasta 1000 m sobre el nivel de suelo durante gran parte del ciclo diurno (02:00-18:00). Este mismo globo se utilizó para el muestreo de COV, con la diferencia de que el globo se elevó hasta 200 m. El muestreo consistió en “jalar” aire de la altura por medio de una línea de Teflón conectada a una bomba de vacío cuya salida fue conectada a un cánister. La línea de teflón se ató a la cuerda de sujeción del globo cautivo. Los análisis fueron realizados posteriormente en el laboratorio utilizando un analizador automático para hidrocarburos atmosféricos.

Un total de 175 perfiles verticales de concentraciones de ozono y parámetros meteorológicos fueron obtenidos durante 28 días y el número de perfiles diarios medidos variaron de 2 a 11. Se obtuvieron 101 perfiles hasta por arriba de una altitud de 500 m y 40 % de estos alcanzando una altura mayor a los 950 m. Los lanzamientos se realizaron en tres sitios de la ciudad (N, SE y SO) en diferentes fechas. Un tercio del total de los perfiles incluyeron la especiación de 13 COV. La mayoría de los perfiles fueron medidos en la temporada de secas-cálidas desde marzo hasta mayo y en la temporada de secas-fría de noviembre a febrero cuando los procesos de convección no son fuertes y los contaminantes ambientales son acumulados por abajo de la capa límite.

De los resultados se observó la presencia de una fuerte inversión de la capa límite durante el transcurso de la noche y las primeras horas del día en la atmósfera de la Ciudad de México. Los autores observaron que la liberación del calor almacenado en la superficie es suficientemente fuerte para mantener una capa inestable hasta los 200 m sobre el nivel del piso durante las noches. En esta capa superficial los COV y otros contaminantes acumulados liberados por las emisiones de las mañanas inician un proceso fotoquímico durante el día. El  $O_3$  se agota dentro de esta capa por deposición y titulación con los NO emitidos por el tráfico vehicular. Una fracción del  $O_3$  de un día anterior es acarreada de la capa estable durante la noche, para formar una capa residual de  $O_3$  que queda aislada de emisiones frescas de COV y NO. La capa estable de la noche se forma a los 200 m, aunque una capa limpia y estable es observada a los 500 m. El promedio de las concentraciones de  $O_3$  determinadas en la capa residual fue de 35 ppbv, aunque con frecuencia excedía los 50 ppbv. Después del amanecer, la capa límite convectiva (CBL, por sus siglas en inglés) evoluciona a medida que la superficie se calienta y la inversión nocturna es destruida. Esto da como resultado el mezclado de  $O_3$  aislado por arriba de la capa que se adiciona al  $O_3$  fresco formado por la combinación de la alta reactividad con los OH, la abundancia de  $NO_x$

y la posible presencia de emisiones de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  y  $\text{HCHO}$  en presencia de intensa luz solar. Sin embargo, las concentraciones de  $\text{O}_3$  a nivel de piso no presentan un aumento sino hasta las 09:00 h, a pesar de la alta producción de  $\text{O}_3$ . Este periodo es caracterizado por un equilibrio determinado de  $\text{O}_3$ , debido a la producción fotoquímica, arrastre de la capa residual hacia la superficie y destrucción por la titulación de  $\text{NO}$ , formando  $\text{NO}_2$  y  $\text{HNO}_3$ . También durante este periodo las altas concentraciones de COV observadas corresponden al intenso tráfico vehicular durante las horas pico de la mañana [Velasco et al. 2008].

Una característica especial de la CLP en la ciudad de México es que está evoluciona lentamente durante las primeras horas de la mañana comparada con otros lugares. Por la tarde la CBL alcanza una altura por debajo de los 600 m, pero crece rápidamente hasta una altura arriba de los 1000 m en las subsiguientes 2 horas. Para este tiempo la distribución en la vertical de  $\text{O}_3$ , COV y humedad son uniformes como consecuencia de la vigorosa mezcla en la vertical dentro de la CBL. Alrededor de las 14:00 h, la concentración de  $\text{O}_3$  alcanza valores mayores a los 120 ppb<sub>v</sub>, coincidiendo con el periodo más alto de intensidad de radiación solar. Después de una etapa de crecimiento rápido de la CBL que termina a aproximadamente las 14:00 h, una etapa de enfriamiento continua en la que la tasa de calentamiento y el crecimiento disminuyen durante las siguientes 2 horas. Luego una rápida y profunda etapa de enfriamiento se presenta con el decaimiento de la capa límite y la formación de una nueva capa nocturna estable a pocos minutos antes del atardecer. La concentración del  $\text{O}_3$  empieza a decrecer cuando la luz solar disminuye por la tarde. En las tardes con vientos fuertes aumenta la dispersión de los contaminantes, contribuyendo a la disminución de  $\text{O}_3$  dentro de la capa límite [Velasco et al. 2008].

En lo que respecta al perfil vertical de los COV, Velasco y sus colegas no observaron diferencias en las concentraciones de los 13 compuestos analizados dentro de los 200 m en que se succionó la muestra, atribuyéndolo al efecto del mezclado eficiente dentro de esta capa, excepto durante la hora pico de la mañana que fue cuando los perfiles mostraron la variabilidad más grande. Las concentraciones de los COV en estos 200 m siguieron las variaciones diurnas que tuvieron las concentraciones medidas en superficie; valores altos por la mañana y después una reducción por dilución al crecer la capa de mezcla y por las reacciones fotoquímicas. Dentro de las especies que mostraron este comportamiento se encontraron: acetileno, propileno, pentano, hexano, heptano, octano, benceno, tolueno y o-xileno, todas ellas identificadas dentro de las emisiones vehiculares. Los autores indican que la influencia de fuentes locales fue bien reflejada en los niveles medidos, además de que proponen que las diferencias observadas dentro de los primeros 40 m pudiera también ser el resultado de las reacciones con OH, en particular los compuestos más reactivos. Velasco y colaboradores concluyen que los COV acumulados en los primeros 200 m entre el amanecer y la mañana podrían estimular la contaminación fotoquímica del día. Sin embargo, como lo notan Wu et al. (2020), además la limitación en el número de muestras, la altura no mayor a 200 m y de que los límites de detección tuvieron problemas, la evolución de los COV en el día en función de sus reactividades no fueron obtenidas. Además, no se presenta una evaluación de la posible pérdida o remoción química de los COV durante su recorrido desde la toma de muestra hasta llegar a la superficie al cánister.

En abril del 2003, Wöhrnschimmel et al. (2006) llevaron a cabo elevaciones de un globo cautivo en el sureste de la Ciudad de México con el objetivo determinar el perfil vertical de  $\text{O}_3$ , COV y

parámetros meteorológicos para obtener una idea de los procesos que impulsan la formación de ozono en esta zona urbana. Las mediciones alcanzaron alturas de hasta 1000 m sobre el nivel de suelo en el sitio CENICA al sureste de la Ciudad de México. El globo cautivo estaba equipado con una sonda de ozono y una sonda meteorológica que enviaban sus datos a tierra por medio de un radio transmisor. En lanzamientos programados hasta 200 m, los autores utilizaron el mismo sistema de Velasco et al. (2008), para llenar canisters durante 3 a 4 minutos. Los muestreos se realizaron en la madrugada (antes de las 6 a.m. hora local), en la mañana (entre las 7 a.m. y las 10 a.m.) y en la tarde (entre las 10:30 a.m. y 1:00 p.m.) durante 7 días no continuos. Se determinaron 13 especies de COV (etano, propano, propeno, butano, acetileno, pentano, hexano, heptano, benceno, octano, tolueno, nonano y o-xileno), los cuales fueron determinados y cuantificados por GC/FID. Datos adicionales de superficie para O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> y parámetros meteorológicos fueron proporcionados por la estación automática de monitoreo de la calidad de aire del CENICA. En este estudio, se determinó el potencial de formación de ozono mediante dos aproximaciones, la ponderación de las concentraciones con los respectivos valores de Reactividad Máxima Incremental (MIR) y del potencial de creación fotoquímica de ozono (POCP: photochemical ozone creation potential). Mientras que el MIR refleja el impacto de los COV en las concentraciones pico de ozono bajo condiciones de sensibilidad regional dominada por los COV, el POCP indica el efecto del transporte seguido por una trayectoria de varios días en el ozono observado en Europa.

En general, Wöhrnschimmel y colegas observaron lo mismo que Velasco et al. (2008). Los perfiles de COV medidos entre los 0 y 200 m sobre el nivel del suelo no mostraron ningún patrón específico a lo largo del día. La amplia gama de patrones de perfil observados indica que se presenta una gran variación día con día en las emisiones y en las condiciones meteorológicas. Sin embargo, algunos patrones recurrentes pudieron ser distinguidos. De los perfiles observados se interpretó que se presenta una fuerte disminución de la concentración con la altura, observada durante todo el transcurso del día. Durante la madrugada y la mañana, este patrón podría deberse a las altas emisiones a nivel superficial y la contención de contaminantes ambientales por la baja altura de la capa de inversión. En la tarde, y posiblemente por el intenso mezclado de masas de aire de altas emisiones a nivel superficie y las reacciones con el radical OH, se presenta un gradiente decreciente de COV en la vertical, incluso también por efecto de fuertes vientos en la altura. Esto implica una dilución eficiente de COV en la vertical dentro de la capa de mezclado con moderadas o bajas emisiones a nivel superficial [Wöhrnschimmel et al. 2006].

La composición relativa de los 13 COV cuantificados y el promedio en la vertical confirma lo encontrado previamente por Arriaga et al. (1997), en el sentido de que el propano y el butano son los hidrocarburos más abundantes de la atmósfera de la Ciudad de México. Se encontró que el tolueno contribuye sustancialmente al total de las 13 especies determinadas. En contraste con el propano y el butano, la contribución relativa del tolueno aumenta de la madrugada a la tarde. Esto sugiere que existen diferentes actividades relacionadas con fuentes de emisión durante el transcurso del día. Por otro lado, para aplicar las aproximaciones de MIR y POCP, los autores agruparon las especies medidas en función a las fuentes de emisión, para lo que utilizaron el modelo CMB. Identifican que, en la madrugada los componentes de las fugas de gas LP dominan. En la mañana las emisiones vehiculares contribuyen en mayor medida, mientras que, a mediodía y como consecuencia de que inicia el periodo de mayor temperatura del día, en

conjunto dominan las emisiones evaporativas de combustibles por calentamiento en tanques, solventes y asfaltos. No se observó un patrón constante en la dependencia de estas emisiones con la altura.

La aplicación de MIR y POCP a estos grupos dio resultados diferentes. Mientras que el MIR identificó a las emisiones de vehículos a gasolina y al gas LP como las más importantes (45 % vs. 22 %, respectivamente), el POCP dio contribuciones menores y equivalentes para estas fuentes (36 % vs. 37 %, respectivamente). Ambos métodos indicaron que las emisiones evaporativas, asfaltos y otras importantes contribuían con menos del 18 %. Los autores atribuyen estas diferencias a que el MIR tiene una escala de respuesta de unas horas mientras que el POCP de días, por lo que no pueden “verse” efectos en corto tiempo.

Por otro lado, los perfiles de O<sub>3</sub> medidos entre los 0 y 1000 m sobre el nivel de piso muestran un patrón típico durante las madrugadas y las mañanas: las concentraciones aumentan con la altura, alcanzando una concentración de 60-70 ppb en la parte superior de la capa de mezcla superficial y mantiene esta concentración en toda la capa residual. Este comportamiento ha sido observado en otros estudios y es asociado a la remoción de O<sub>3</sub> a nivel de suelo debido a la titulación de éste dentro de la capa de superficie causadas por las emisiones frescas de NO. El incremento de O<sub>3</sub> en la parte alta de la capa de mezclado podría adicionalmente ser influenciado por el proceso de dispersión de aerosoles. Los autores reconocen la desventaja de que los muestreos fueron “casi instantáneos” de 3 a 4 minutos limitando la colección de un periodo mayor.

Finalmente, Solano et al. (2018), diseñaron e integraron un dispositivo de muestreo miniaturizado programable de COV ligero de bajo costo con el fin de facilitar las mediciones del perfil vertical de la composición de los COV con la confiabilidad necesaria en estudios asociados a la documentación de la formación y transporte de ozono. El sistema integrado permite el anclaje de varios de estos dispositivos a diversos niveles de altura en el cordel sujeción de un globo meteorológico cautivo instrumentado, y cuyo arranque y paro de los muestreadores es controlado desde superficie. El muestreo simultáneo de los COV a diferentes alturas asegura que el perfil vertical de los COV represente con mejor certeza las diferencias esperadas en la concentración de estos compuestos debido a la influencia del dosel urbano y de la actividad urbana. Cada dispositivo de muestreo consiste en un circuito electrónico que recibe la señal de arranque y/o paro de la mini bomba de succión de aire de un sistema maestro de control que se ubica en superficie y que comanda la operación por radiofrecuencia. La captura de los COV es realizada por medio de un cartucho empacado con un medio adsorbente apropiado para este objeto, el cual es analizado posteriormente en el laboratorio por GC/MS.

La aplicabilidad del sistema miniaturizado fue demostrada en una campaña corta de muestreos a los niveles 0 m, 50 m, y 100 m sobre la superficie en un sitio al suroeste de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México durante abril de 2017. Se realizaron 4 lanzamientos de globo de los cuales uno de ellos fue con objeto de pruebas de ascenso y descenso con arranques y paros a diferentes alturas. Los muestreos fueron de 40 minutos y correspondieron a los periodos mañana (8:00-8:40 h) y mediodía (11:00 – 11:40 h).

Los resultados obtenidos de los tres lanzamientos indican que en general la suma de las concentraciones de los 40 compuestos determinados fue relativamente constante en los tres

niveles, siendo la concentración ligeramente mayor por la mañana, pero en lo individual sí se observaron cambios con respecto al nivel. El tolueno fue el compuesto más abundante en cualquier nivel de altura, independientemente del periodo.

Solano y colegas (2018) probaron la aplicabilidad de dos indicadores de reactividad: la edad fotoquímica de parcelas de aire en función al cociente Xileno/Tolueno; y, potencial de formación de ozono, OFP, además del cociente hexano/tolueno para identificar la fuente potencial dominante, todos con respecto a la altura sobre la superficie y el periodo. En los tres casos se aproximó un procedimiento de interpolación en los datos con la altura y la hora para facilitar la interpretación.

La gráfica de la interpolación de la edad fotoquímica sugirió que entre las 9 y hasta aproximadamente las 10:40 de la mañana, el m,p-xileno y el etilbenceno dentro y por arriba de la capa representativa del dosel urbano tuvo un equivalente de tiempo de remoción de 8 horas, para que después de esa hora se detectara la presencia de masas de aire con una edad mayor a las 14 horas por arriba de los 80 m sobre la superficie. Esto sugirió que dentro de la capa del dosel y antes de que el desarrollo de la capa de mezcla tome fuerza, hay un mezclado homogéneo dentro de estos 100 m de emisiones “frescas” con masas de aire envejecidas atrapadas por arriba de la capa de inversión que en este periodo son acarreadas a la superficie. Entre las 10:40 y las 11:40 h, el perfil de la edad fotoquímica mostró la presencia de masas de aire envejecidas por arriba de los 80 m, indicando ya la influencia de parcelas de aire envejecidas por arriba del dosel posiblemente transportadas hacia el suroeste de la CDMX. La gráfica del perfil interpolado de OFP mostró que entre las 9:00 y las 10:40 horas el potencial fue alto cerca de la superficie y por arriba de los 50 m, para después de las 10:40 horas, observarse un gradiente claro donde la influencia de las emisiones frescas de COV en superficie mantienen todavía alto el OFP, pero que con la altura ya hay un decremento, confirmando que las parcelas de aire en la altura ya están envejecidas y que los radicales formados están ya dentro del proceso de formación de ozono. Finalmente, el perfil de los contornos interpolados del cociente  $C_6H_{14}$ /tolueno muestra que en la altura dominaron las contribuciones de parcelas de aire emitidas por fuentes vehiculares, en particular en la región donde se identifican las parcelas de aire envejecidas, mientras que por debajo de la capa del dosel las contribuciones de evaporaciones de combustibles fueron las dominantes posiblemente por ser más caliente el día.

La comparación con estudios previos coincide en el hecho de que el cociente T/B no ha cambiado en el tiempo. El cálculo de la edad fotoquímica aplicado a los muestreos con el prototipo desarrollado muestra que la altura y la hora del muestreo son esenciales en la determinación del envejecimiento de las parcelas de aire dentro de zonas urbanas. Claramente se encuentra que no se obtienen los mismos resultados e interpretaciones para entender la dinámica química de formación de ozono con la realización de mediciones a nivel superficie.

A pesar de que estas mediciones sólo fueron representativas de la funcionalidad del sistema de muestreo diseñado, han sido hasta la fecha las primeras y únicas que se han realizado con muestreo a un nivel fijo en periodos por arriba de 30 min en la CDMX, y donde se demuestra la aplicabilidad del perfil vertical de COV en la determinación de su potencial de reactividad.

## 4 Metodología

### 4.1 Estructura general

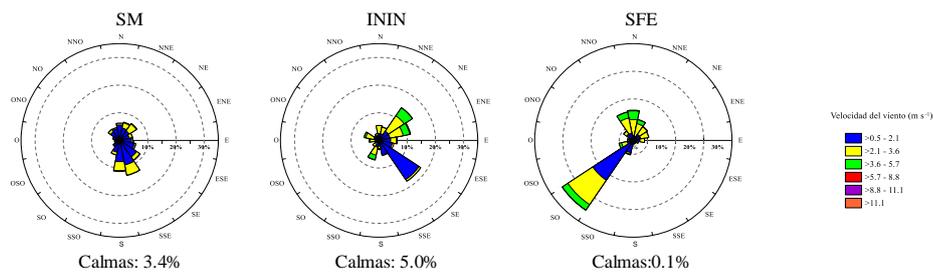
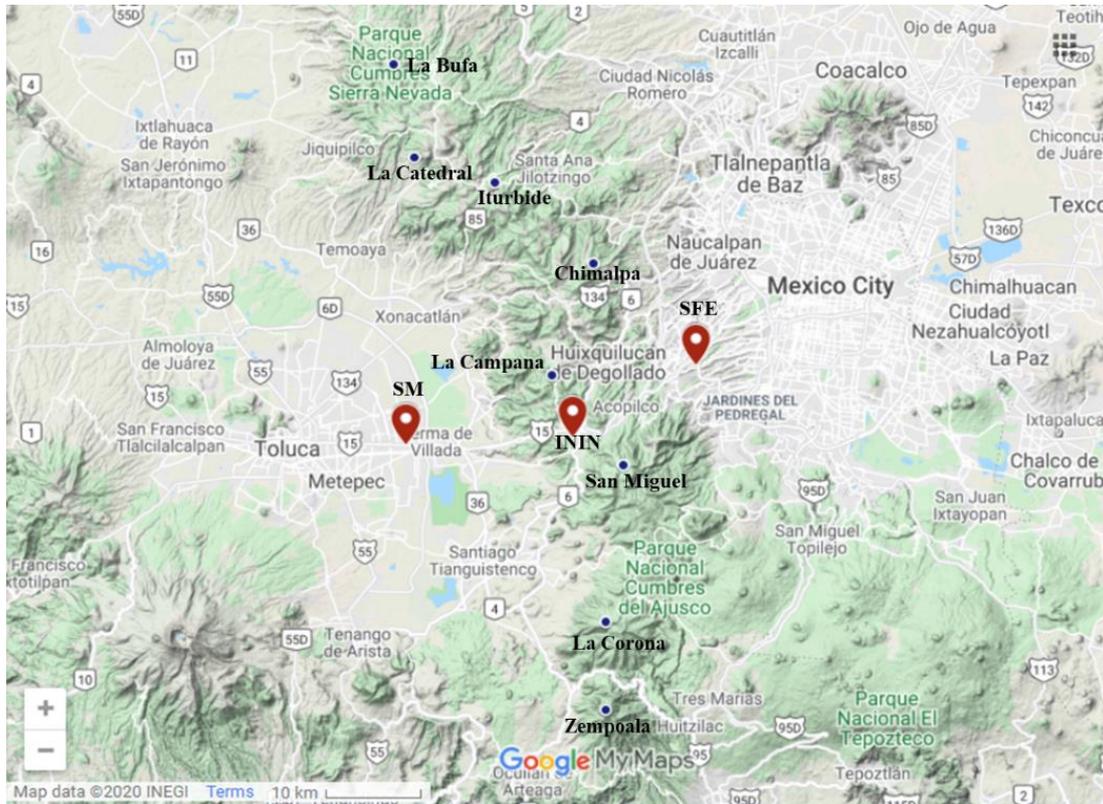
A fin de cumplir con el objetivo principal de esta investigación, el estudio se estructuró de tal forma que, mediante la utilización de un globo cautivo se pudiera realizar el muestreo del perfil de los principales compuestos asociados a la formación de ozono, básicamente  $C_6$  a  $C_{12}$ , debido a limitaciones en la disponibilidad de estándares apropiados. La configuración planteada tomó experiencias previamente reportadas y presentadas en el Capítulo 3 de esta tesis, buscando que el sistema de muestreo fuera lo más práctico posible y que permitiera obtener con seguridad suficiente muestra para lograr un perfil confiable, a partir del cual pudieran aplicarse otros procedimientos para tanto aproximar la contribución de los COV al potencial de formación de ozono como para identificar la ruta que hipotéticamente pudieron seguir las parcelas de aire desde su inicio al amanecer hasta el periodo vespertino de registro de las concentraciones máximas de ozono viento abajo.

De esta forma, la metodología seguida en esta investigación se integró de las siguientes etapas:

- Descripción general de la zona de estudio.
- Desarrollo de un prototipo para el muestreo integrado de COV con arranque y apagado controlado a distancia.
- Aseguramiento de la calidad tanto de la captura como del análisis de los COV.
- Integración de la información de variables de calidad del aire y meteorología disponible en la zona de influencia de la estación ININ durante el periodo de la campaña de monitoreo.
- Integración de los perfiles verticales de los COV y de los indicadores para establecer el potencial de reactividad de estos (potencial de formación de ozono (OFP), potencial de formación de radicales orgánicos ( $LOH$ ), edad fotoquímica, y cociente T/B).
- Elaboración de las trayectorias de retroceso y de avance con referencia al ININ y su asociación con la zona potencial de emisión de los COV y los niveles de ozono observados después del paso de las parcelas de aire por el sitio de muestreo.

## 4.2 Descripción de la zona de estudio

Se realizó una campaña de monitoreo atmosférico en las instalaciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), localizado en la carretera México Toluca - La Marquesa en el Estado de México ( $19.28^{\circ}\text{N}$  y  $99.38^{\circ}\text{W}$ ) (Figura 9).



**Figura 9.** Localización de la zona de estudio (ININ) así como de otros sitios de referencia, incluyendo las estaciones de monitoreo más cercanas al ININ (SM: San Mateo y SFE: Santa Fe) y las principales elevaciones (cerros) sobre la Sierra de las Cruces. Las rosas de viento representan el análisis anual de datos horarios para 2017. [Fuente: elaboración propia. Rosas de viento adaptadas de Portillo-Sánchez, 2021].

El sitio de estudio se ubicó en el extremo sur del ININ colindante con el Parque Nacional Insurgente Miguel Hidalgo (La Marquesa) que lo rodea. El ININ está a 28 km del centro de la ciudad de Toluca en la ladera poniente de la Sierra de las Cruces que mira hacia el valle del mismo nombre y a 8 km al SSO del Parque Nacional Desierto de los Leones. La Marquesa abarca una cota que va de entre los 3,000 y 3,800 Km. El sitio donde se realizaron las elevaciones está a aproximadamente 3150 msnm al oriente de un pequeño valle de pastizales rodeado de áreas boscosas parcialmente perturbadas donde domina el oyamel (*Abies religiosa*) sobre otras especies (*Pinus patula*, *Phartwegii*, y *Quercus* spp) [Rodríguez-Franco, 2002].

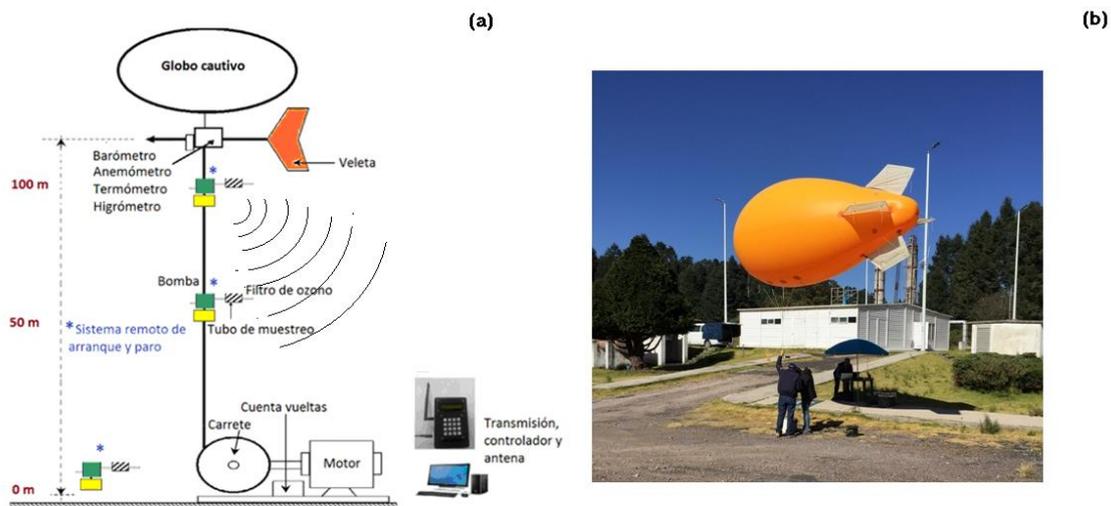
Aunque el sitio se localiza a aproximadamente 3 kilómetros de la carretera México-Toluca, la orografía local lo aísla parcialmente de la influencia directa de estas y otras emisiones primarias de tipo local cercanas a la superficie. El clima del área es templado subhúmedo con lluvias en verano y una temperatura promedio de 11°C. Sin embargo, se definen claramente las tres estaciones del año típicas del centro de México: seca caliente, lluvia y seca frías. Por otro lado, si bien la rosa de vientos anual en el ININ muestra la dominancia de dos sectores, uno con vientos provenientes del SE con vientos ligeros, y otra del NE-ENE con vientos más intensos, un análisis más detallado por periodos diurno y nocturno, indica que la componente de vientos ligeros domina por las noches y la de vientos intensos en el periodo diurno [Rosas-Pérez et al. 2006].

### **4.3 Sistema de muestreo de COV**

El sistema de muestreo con globo cautivo utilizado se muestra en la Figura 10. Este sistema fue integrado con apoyo del Laboratorio de Instrumentación Meteorológica del CCA, incluyendo los sistemas miniaturizado de control para el arranque y paro de la bomba de muestreo por radiofrecuencia, conectados a un tubo empacado con adsorbente los cuales fueron colgados a un globo tipo Zeppelin. En las siguientes secciones se describen tanto el desarrollo y ensamblado tanto del sistema de control del muestreo y comunicación, como del procedimiento de análisis de los cartuchos adsorbentes ya muestreados.

Adicionalmente a la disponibilidad de los datos de monitoreo de la estación ININ de la Red de Meteorología y Radiación Solar (REDMET) del Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT), se instaló y calibró la estación de monitoreo miniaturizada Airpointer para contar con un respaldo de monitoreo continuo de concentraciones de ozono y variables meteorológicas a nivel de superficie.

La campaña se llevó a cabo del 21 al 28 de noviembre del 2017, con muestreos efectivos en los días 22, 23 24, 27 y 28. Realizándose dos lanzamientos por día en la mañana y después del mediodía (excepto por el último día que se realizaron tres levantamientos) de entre 45 y 60 minutos de muestreo. La limitación tanto del periodo de la campaña como en los días y los periodos de lanzamiento del globo cautivo se debió a las restricciones de seguridad impuestas por las autoridades del ININ, y a la condición de que éste representaba el lugar más apropiado para este estudio.



**Figura 10.** (a) Esquema del sistema de muestreo de COV con ayuda de un globo cautivo anclado a una sonda meteorológica; (b) imagen de un lanzamiento de muestreo en el sitio ININ. [Fuente: elaboración propia].

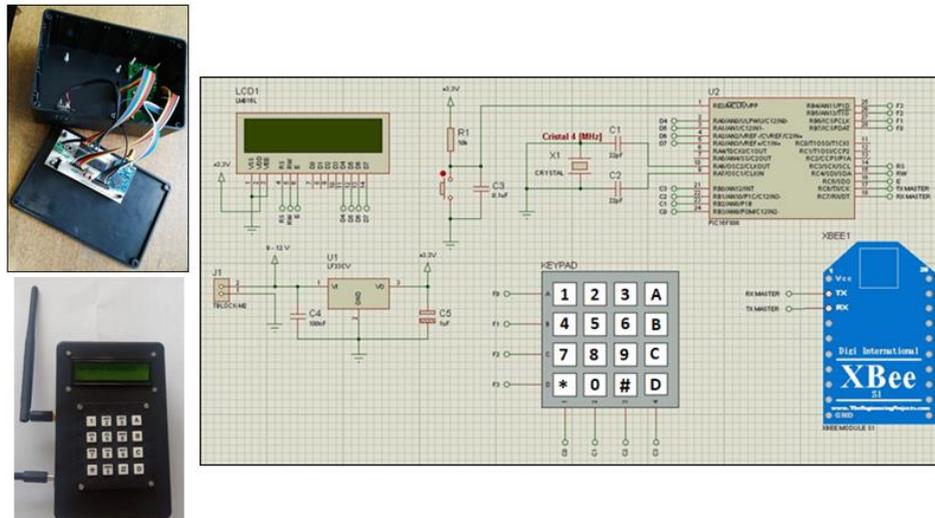
### 4.3.1 Sistema maestro controlador

Consiste en un microcontrolador como cerebro del dispositivo, el cual tiene a su cargo las funciones de la captura, manejo, manipulación y comunicación de la información para el muestreo. Dicho sistema cuenta además con una interfaz de usuario, compuesta por un teclado matricial y una pantalla alfanumérica. La información es enviada y recibida por medio de un radio transmisor.

El microcontrolador tiene como función procesar los datos introducidos por el usuario (número de dispositivos esclavos y tiempo de muestreo) para enviarlos vía radiofrecuencia a los sistemas esclavos ya colocados en los niveles de altura de interés para que estos efectúen el encendido de la bomba de muestreo en el tiempo indicado. Una vez que los esclavos han terminado el tiempo de muestreo especificado, mandan un aviso de que el proceso ha concluido para que se pueda enterar el usuario. Un microcontrolador de bajo costo modelo PIC16F886 es utilizado para el control. Este microcontrolador se seleccionó considerando su relativo alto potencial de trabajo y se energiza con una alimentación de 2.0 a 5.5 volts.

Para el intercambio de información entre los sistemas maestro y esclavo se utiliza un módulo XBee-PRO bidireccional (transmite y recibe), operando en la banda libre de 900 MHz. Su alimentación es de 3 a 3.6 volts y su tamaño es de 24.38 x 32.94 mm. El módulo tiene una potencia de 50 mW y puede transmitir información en línea de vista a una distancia mayor de 10 km. Un comando de control integrado en el microcontrolador inicia automáticamente el envío de los datos. Además, cuenta con opciones de configuración avanzada que le permite realizar conexiones con otros módulos (comunicación punto a multipunto), lo cual permite enviar información a varios receptores.

El teclado para la programación es del tipo teclado matricial de 4 columnas por 4 líneas (4x4), en tanto que, para visualizar los datos enviados a los esclavos y monitorear el proceso se seleccionó una pantalla de cristal líquido modelo LM-016L la cual cuenta con dos líneas de 16 caracteres cada una. El sistema maestro ya integrado se muestra en la Figura 11 junto con su esquema eléctrico.



**Figura 11.** Sistema maestro integrado y esquema eléctrico del sistema electrónico para el muestreo activo de COV. [Fuente: elaboración propia].

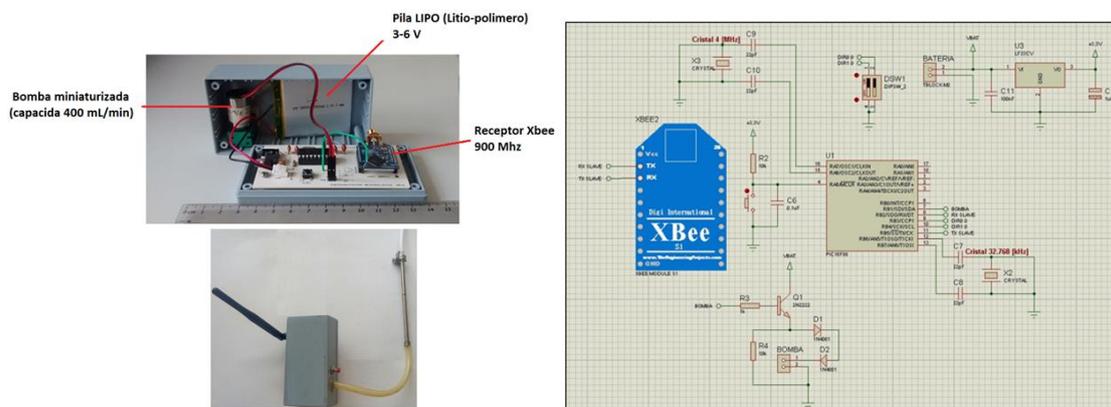
### 4.3.2 Sistemas esclavos

Cada uno de ellos contiene un microcontrolador (modelo PIC16F88), un radio XBee de las mismas características que el dispositivo maestro [XBee-PRO, 2014], una batería litio-polímero de gran capacidad de carga, una etapa de potencia y una bomba eléctrica de muestreo. Todas estas partes están contenidas en una caja la cual cuenta con tomas para fijar la antena y para conectar el cartucho de muestreo de los COV con la bomba de succión.

El sistema cuenta con una etapa de potencia cuya función es suministrar la corriente necesaria para que la bomba de muestreo opere de forma adecuada. Básicamente, la etapa de potencia está conformada por un transistor NPN modelo 2N2222 en configuración emisor-seguidor. La base del transistor recibe una señal digital procedente del microprocesador, que es la que le ordena cuando encender la bomba. Al recibir dicha señal el transistor permite el paso de la corriente necesaria para activarla. Para la succión de aire para el muestreo de COV se utilizó una mini bomba de vacío Thomas 2002VD cuyas características son: consumo bajo de energía (2.5 volts, 50 mA), tamaño muy compacto, peso de 30 g y un flujo de succión constante de ~ 380 mL/min a una presión máxima de succión de -400 mbar.

La batería de litio-polímero (LiPo) es de 3.7 volts, 2000 mA con un peso menor que 50 g. Este tipo de baterías recargables se utilizan en sistemas eléctricos de radiocontrol, especialmente en

los aviones, helicópteros y drones. Cuentan con gran capacidad de carga en un tamaño reducido y proporcionan una tasa de descarga alta. El peso del sistema esclavo incluyendo el cartucho es de aproximadamente 200 g. La Figura 12 muestra el arreglo final del sistema y su respectiva configuración eléctrica.



**Figura 12.** Sistema esclavo de muestreo integrado y esquema eléctrico. [Fuente: elaboración propia].

Para la prueba y evaluación del desempeño del sistema integrado del prototipo de muestreo se realizaron una serie de elevaciones de un globo cautivo en las instalaciones del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la Universidad Nacional Autónoma de México [Solano-Murillo et al., 2018].

## 4.4 Medios de muestreo

### 4.4.1 Selección de los cartuchos adsorbentes

El método de muestreo y el análisis de los COV en este trabajo siguió el método TO-17 de la EPA [U. S. EPA, 1999]. El método TO-17 es un compendio que determina compuestos orgánicos volátiles en el aire ambiente utilizando tubos empacados con adsorbentes. En dicho método se describen los adsorbentes, la desorción térmica y la cromatografía de gases para el monitoreo y análisis de COV en el aire ambiente para un intervalo de 0.5 a 25 partes por billón (ppb<sub>v</sub>).

Se seleccionó el medio de muestreo por cartuchos adsorbentes dado que por su tamaño y peso resultaban apropiados para su acoplamiento con los mini-sistemas de muestreo. Los cartuchos consistieron en un cuerpo cilíndrico de acero inoxidable de ¼ de pulgada de diámetro por 9 centímetros de longitud. Estos se empacaron con fibra de vidrio y material sorbente, Tenax TA de 60/80 mallas marca Supelco (polímero de resina de 2,6-óxido de difenileno, 400 mg) para volátiles de mayor peso molecular (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>). Se calculó el volumen óptimo de muestreo para el control de fuga de los compuestos de interés durante el muestreo de COV. Los datos utilizados fueron obtenidos del Servicio de Instrumentación Científica (en inglés Scientific Instrument Service).

El volumen seguro de colección de muestra (Bs) se obtuvo multiplicando el volumen de fuga (Bv) de cada compuesto a la temperatura promedio a la que se realiza la toma de muestra (Tabla 10) multiplicado por 0.5 (factor recomendado por el Servicio de Instrumentación Científica) y por la cantidad de gramos del sorbente dentro del tubo de muestreo.

$$Bs = Bv * 0.5 * g_{\text{sorbente}} \quad (35)$$

**Tabla 10.** Datos de volumen de fuga para Tenax TA para Hidrocarburos.

Temperature	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300
Methane	0.015	0.006	0.003	0.001												
Ethane	0.060	0.020	0.009	0.004	0.002	0.001										
Propane	0.528	0.147	0.048	0.019	0.008	0.004	0.002	0.001								
n-Butane	3.16	0.794	0.273	0.081	0.030	0.013	0.006	0.003	0.002	0.001						
n-Pentane	25.1	5.00	1.10	0.353	0.110	0.036	0.015	0.007	0.003	0.002	0.001					
n-Hexane	199	31.6	5.60	1.26	0.388	0.106	0.036	0.015	0.007	0.003	0.002	0.001				
n-Heptane	708	100	20.0	3.98	1.01	0.312	0.092	0.033	0.013	0.006	0.003	0.001				
n-Octane	6,300	590	90.0	16.0	3.16	0.790	0.236	0.067	0.025	0.010	0.004	0.002	0.001			
n-Nonane	20,000	2,000	251	35.0	6.31	2.01	0.604	0.152	0.048	0.018	0.008	0.004	0.002	0.001		
n-Decane	50,000	3,900	500	90.0	15.0	3.55	1.01	0.325	0.096	0.031	0.012	0.005	0.003	0.002	0.001	
n-Undecane	158,000	12,600	1,400	200	31.6	6.30	1.78	0.550	0.160	0.050	0.018	0.008	0.004	0.002	0.001	

Haciendo el cálculo para los compuestos n-pentano y n-hexano para el sorbente Tenax TA (Tabla 11) se observó que es posible muestrear hasta 6 L (volumen óptimo de muestreo) sin que se presente fuga del n-hexano, lo cual resultó ser un dato favorable, ya que esto aseguró que los compuestos de interés no presentaran el riesgo de fuga.

**Tabla 11.** Resultados del cálculo del volumen seguro de colección de muestra para compuestos n-pentano y n-hexano.

Empaque	Especie	Sorbentes en cartucho		
		Bv	(g)	Bs (L)
Tenax TA	n-pentano	5	0.4	1
	n-hexano	31.6	0.4	6.32

## 4.4.2 Preparación de tubos adsorbentes en el laboratorio

La preparación de los tubos de muestreo se inició con el lavado de los tubos y los seguros de acero inoxidable con agua y jabón. Posteriormente se limpiaron en un baño ultrasónico marca Fisher Scientific durante 30 minutos y se colocaron dentro de un horno para secarlos. La fibra de vidrio es sometida a un baño ultrasónico en metanol y colocada dentro del horno para secarla a 120 °C.

El empaque de los tubos se realizó con la ayuda de un embudo, ganchos especiales y pinzas para quitar o poner la fibra de vidrio y los ganchos de acero inoxidable; se utilizó una balanza marca Sartorius modelo A200S para pesar 400 mg de Tenax TA para cada tubo. Una vez empacados los tubos, se acondicionaron a 325 °C haciendo pasar un flujo de nitrógeno de ultra alta pureza (99.99 %) a 100 mL min<sup>-1</sup> durante 4 horas. Una vez acondicionados los tubos, estos se taparon utilizando férulas de teflón y tapas marca Swagelok de ¼ de pulgada. Los cartuchos acondicionados fueron utilizados antes de una semana después de su preparación, siguiendo las recomendaciones de la TO-17 (U.S. EPA Método TO-17, 1999).

## 4.5 Análisis instrumental

### 4.5.1 Termodesorción y análisis por CG-EM

La Figura 13 muestra un esquema del procedimiento de análisis de los COV en el laboratorio.

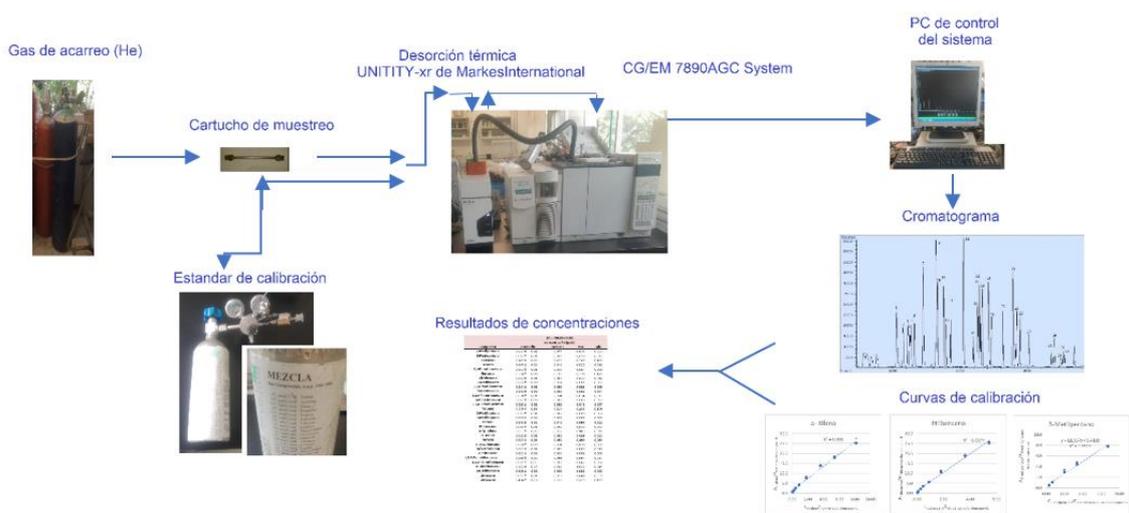


Figura 13. Esquema del sistema analítico de COV en el Laboratorio del Grupo FQA del CCA.

La desorción térmica de los cartuchos muestreados se realizó por termodesorción en línea con cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM). Para llevar a cabo la termodesorción en este trabajo, se utilizó el equipo UNITY-xr de Markes International. El proceso de desorción inicia con la prueba de fuga donde el equipo automáticamente realiza una prueba a temperatura ambiente para descartar la presencia de fugas de flujo. Comprobada la ausencia de fugas, el equipo realiza una purga del tubo con gas helio para remover aire y humedad antes de llevar a cabo el calentamiento del sorbente durante 4 minutos a un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup>. Una vez purgado el tubo, este es calentado a 330 °C durante 11 minutos (para asegurar la correcta desorción de todos los compuestos) haciendo pasar gas acarreador (He) a un flujo de 30 mL min<sup>-1</sup>, los analitos desorbidos son dirigidos hasta la trampa criogénica (empacada con carbón grafitizado, diseñada para el muestreo de COV de C<sub>4/5</sub> a C<sub>30/32</sub>) la cual se encuentra a -10 °C donde son concentrados. La trampa criogénica es rápidamente calentada a una velocidad de 100 °C s<sup>-1</sup> hasta alcanzar los 320 °C con un flujo de gas acarreador de 30 mL min<sup>-1</sup>, dirigiendo así los analitos desorbidos directo al cromatógrafo de gases a través de la línea de transferencia la cual se encuentra a una temperatura de 150 °C.

Se ocupó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies modelo 7890AGC System acoplado a un espectro de masas Agilent 5975C. Se utilizó una columna cromatográfica 100 % dimetilpolisiloxano de 60 m de largo, 0.25 mm de diámetro externo y 1 µm de espesor. La temperatura inicial de cada corrida en el horno del cromatógrafo fue de 40 °C por 15 minutos, seguido de una rampa de 5 °C min<sup>-1</sup> a 250 °C en donde se mantuvo en condiciones isotérmicas durante 6 minutos. Las condiciones cromatográficas de operación fueron, temperatura cuadrupolo: 150 °C y temperatura fuente de iones: 230 °C . El tiempo total de la corrida fue de 63 min. Cada COV fue identificado por su tiempo de retención, su espectro de masas y el estándar externo (Tabla 12).

#### 4.5.2 Estandarización y curvas de calibración

La curva de calibración se realizó con una mezcla de estándares en fase gas (marca Spectra) con una concentración de 1 ppm<sub>v</sub> (parte por millón en volumen (Anexo 3).

**Tabla 12.** Compuestos Orgánicos Volátiles contenidos en la mezcla de estándar (Anexo 2).

Compuesto	tr (min)	Ion principal	Iones secundarios
2-Metilpentano	22,5	86	71, 43, 27
3-Metilpentano	23,6	86	57, 41, 29
1-Hexeno	24,0	84	69, 56, 41
Hexano	24,9	86	57, 46, 29
2,4-Dimetilpentano	27,4	100	85, 57, 43
Benceno	29,2	78	77, 51
Ciclohexano	30,1	56	84, 41, 55
2-Metilhexano	30,4	43	85, 42, 41

Continuación de Tabla 12.

<b>2,3-Dimetilpentano</b>	30,6	56	43, 57, 41
<b>3-Metilhexano</b>	31,1	43	41, 71, 57
<b>2,2,4-Trimetilpentano</b>	32,2	57	56,41, 43
<b>Metilciclohexano</b>	34,8	83	55, 41, 98
<b>2,3,4-Trimetilpentano</b>	36,7	43	71, 70, 41
<b>Tolueno</b>	37,1	91	92, 65, 39
<b>2-Metilheptano</b>	37,5	43	57, 42, 41
<b>3-Metilheptano</b>	38,1	43	57, 41, 85
<b>Octano</b>	39,7	43	41, 57, 82
<b>Etilbenceno</b>	43,3	91	103, 51, 65
<b>m/p- Xileno</b>	43,8	91	106, 105, 77
<b>o- Xileno</b>	45,2	91	106, 105, 77
<b>Nonano</b>	45,6	43	57, 41 85
<b>n-propilbenceno</b>	48,6	91	120, 92, 65
<b>m/p-etiltolueno</b>	49,0	105	120, 91, 77
<b>o-Etiltolueno</b>	50,1	105	120, 91, 77
<b>1,2,4-Trimetilbenceno</b>	50,9	105	120, 28, 77
<b>1,2,3-Trimetilbenceno</b>	52,6	105	120, 77, 119
<b>m-Dietilbenceno</b>	54,0	119	105, 134, 91
<b>p-Dietilbenceno</b>	54,3	119	105, 134, 91
<b>Undecano</b>	56,2	57	43, 71, 41
<b>Dodecano</b>	61,8	57	43, 71, 41

Para la estandarización del método se realizó una curva instrumental por compuesto (Anexo 4), haciendo inyecciones por triplicado del estándar de referencia para 9 niveles de calibración (2 pmoles, 3 pmoles, 9 pmoles, 16 pmoles, 31 pmoles, 63 pmoles 126 pmoles, 189 pmoles y 283 pmoles), todas fortificadas con 1 mL de estándar interno (bromoclorometano, 1,4-difluorobenceno-d5 y clorobenceno-d5). La mezcla de estándar de calibración y el estándar interno se inyectó directamente a un cartucho (acondicionado y colocado en la misma dirección en la que se muestrea) a través de un puerto de inyección improvisado con 3 vías más una septa utilizando el gas auxiliar (helio) con el que cuenta el cromatógrafo, y se dejó por 1 minuto a un flujo de 10 mL min<sup>-1</sup> [U.S. EPA-TO-17, 1999; Subramanian, 1995] para que los compuestos de la mezcla de estándares se sorbieran en el sorbente.

En el intervalo de calibración no se observó homocedasticidad en las varianzas, lo que sugirió el uso de una regresión lineal ponderada. Se calcularon las pendientes, ordenadas y las desviaciones de los modelos de regresión correspondientes a las curvas instrumentales.

La linealidad se evaluó mediante el coeficiente de determinación de  $r^2$  cuyos valores fueron superiores a 0.90 ( $p < 0.05$ , para todas las  $r$ ). Además, se realizó el análisis de varianza para todas

las regresiones lineales, mediante el cual se rechazó en todos los casos la hipótesis nula “el modelo no es lineal” con un 99% de confianza.

Se calcularon los límites de detección (LD) y de cuantificación (LC) de las curvas de calibración instrumentales. Los LD oscilaron entre 0.02 ng (2,3-Dimetilpentano) y 0.003 µg (Benceno) y los LC entre 0.001 µg (2,3-Dimetilpentano) y 0.012 µg (Benceno).

## **4.6 Integración de datos de medición**

### **4.6.1 Estadística general**

Los datos validados de las concentraciones de COV (Anexo 5) fueron analizados estadísticamente dependiendo del objetivo de la información a interpretar. Se aplicaron procedimientos básicos de estadística descriptiva como la media, la mediana, máximo y mínimo. En ocasiones se utilizan figuras descriptivas de ordenamiento de variables. Un aspecto muy importante que se debe mencionar es que, de acuerdo con los principios de estadística, cuando la mediana tiende a ser menor que la media, significa que la distribución de estos registros no tiende a ser normal, sino que la acumulación de los registros está sesgada hacia valores “bajos”. Esto es, dominan los registros de valores menores al promedio, lo cual es común en datos de monitoreo.

Las variables estadísticas fueron integradas en grupos de datos ordenados en varios formatos: promedios totales y/o sumas de promedios de cada especie para toda la campaña sin importar el periodo de muestreo, y promedios totales y/o sumas de promedios individuales por periodo del día para los tres niveles de muestreo: superficie, 50 m y 100 m sobre la superficie. Cabe señalar que se decidió establecer tres periodos de integración de datos debido al seguimiento del protocolo de permiso de ingreso al ININ, no fue posible realizar los lanzamientos del globo cautivo a una misma hora, además de que también se tenía que cumplir con una hora de salida previamente establecida por las autoridades de vigilancia de este Instituto, lo que dificultó realizar al menos tres lanzamientos por día. De esta forma, la integración de datos se realizó en tres periodos: todos los datos determinados antes de las 12 del día, todos los datos recabados entre las 12 y las 14 horas, y todos los datos de los muestreos posteriores a las 14 horas y las 16:00 horas, asumiendo que representaron respectivamente, (a) la fase de rompimiento de la capa de mezcla e inicio del mezclado vertical en los valles y el inicio de llegada de masas de aire; (b) la llegada de masas de aire parcialmente envejecidas con mezclas de COV en su fase inicial de procesamiento; y, (c) la llegada de masas de aire ya convertidas en proceso de envejecimiento formal con ozono previamente formado.

Esta información fue integrada en forma tabular y gráfica. Asimismo, y con objeto de obtener una caracterización preliminar del perfil vertical de los regímenes químicos y la evolución temporal de las masas de aire que pasaron por el sitio ININ en los días de muestreos, se realizó un análisis gráfico vertical-temporal en dos dimensiones de las variaciones de las concentraciones promedio totales, la edad fotoquímica y de otros parámetros importantes. Para esto, se aplicó un procedimiento de interpolación lineal sencilla entre los datos recabados en diferentes valores por nivel de altura a la mitad de cada periodo (10:00; 12:30; y 15:00 h),

asumiendo que en estas horas los respectivos promedios representarían razonablemente los valores esperados en la situación real.

#### 4.6.2 Perfiles verticales

La concentración de los COV reactivos varía con la altura, lo que resulta en variaciones en el potencial reactivo de los COV en la vertical. Los datos validados de las concentraciones de COV medidos en los diferentes niveles de altura son integrados en términos de su concentración individual como en grupal; y de su potencial de formación de ozono (OFP), y de formación de radicales orgánicos ( $L_{OH}$ ) de acuerdo con el nivel de altura de su muestreo ajustados en tres periodos del día para distinguir su evolución con respecto al tiempo y en la vertical.

Como previamente se discutió, el OFP es usado para evaluar la capacidad de formación de ozono de los COV y se obtiene a partir de los valores de la concentración de estos y el factor MIR correspondiente. La ecuación utilizada para estimar la producción de ozono esperada por cada COV es:

$$[O_3](ppbV) = \frac{[COV](ppbV) \times PM_{COV}(g/mol) \times MIR(gO_3/gCOV)}{PM_{O_3}(g/mol)} \quad (23)$$

Donde;  $[O_3]$  = la concentración estimada de ozono en ppb<sub>v</sub>;  $[COV]$  = la concentración medida de cada COV en ppb<sub>v</sub>;  $PM_{COV}$  = el peso molecular de cada COV analizado en g/mol;  $MIR$  = el valor  $MIR$  para cada COV analizado en  $O_3/gCOV$ ; y,  $PM_{O_3}$  = el peso molecular de ozono en g/mol [Garzón et al., 2015]. Los valores del  $MIR$  usados para el cálculo del OFP son obtenidos de los estudios previos realizados por Carter [Carter, 1994]. El OFP es utilizado en este trabajo para evaluar cuanto potencial de formación de ozono todavía contiene la parcela de aire a su paso por el ININ. La suma de cada OFP asociado a cada COV da por resultado el potencial de formación de ozono en la masa de aire para esa mezcla de COV.

La tasa de pérdida de OH ( $L_{OH}$ ), también denominada *potencial de formación de radicales orgánicos* o incluso, *reactividad OH-COV*, es utilizada para conocer con que potencial llegan los COV al ININ, tanto por periodo del día como por nivel de altura. La  $L_{OH}$  se usa a menudo para estimar la velocidad o tasa de producción del radical inicial de peroxilo ( $RO_2$ ) la cual es el paso de producción determinante en el proceso de formación de ozono en la atmosfera (Wu, 2020). Bajo el contexto de la presente investigación, un valor alto de  $L_{OH}$  implicará que el COV analizado en la masa de aire contendrá un potencial de producción de radicales  $RO_2$  todavía alto, aunque también podría indicar que el COV en esta masa fue recientemente emitido y que su potencial todavía es importante. La ecuación utilizada para estimar la tasa de producción de radicales en una masa de aire es:  $L_{OH} = \sum [COV]_i \times k_i^{OH}$ , donde:  $k_i^{OH}$  es la constante de velocidad de reacción del COV, "i", con el radical OH, y  $[COV]_i$  la concentración de cada COV. Las constantes de velocidad son obtenidas de Atkinson y Arey (2003).

Por otro lado, Para discriminar aún más la importancia de los diferentes COV en la vertical, se utiliza la relación de concentraciones [tolueno]/[benceno] (T/B, en ppb<sub>v</sub>/ppb<sub>v</sub>). Esta relación es utilizada principalmente para identificar la presencia de emisiones de los escapes de los automóviles en zonas con influencia urbana [Baldasano et al., 1998; Song et al., 2007]. Una relación de T/B cercanas a 2 es usualmente utilizada como un indicativo de tráfico en áreas urbanas [Song et al., 2007]. Cocientes más altos pueden reflejar emisiones muy recientes de fuentes industriales o particulares donde el tolueno es más importante. Así mismo, el cociente en parcelas de aire “envejecidas” debe ser muy bajo debido a que no hay ingreso de emisiones frescas de tolueno y a que gran parte de las concentraciones originales de este aromático ya se consumieron, dejando más benceno cuya remoción química es más lenta. Esta situación, se espera sea característica de parcelas de aire con origen en zonas rurales, o bien en parcelas de aire remanentes por arriba de la capa de mezcla.

También se ha sugerido que, debido a que el tolueno es más reactivo que el benceno, la relación T/B es un indicador de la distancia de las fuentes de emisión y la edad fotoquímica en las masas de aire [Monod et al., 2001]. Otra aplicación es utilizar el código T/B como indicador de intensidad en la actividad fotoquímica, esto es, la actividad debe ser más intensa durante los días de mayor contaminación.

En principio, el cociente T/B en una columna de aire limitada en su tope por la capa de mezcla, y que recoge emisiones frescas de emisiones vehiculares cerca de la superficie, debería ser más bajo, conforme al incremento con la altura en un tiempo de mezclado razonable. De esta forma, se propone que el perfil del cociente T/B (y de la reactividad de los COV) al mezclarse parcelas de aire urbanas “jóvenes” con parcelas de aire debe indicar el grado de evolución de los COV en el día y en la altura.

De igual modo, a fin de tener una idea de la edad fotoquímica de las parcelas de aire a las diferentes alturas conforme al periodo del día, se utiliza:

$$\Delta t = \frac{1}{[\text{OH}](k_{\text{tolueno}} - k_{\text{benceno}})} \times \left[ \ln \left( \frac{[\text{tolueno}]}{[\text{benceno}]} \right)_{t=0} - \ln \left( \frac{[\text{tolueno}]}{[\text{benceno}]} \right)_{t=1} \right] \quad (27)$$

Normalmente, el cociente [tolueno]/[benceno] en el tiempo “t = 0” se toma del muestreo de COV en túneles o de los inventarios de emisiones. Para el caso de este trabajo, se utiliza el valor de [tolueno]/[benceno] = 2.60, de acuerdo con los valores reportados por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) en un estudio de COV en túneles de la ZMCM [Palma-Jaimes, 2018]. Este mismo cociente al tiempo “t”, es obtenido de las mediciones realizadas en el ININ.

### 4.6.3 Trayectorias de parcelas de aire

Sun et. al (2018) han sugerido que el debilitamiento del mezclado vertical de emisiones “frescas” de COV lleva a observar concentraciones bajas de estos compuestos con la altura. No obstante, sugieren que el transporte horizontal de las columnas de aire también puede afectar la composición de COV observada, por lo que sugieren que, para aclarar esta posibilidad y permitir

la identificación de la posible región emisora de los COV, el análisis de retrotrayectorias de parcelas de aire (*backward trajectories*) a diferentes niveles constituye una herramienta muy útil complementaria. En este trabajo se utiliza el modelo HYbrid Single -Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT), para identificar tanto la posible zona de emisión como la posibilidad de influencia de masas de aire lejanas. Se propuso la obtención de retrotrayectorias para periodos de 12 con inicio en el sitio de muestreo para cada periodo de toma de muestra en todos los días de la campaña. Sun y colaboradores (2018) encuentran en el estudio que realizaron en el noreste de China, que, en días con contaminación local baja, las masas de aire fueron transportadas de grandes distancias en comparación con los días de alta contaminación, y que la distancia de acarreo de COV se incrementa con la altura. De esta forma, estos autores sugieren que los COV medidos en superficie reflejan la evolución de emisiones locales, mientras que los COV medidos en la altura representan las características de COV regionales bajo diferentes condiciones de contaminación.

La metodología por seguir en base a la agrupación por periodos en los perfiles verticales representa la propuesta del presente estudio, para interpretar la influencia del transporte de masas de aire y su potencial de acarreo tanto de ozono como de sus precursores orgánicos mayores a C<sub>5</sub> fuera de la Cuenca del Valle de México.

Adicionalmente al uso de trayectorias de retroceso para la interpretación de la condición de reactividad de las parcelas de aire, se realiza el análisis de trayectorias de avance (*forward trajectories*) para identificar el posible destino de las masas de aire hasta 12 horas posteriores a su paso por el ININ. De esta forma, se pretende aproximar la zona potencial de impacto final de estas masas de aire y el nivel de ozono esperado, el cuál es obtenido a partir de la interpolación espacial de estos niveles con datos registrados tanto por la red de monitoreo de la CDMX como la del Estado de México.

#### **4.7 Análisis de condiciones ambientales y de contaminación regional del aire**

Dado que la interpretación de los perfiles de COV y sus características de reactividad dependen de las condiciones ambientales presentes durante la campaña de monitoreo, se realiza un análisis de las condiciones meteorológicas incluyendo la calidad del aire en ese periodo en la región cubierta entre el Valle de México y el Valle de Toluca. Para este fin, se utilizan datos registrados por las redes de monitoreo atmosférico de la CDMX y del Estado de México, y de la estación meteorológica del ININ de la Red de Meteorología y Radiación Solar (REDMET) del Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT). Las variables que analizar incluyen dirección e intensidad de viento, temperatura ambiente y humedad relativa. Otras descripciones a escala sinóptica como las características de sistemas de alta y baja presión son obtenidas de la NOAA y otros organismos. Para la caracterización de las condiciones de calidad del aire se utilizan registros horarios de ozono, monóxido de carbono, y PM<sub>2.5</sub>. No se incluyen mediciones de NO<sub>x</sub> por no realizarse en el ININ.

## 5 Resultados y Discusión

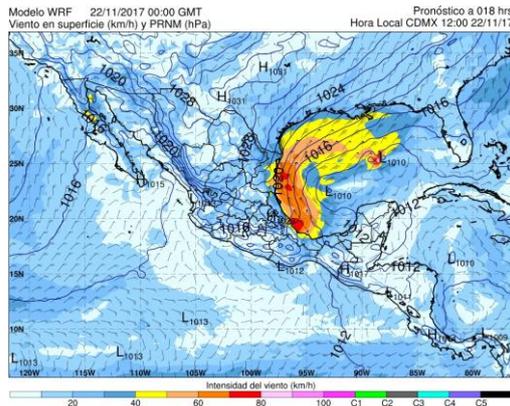
### 5.1 Análisis de condiciones ambientales y de contaminación regional del aire

Durante el periodo de la campaña de muestreo las condiciones prevalentes fueron cielos despejados y vientos típicos de esa temporada del año. A escala sinóptica, se tuvo la influencia de un sistema de alta presión hacia el norte-centro del país (Figura 14). Esta condición implicó que las condiciones de contaminación en el centro de México pudieran estar favorecidas. Las corrientes de flujo a nivel superficie en la región centro donde se localiza la Sierra de las Cruces fue en general en dirección noroeste-norte hacia el suroeste-sur, además de que no hubo eventos de lluvia como se muestra en la Figura 15.

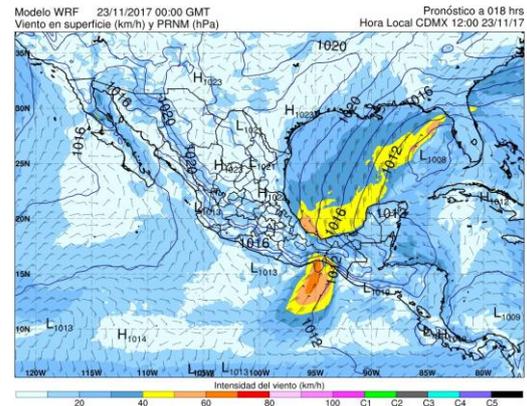
El perfil de temperatura registrado por los radiosondeos matutinos en esos mismos días en la CDMX se observan en la Figura 16. Tal como lo muestran los perfiles, todos los días se tuvo presencia de inversiones en la altura por arriba de la cresta de la Sierra de las Cruces, además de que en algunos de los días se registraran inversiones de superficie, que muy temprano aislaron las parte altas de la Sierra de las Cruces de las zonas urbanas para descomponerse rápidamente con el calentamiento solar y llevaron al mezclado intenso de las emisiones dentro de la capa de mezcla. La influencia y permanencia de los sistemas de alta presión dificultaron el venteo vertical, además de que favorecieron la circulación de vientos en altura en el sentido de las manecillas del reloj a gran escala (convergencia).

A nivel de superficie los registros de dirección e intensidad del viento, así como de temperatura y humedad muestran que se mantuvieron las condiciones típicas en el ININ (Figura 17), esto es, influencia de vientos de altura del sector N-NE por el día, cuya intensidad se incrementa sensiblemente a media mañana conforme la capa de mezcla alcanza a las partes altas de la Sierra de las Cruces para alcanzar un máximo en torno al mediodía y decaer paulatinamente, y la influencia de vientos catabáticos del SE (escurrimientos de elevaciones de la Sierra de las Cruces) durante la noche, además de muy bajas temperaturas y alta humedad en el periodo nocturno para seguir el patrón normal de aumento en la temperatura y decremento de la humedad en el día, hasta el periodo en que se reconforma la capa de inversión sobre los valles en que la temperatura cae y la humedad se incrementa nuevamente. En una primera apreciación, se detecta que durante el día ocurrió un transporte continuo de contaminantes del sector N y NE de la zona urbana hacia el ININ, al menos en la capa cercana a la superficie.

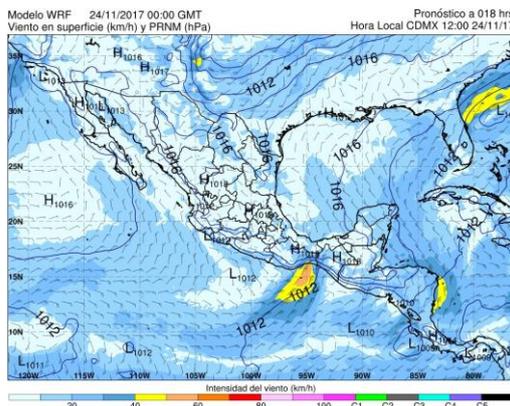
La Figura 18 presenta los patrones de los promedios horarios de los contaminantes O<sub>3</sub>, CO y PM<sub>2.5</sub> registrados también en la estación ININ de la RAMA. En los tres casos la tendencia de los promedios es común, niveles con tendencia suave a disminuir durante la noche y hasta antes de las 9 de la mañana reflejando el aislamiento del ININ de las emisiones nocturnas en los valles. A las 10 de la mañana ocurre un cambio. Mientras que el ozono muestra un incremento, el CO y las PM<sub>2.5</sub> indican un decremento.



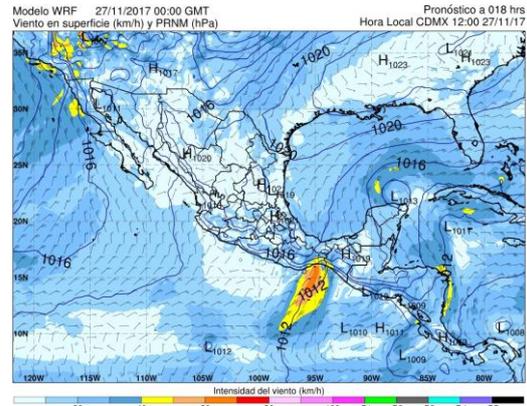
22-nov-2017



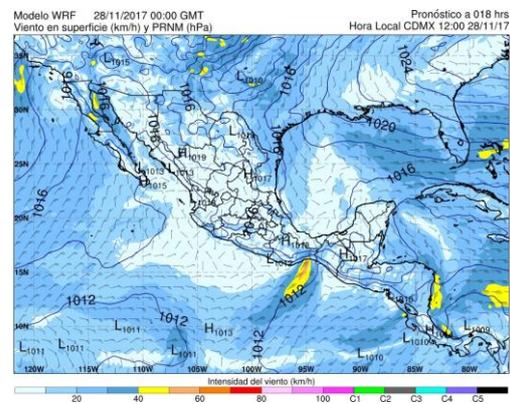
23-nov-2017



24-nov-2017

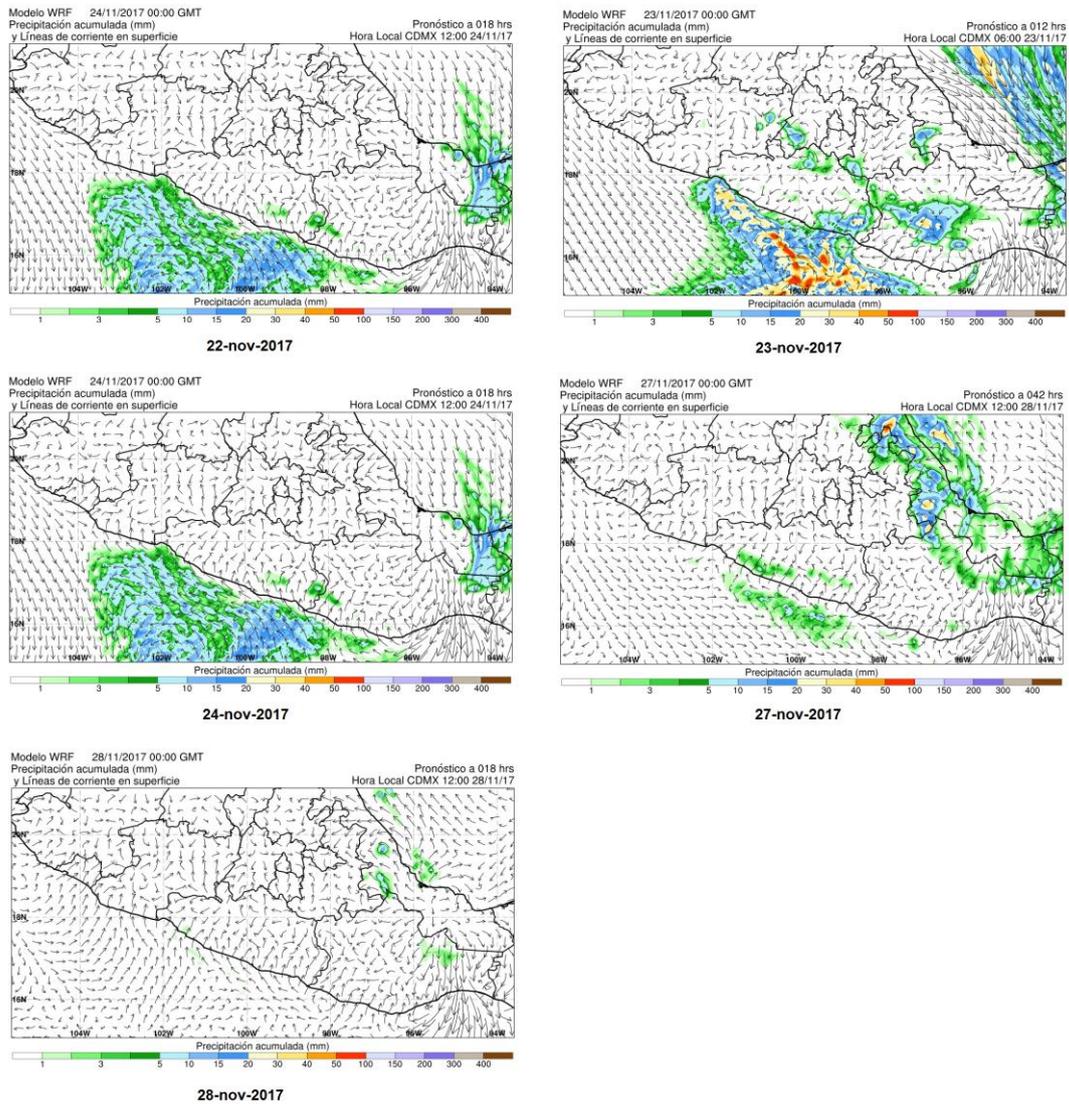


27-nov-2017

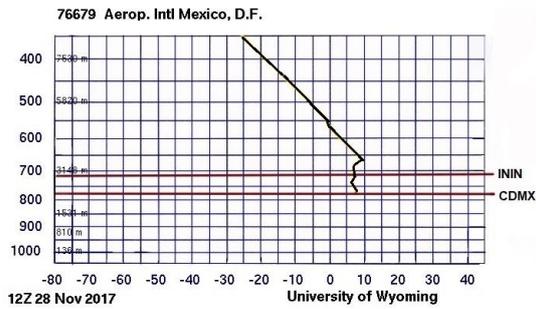
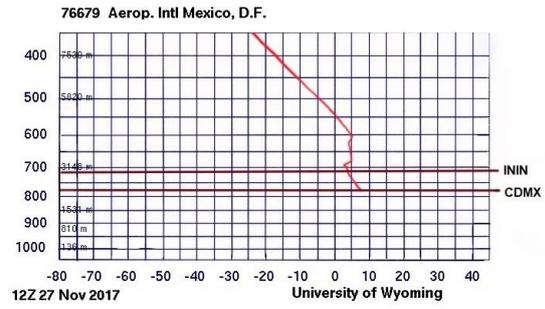
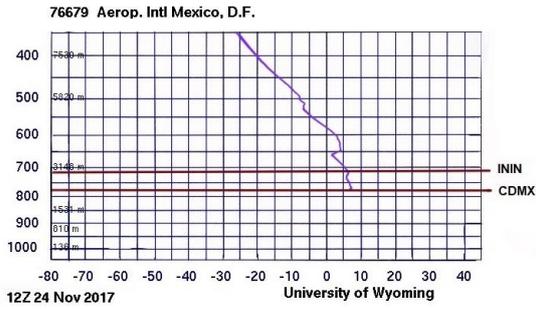
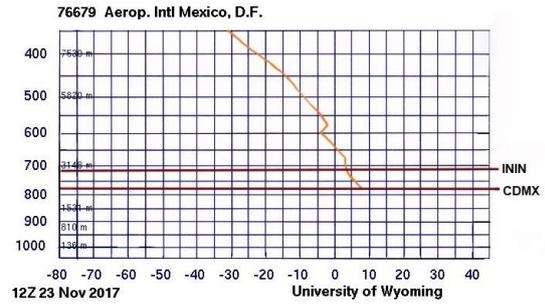
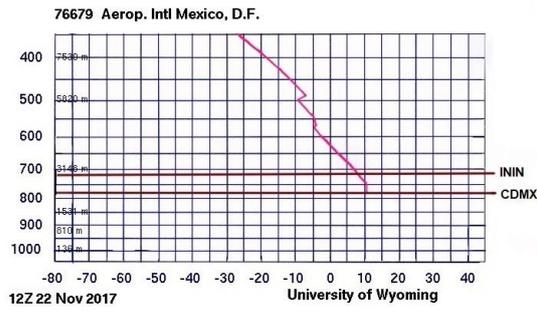


28-nov-2017

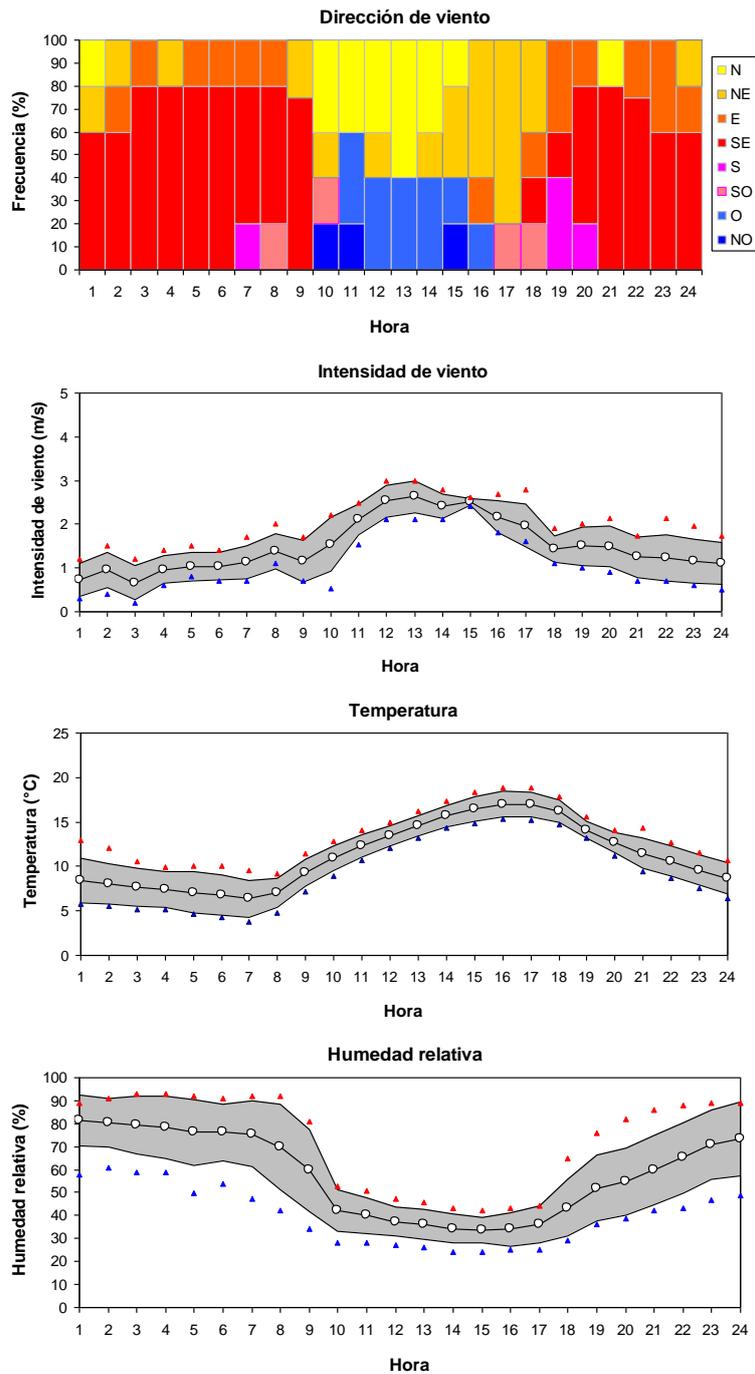
**Figura 14.** Mapas del pronóstico de viento a nivel superficie y de curvas de presión reducida al nivel del mar sobre México con el modelo WRF para los días 22, 23, 24, 27 y 28 de noviembre de 2017 a las 12:00 h (hora del centro). Mapas adaptados de la página de los Grupos Interacción Océano Atmósfera/Fisicoquímica de la Atmósfera del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM [<http://grupo-iao.atmosfera.unam.mx/pronosticos/index.php/>].



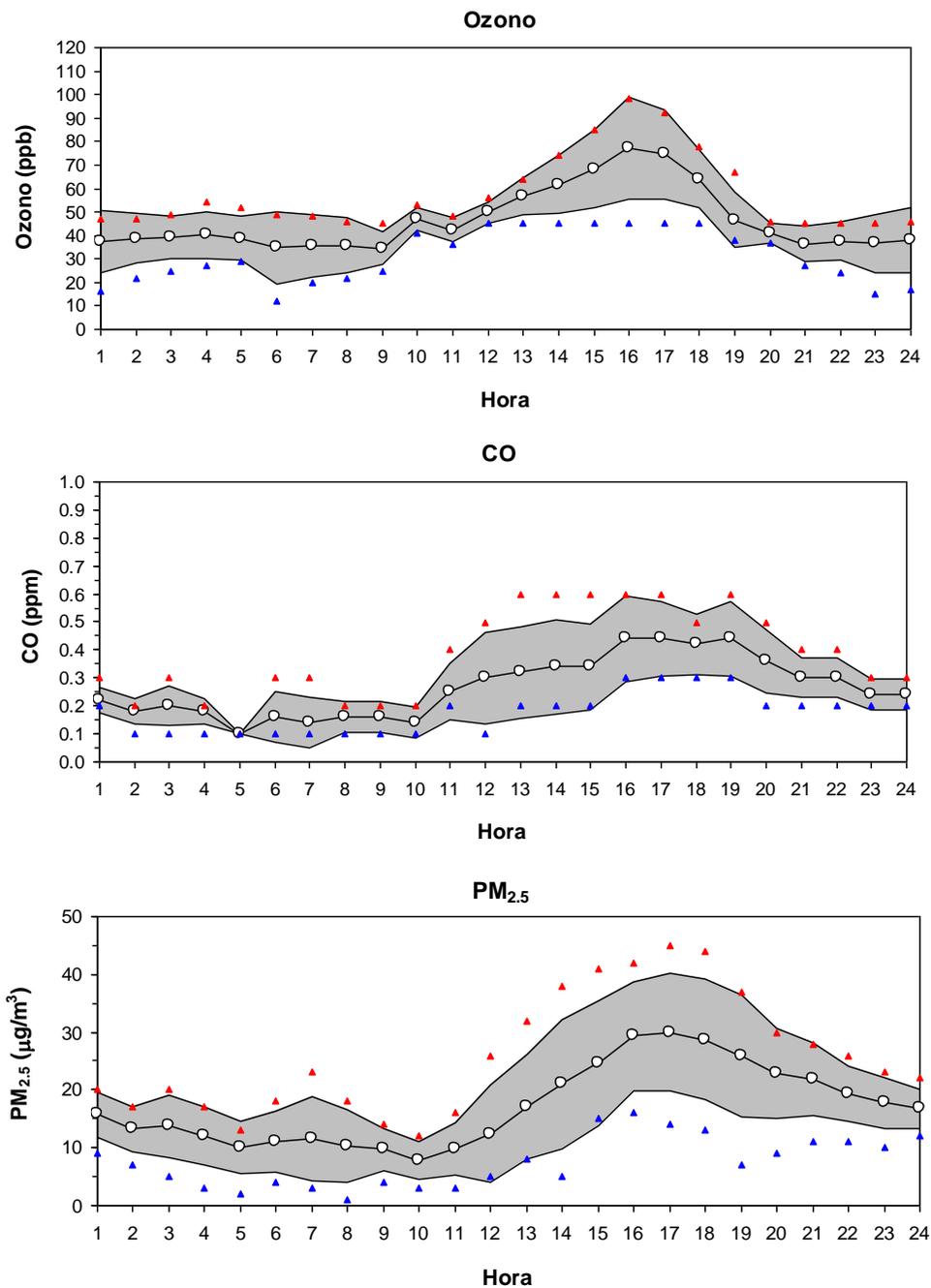
**Figura 15.** Mapas del pronóstico de corrientes de flujo a nivel superficie e intensidad de precipitación pluvial sobre el centro de México con el modelo WRF para los días 22, 23, 24, 27 y 28 de noviembre de 2017 a las 12:00 h (hora del centro). Mapas adaptados de la página de los Grupos Interacción Océano Atmósfera/Fisicoquímica de la Atmósfera del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático de la UNAM [<http://grupo-ioa.atmosfera.unam.mx/pronosticos/index.php/>].



**Figura 16.** Perfiles de temperatura del radiosondeo realizado los días 22, 23, 24, 27 y 28 de noviembre de 2017 a las 06:00 h (hora del centro) por el Servicio Meteorológico Nacional. Las gráficas muestran los niveles de altitud media de la zona urbana de la CDMX y del ININ el eje de las abscisas muestra la temperatura (°C) y el eje de las ordenadas la presión (hPa). Gráficas adaptadas del sitio web Atmospheric Soundings del Department of Atmospheric Science, University of Wyoming. [<http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>].



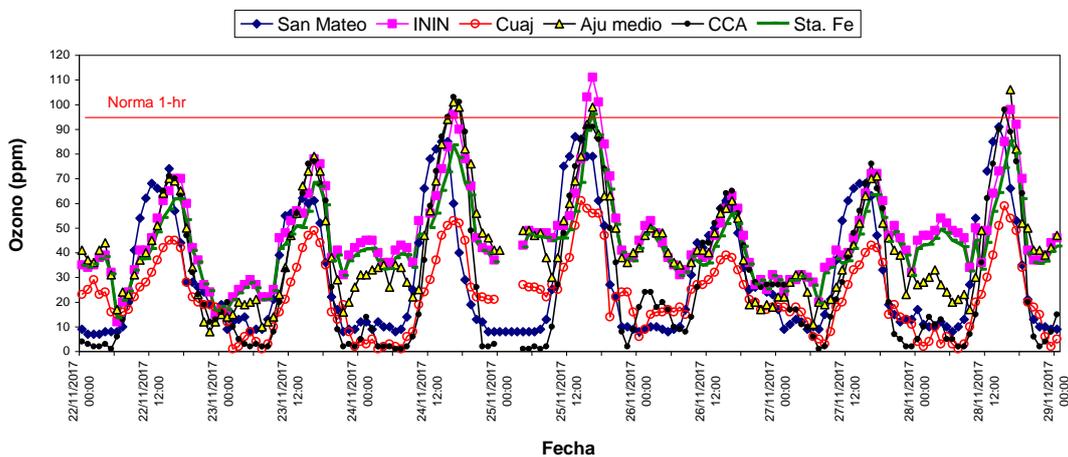
**Figura 17.** Patrón de los promedios horarios de la frecuencia de dirección viento, intensidad de viento, temperatura ambiente y humedad relativa registrados en la estación de monitoreo ININ de la REDMET del SIMAT para los días 22, 23, 24, 27 y 28 de noviembre de 2017. Para la intensidad de viento, temperatura y humedad relativa, se incluyen la banda de desviación estándar. Los máximos y los mínimos están señalados con triángulos rojos y azules, respectivamente. [<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aqBhnmQ=%27>].



**Figura 18.** Patrón de los promedios horarios de ozono, monóxido de carbono y PM<sub>2.5</sub> registrados en la estación de monitoreo ININ de la REDMET del SIMAT para los días 22, 23, 24, 27 y 28 de noviembre de 2017. En los tres casos se incluyen la banda de desviación estándar. Los máximos y los mínimos están señalados con triángulos rojos y azules, respectivamente. [<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aqBhnmQ=%27>].

Sin embargo, para la siguiente hora las concentraciones promedio de CO y de PM<sub>2.5</sub> se incrementaron, pero la del O<sub>3</sub> disminuyó. Esto pudo deberse al efecto del crecimiento de la capa de mezcla sobre el valle y la consecuente llegada de masas de aire de la zona urbana conteniendo concentraciones “frescas” de CO y PM<sub>2.5</sub>. Este efecto coincide con el incremento en la intensidad del viento y la temperatura, y el decremento en la humedad relativa. Antes de esta hora, el ozono pudo haber sido de origen “local”, pero al mezclarse súbitamente con parcelas de aire con NO, se produjo una titulación del ozono llevando a ese abatimiento. A las 11 de la mañana, el mezclado ya es más uniforme y paulatino y las parcelas de aire con contaminantes ya generados o en proceso de formación fotoquímica de la zona urbana en el valle, se suman a los locales llevando a un incremento paulatino sostenido en los tres: CO, PM<sub>2.5</sub> y O<sub>3</sub>. Prácticamente todos alcanzan el promedio máximo entre las 16 y las 17 horas que corresponde al periodo de máxima frecuencia de vientos del NE. Para las 18 horas inicia el decaimiento en las concentraciones de ozono y de PM<sub>2.5</sub> que coincide con la ocurrencia de un cambio en la dirección de proveniencia del viento hacia el SE-S. El CO no disminuye, sino que se sostiene, posiblemente reflejando la influencia de emisiones vehiculares cercanas. Es posible que las PM<sub>2.5</sub> hayan sido aerosoles de origen secundario.

Para evaluar el estado de la calidad del aire durante el periodo de la campaña y de los perfiles de ozono en el lado poniente de la ZMCM y del lado oriente de la ZMT, tomando como referencia el entorno a la Sierra de las Cruces, se realizó un análisis de la serie de tiempo de las concentraciones de este oxidante para los sitios con mediciones: ININ, Cuajimalpa, Santa Fe, Ajusco Medio, CCA (Centro de Ciencias de la Atmósfera) y San Mateo Atenco. Las cinco primeras correspondientes a la RAMA y la última de la Red de Monitoreo del Valle de Toluca. La Figura 19 muestra las respectivas series de tiempo.



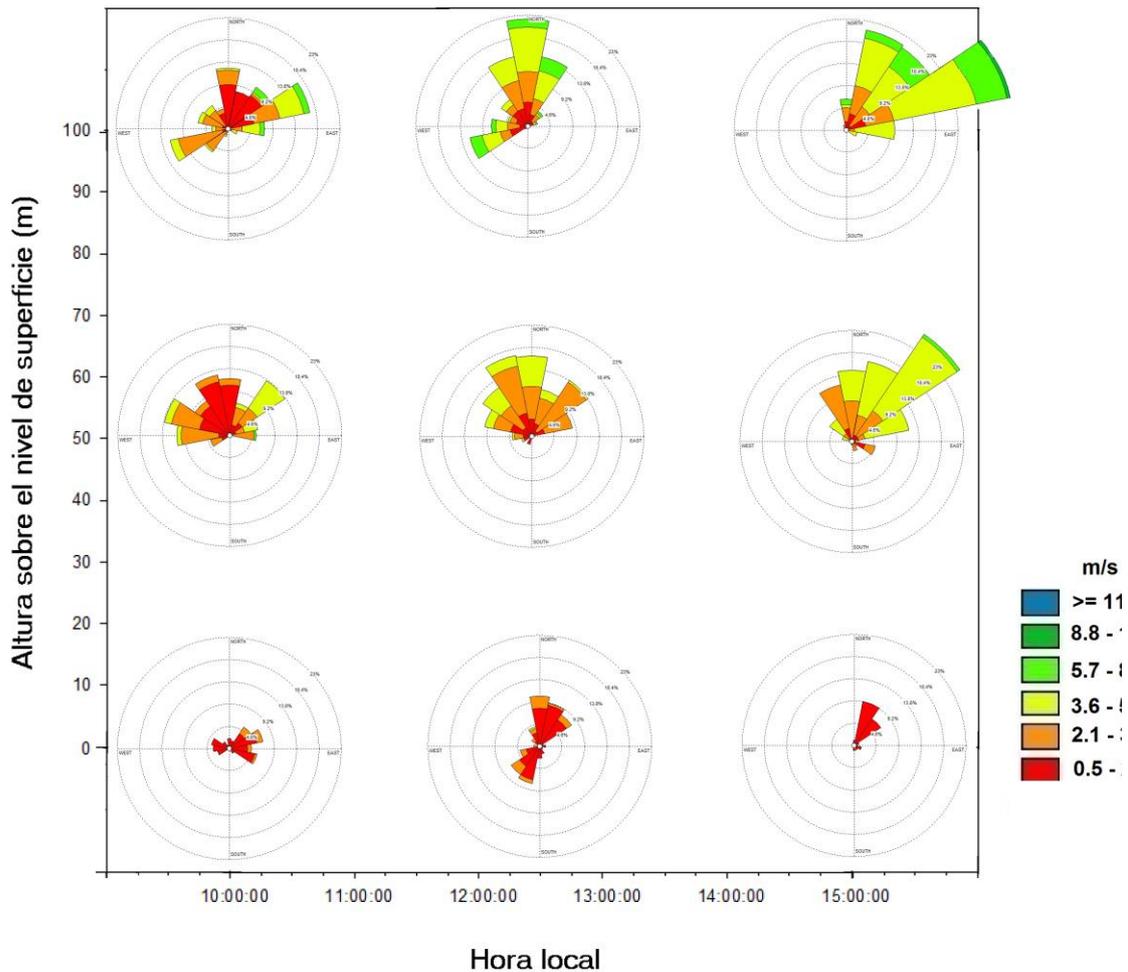
**Figura 19.** Series de tiempo de las concentraciones promedio de ozono registrados en las estaciones ININ, Cuajimalpa, Santa Fe, Ajusco Medio, CCA y San Mateo Atenco para el periodo del 22 al 28 de noviembre de 2017. La gráfica incluye el valor límite de la norma de calidad del aire para O<sub>3</sub> para promedios horarios. Fuentes de datos: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aqBhnmQ=%27> <https://sinaica.inecc.gob.mx/data.php?tipo=V>.

La Figura 19 muestra que para los días en que realizaron muestreos (22, 23, 24, 27 y 28 de noviembre), se rebasó la respectiva NOM (Norma Oficial Mexicana en salud ambiental para el ozono NOM-020-SSA1-2014) los días 24 y 28 en varias de las estaciones. Destaca que no siempre el ININ registró el valor máximo y que las series de tiempo para el Ajusco Medio, Santa Fe y el ININ tuvieron cierta similitud, tanto en el día y en especial en la noche, cuando no se observa el abatimiento típico en ozono debido a la reacción de titulación por NO de emisiones nocturnas urbanas ( $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$ ). Las dos primeras se ubican en la ladera oriente de la Sierra de las Cruces, Ajusco Medio al sur de la CDMX a 2953 msnm y Santa Fe, al poniente a 2599 msnm. Esto indica que por arriba de la cota de los 2500 msnm ocurre un aislamiento nocturno de los niveles de los contaminantes presentes. Curiosamente, la estación Cuajimalpa se localiza a un nivel de 2700 msnm, y sin embargo no sigue esa misma tendencia. Esto puede ser el resultado de que el sitio se ubica dentro de un área fuertemente urbanizada y cercana a vías de tráfico vehicular pesado, situación que no presentan las otras tres estaciones.

Otra observación importante es que, incluyendo Cuajimalpa, todas las demás presentaron la misma tendencia de elevación o decremento en los niveles diurnos de ozono independientemente de su localización con respecto a la Sierra de las Cruces. Esto indica que la formación de ozono y su distribución espacial sigue el mismo comportamiento regional con algunas pequeñas diferencias en la hora y nivel de la ocurrencia de su máximo, incluso para las estaciones del lado poniente de la cresta de la Sierra de las Cruces, el ININ y San Mateo Atenco. Ésta última se localiza a una altitud de 2576 msnm, pero sobre el piso del valle de Toluca, sin embargo, no sigue el perfil de las estaciones a ese nivel del lado del Valle de México. Esto lleva a especular que la influencia a gran escala del sistema de alta presión sobre la capa de mezcla regional, la radiación solar recibida y los movimientos atmosféricos dentro de esta capa influyeron en forma similar en la formación de ozono en la región de estudio, sin que esto implique que las fuentes de sus precursores fueron comunes.

## 5.2 Perfil meteorológico básico local

Con el fin de tener un panorama del perfil meteorológico de los vientos y la temperatura presentes durante la campaña de muestreo, se integraron las mediciones de estas variables en función a los tres niveles y los periodos de muestreo en el sitio de elevación del globo cautivo. Dado que los muestreos no pudieron ser realizados a la misma hora en todos los días, y que sólo en uno de ellos fue posible realizar tres, los datos se integraron en rosas de viento con el criterio antes mencionado de integración de los periodos: pre-12 h, 12 a 14 h, y post-14 h, utilizando todos los registros obtenidos en la campaña. Asimismo, debido a que el anemómetro del globo cautivo fue colgado en la base del globo, para obtener los registros de viento y temperatura en los niveles superficie y 50 m, se procesaron los datos que cada minuto registraba el sistema meteorológico durante aproximadamente 5 minutos antes del lanzamiento y al regreso a superficie del globo en el primer caso, y en un tiempo similar cuando el globo alcanzaba los 50 m al lanzamiento y al regreso de éste a la superficie. Los datos para el nivel de 100 m correspondieron al periodo formal del muestreo simultáneo que abarcó entre 50 y 60 minutos. La Figura 20 presenta la integración de las rosas de viento así determinadas.



**Figura 20.** Rosas de viento durante los periodos de muestreo de COV: pre-12 horas, 12 a 14 horas y post-14 horas para los niveles superficie (~3 m), 50 m y 100 m en los días 22, 23, 24, 27 y 28 de noviembre de 2017 en el sitio ININ.

Como la figura lo muestra, a nivel superficie dominaron vientos por abajo de 2.1 m/s con una alta frecuencia de calmas. Antes de las 12 horas dominaron vientos del arco NE-ESE-E-ESE provenientes del valle de México sobre los vientos del arco OSO-O-ONO del valle de Toluca. En torno al mediodía se aprecian frecuencias con vientos entre 2.1 y 3 m/s, aunque siguen dominando los vientos ligeros. La dominancia es de vientos del arco N-NNE-NE del norte del Valle de México sobre vientos del arco SSO-SO-OSO del suroeste del Valle de Toluca. Para el periodo posterior a las 14 horas, en superficie los vientos dominantes son del NNE-NE, sin presencia de vientos del Valle de Toluca, aunque las calmas tuvieron un alto porcentaje. Es claro que el efecto del dosel de los bosques del entorno tuvo una influencia fuerte en la circulación de los vientos.

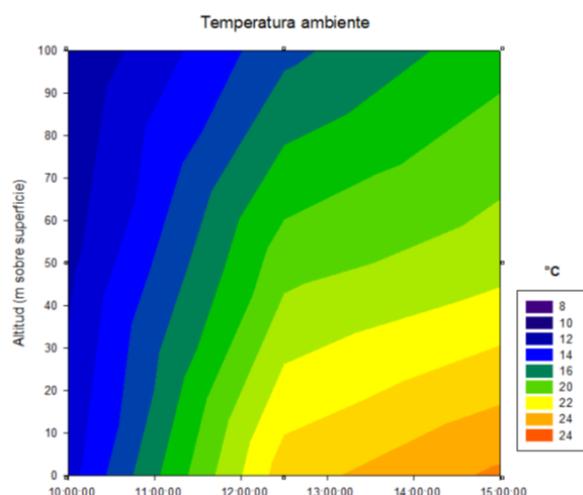
Para el nivel de 50 m, el efecto de bloqueo del dosel es claramente menor y la intensidad de los vientos es creciente conforme el día avanza. En el periodo matutino, es notable la dominancia de los vientos provenientes del cuadrante O-ONO-NO-NNO del Valle de Toluca con vientos ligeros sobre los del arco N-NNE-NE del Valle de México, aunque destaca la mayor fuerza del

viento del NE. Para el periodo en torno al mediodía la dominancia de los vientos es del arco NO-NNO-N, con vientos entre 2.1 y 5.7 m/s. El viento proveniente del NE del Valle de México tiene una frecuencia de 13% de tipo ligero. No obstante, la rosa de vientos para las mediciones después de las 14 horas ya es claramente dominantes del arco N-ENE-NE-E del Valle de México con intensidades mayoritariamente entre 3.6 y 5.7 m/s con incluso registros por arriba de los 5.7 m/s.

Para el nivel de 100 m es claro que el efecto del dosel prácticamente se pierde independientemente del periodo de muestreo. Antes de media mañana la dominancia de la proveniencia de los vientos se reparte en tres sectores: OSO (Valle de Toluca), N (Estado de México) y del NE (Valle de México) con mayor frecuencia de vientos: ligeros, leves y moderados respectivamente. Para el mediodía los vientos dominantes son del arco NNO-N-NNE con vientos entre 2.1 y hasta 8.8 m/s, con la mayor frecuencia del N con cerca del 20%, aunque sigue prevaleciendo la componente del OSO con vientos similares en intensidad a los mencionados anteriormente. Sin embargo, en el periodo posterior a las 14 horas, sólo se aprecian vientos del cuadrante N-NE-E con la mayor frecuencia del NE con casi 35%, presentando el cuadrante una frecuencia relativamente importante de vientos entre 5.7 y 8.8 m/s, y contribuciones apreciables de vientos por arriba de los 8.8 m/s del NE.

La información de este análisis indica que, si bien hay dominancia de los vientos del N y NE en los tres periodos, hay importantes diferencias en los tres niveles que conforme avanza el día se van definiendo hacia un sector en particular. Lo anterior puede ser indicativo de que los contaminantes acarreados en las parcelas de aire en los diferentes niveles representan aparentemente diferentes zonas de emisión de precursores de ozono por la mañana, para que al mediodía se defina con más certeza su proveniencia y ya a media-tarde quede bien definido el sector origen de los COV acarreados con los máximos de ozono.

Por otro lado, el perfil de la temperatura respecto al tiempo también muestra el efecto del calentamiento solar de la superficie y sus efectos respecto a la vertical. La Figura 21 muestra este perfil donde se aprecia que todo el tiempo el gradiente de temperatura con la altura garantizó el mezclado vertical, siendo este más intenso conforme el día avanzó.



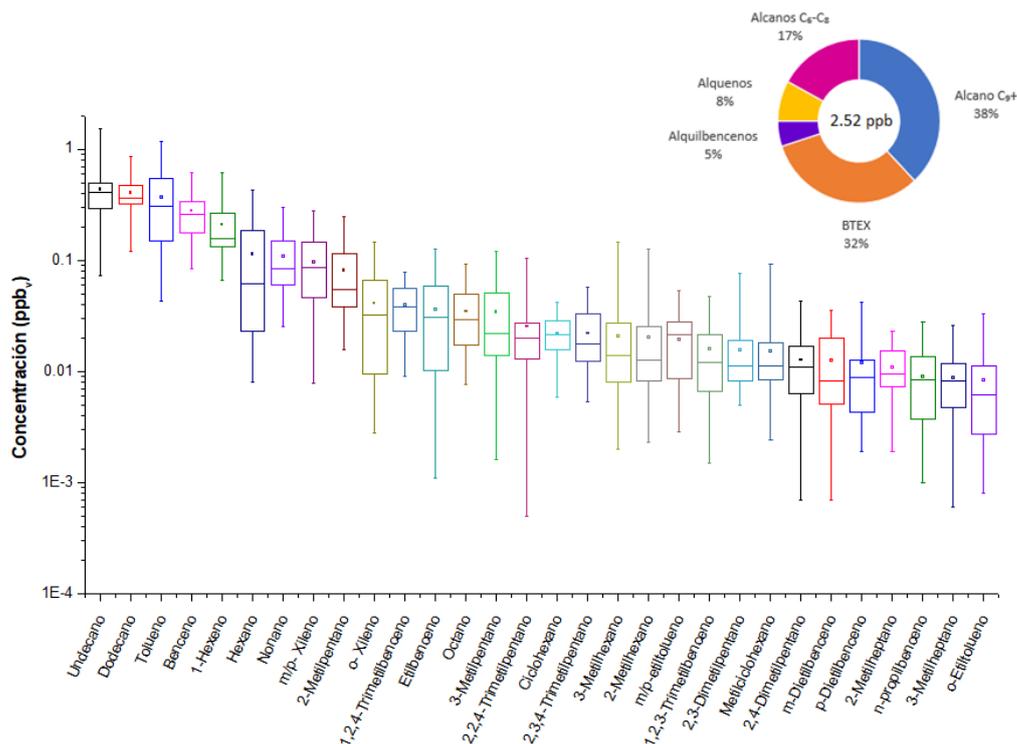
**Figura 21.** Perfil vertical y temporal de la temperatura ambiente promedio durante la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos realizados en los niveles de superficie, 50 m y 100 m para los tres periodos de muestreo: pre-12 h, 12 a 14 h y post-14 h.

### 5.3 Estadística Descriptiva para las mediciones de las concentraciones de COV C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>.

Para mayores detalles sobre los valores individuales medidos en esta campaña se presentan en el Anexo 6.

#### 5.3.1 Análisis general

La distribución del promedio de las concentraciones de las 30 especies de COV determinadas (de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>), así como el porcentaje de contribución de cada especie para todas las mediciones en la campaña sin importar el nivel de altura del muestreo ni el periodo del día se muestra en la Figura 22.



**Figura 22.** Distribución de las concentraciones promedio de 30 especies de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) con su porcentaje de abundancia de estas especies agrupadas por familias del total de las mediciones durante la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para todos los periodos y nivel de altura de muestreo. El valor en el centro de la gráfica de porcentajes representa la suma de los promedios individuales. Notar que la escala de las concentraciones es logarítmica.

La Figura 22 indica que hay una abundancia muy clara de sólo algunas especies. Destaca que el undecano fue el más abundante, seguido por: dodecano, tolueno, benceno, 1-hexano y el hexano, en ese orden. Tan sólo los primeros 12 COV constituyen poco más del 87% del total de las 30 especies medidas, e incluyen a las 5 especies BTEX, 3 alcanos C<sub>9</sub>+, 2 alcanos C<sub>6</sub> – C<sub>8</sub>, 1 alquilbenceno y 1 alqueno.

La suma total de los promedios de individuales fue de 2.52 ppb<sub>v</sub>, mientras que si se obtiene el promedio global éste fue 0.084 ppb<sub>v</sub> y la mediana 0.023 ppb<sub>v</sub>. Sin embargo, no es posible comparar estas concentraciones con las respectivas sumas de las mismas especies recientemente documentados en el valle de la ZMCM por el INECC debido a que el undecano y el dodecano no son reportados regularmente dado que los niveles son muy bajos, aún a pesar de ser especies trazadoras muy importantes de emisiones de COV de motores a Diésel. La Tabla 13 presenta el comparativo el promedio de las concentraciones de las 15 especies más abundantes medidas en el ININ comparadas con las concentraciones promedio reportadas por el INECC para estos mismos compuestos muestreados en tres sitios representativos de la ZMCM [Magaña et al., 2015]. El listado del INECC incluye otras especies de alcanos y alquenos como propano, butano, etanol, acetona, etileno, pentano y otros ligeros dentro de los 10 primeros, y que son especies que no se midieron en el ININ. Es importante mencionar que debido a que las mediciones del INECC no se realizaron ni en la misma temporada del año, ni en la misma zona (Sierra de las Cruces) puede haber diferencias importantes, sin embargo, considerando que no

existe ningún reporte o publicación con mediciones al nivel del ININ, se asume en forma preliminar que con fines de comparación en las magnitudes esta comparación podría ser indicadora de los posibles cambios esperados con respecto a la zona urbana. Esta suposición aplica para otras comparaciones presentadas más adelante en el texto.

**Tabla 13.** Listado de los promedios de los 15 compuestos más abundantes de las mediciones de COV en el ININ para todos los periodos y niveles de altura de muestreo durante la campaña de noviembre de 2017 y su comparación con las concentraciones promedio reportadas por INECC en tres sitios representativos de la ZMCM para el periodo marzo-abril de 2012. Las concentraciones están reportadas en ppbv. El número entre paréntesis para ININ es la desviación estándar, mientras que para Merced representa la posición de abundancia del COV para este sitio.

Especie	ININ	Merced <sup>1</sup>	San Agustín <sup>1</sup>	Pedregal <sup>1</sup>
Undecano	0.430 ( $\pm$ 0.260)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
Dodecano	0.407 ( $\pm$ 0.165)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
Tolueno	0.367 ( $\pm$ 0.259)	9.48 ( <b>4</b> )	6.58	4.37
Benceno	0.278 ( $\pm$ 0.118)	1.54 ( <b>23</b> )	1.46	0.97
1-Hexeno	0.209 ( $\pm$ 0.129)	0.16 ( <b>70</b> )	0.16	0.16
Hexano	0.113 ( $\pm$ 0.116)	5.35 ( <b>7</b> )	2.61	2.45
Nonano	0.109 ( $\pm$ 0.075)	1.12 ( <b>34</b> )	0.95	0.77
m/p- Xileno	0.096 ( $\pm$ 0.063)	0.67 ( <b>39</b> )	0.51	0.36
2-Metilpentano	0.082 ( $\pm$ 0.059)	0.53 ( <b>45</b> )	0.68	0.49
o- Xileno	0.041 ( $\pm$ 0.036)	2.53 ( <b>14</b> )	0.82	0.65
1,2,4-Trimetilbenceno	0.039 ( $\pm$ 0.018)	0.79 ( <b>13</b> )	0.76	0.76
Etilbenceno	0.036 ( $\pm$ 0.029)	1.14 ( <b>33</b> )	0.74	0.54
Octano	0.035 ( $\pm$ 0.022)	0.16 ( <b>74</b> )	0.17	0.22
3-Metilpentano	0.034 ( $\pm$ 0.029)	0.53 ( <b>46</b> )	0.68	0.49
2,2,4-Trimetilpentano	0.025 ( $\pm$ 0.022)	0.91 ( <b>35</b> )	1.41	1.19

<sup>1</sup> Fuente: Magaña Reyes M, Hernández Flores AL, González Vargas S, Cárdenas González B. (2015) Evaluación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Zona Metropolitana del Valle de México. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). México. 77 pp.

\* No reportado

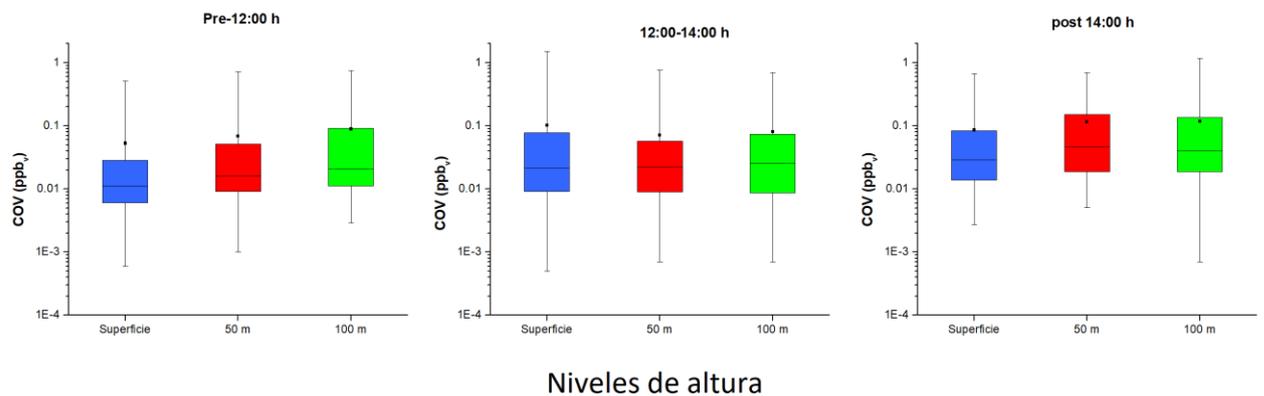
Así como lo muestra la Tabla 13, hay una relativa baja coincidencia entre la posición de abundancia de los COV medidos en el ININ con los reportados para la zona urbana a una altitud de unos 900 metros más abajo que el nivel del ININ. Salvo el undecano, dodecano y 1-hexeno que no son reportados por INECC, sólo hay parecido en posición para tolueno, hexano, o-xileno y 1,2,4-trimetilbenceno, mientras que para el resto la posición es muy diferente y variada. Sin embargo, claramente se aprecia que el orden de magnitud de los valores para ININ es de 10 a más veces menor que el reportado en la zona urbana. Incluso para tolueno, una especie altamente reactiva, que además es de los más abundantes en Merced, su promedio en el ININ es de 25 veces menor. Por otro lado, el benceno que en el ININ es el cuarto más abundante, su concentración es del orden de 6 veces menor que en Merced.

Zavala et al (2020) reportan que en 2016 en el sitio Merced ubicado en el centro de la CDMX, el nivel promedio en 24 horas de mediciones de benceno fue de aproximadamente 0.51 ppbv, mientras que de tolueno fue de  $\sim$  5 ppbv y de o-xileno de  $\sim$  0.75 ppbv. Estos valores contrastan con los promedios obtenidos en el ININ para las mismas especies de: 0.27 ppbv, 0.36 ppbv y 0.04 ppbv, respectivamente. Asumiendo que pueden ser comparables a pesar de las diferencias en el tiempo y hora de muestreo, para el ININ hay una reducción de aproximadamente 48% para benceno, 93% para tolueno y 94% para o-xileno con respecto a los promedios en Merced. Esta

situación podría explicarse en forma preliminar, como el resultado de los procesos de dilución y transformación química paulatina de estas especies durante la expansión de la capa de mezclado y transporte advectivo hacia las laderas y partes altas de la Sierra de las Cruces. El benceno, tolueno y o-xileno son emitidos principalmente por emisiones vehiculares de motores a gasolina.

Respecto a las especies undecano y dodecano que son las más abundantes en el ININ, resulta interesante que otro estudio del INECC (2018) sobre la composición de COV en túneles en la CDMX indica que los promedios del grupo C9+ son en algunos casos cercanos a los medidos en el ININ. Por ejemplo, el intervalo de nonano reportado por el INNEC es entre 1.14 y 1.40 ppb<sub>v</sub>; el decano va de 0.92 a 1.60 ppb<sub>v</sub>; y undecano entre 0.59 y 1.85 ppb<sub>v</sub>. Si bien no se tienen datos para dodecano en el estudio de túneles, al considerar el promedio y la desviación estándar para el undecano en el ININ resulta un intervalo entre 0.17 y 0.69 ppb<sub>v</sub> que en su límite superior supera el límite inferior reportado para túneles en la CDMX. Esto implica que en el ININ hay una relativa fuerte influencia de emisiones de motores a Diésel, ya sea de emisiones cercanas o incluso en las parcelas de aire que pasan por este sitio.

La variación en el promedio y sus desviaciones estándar, así como las respectivas medianas de las concentraciones totales de los COV medidos conforme al cambio en la altura y los periodos de muestreo, se presenta en la Figura 23. En esta última figura, se observa que tanto el promedio de las concentraciones como las respectivas medianas presentan diferente magnitud, siendo mucho más grande la media que la mediana, indicando que la distribución de las concentraciones estuvo fuertemente sesgada a concentraciones bajas. No obstante, los valores de los dos estadísticos tienden en general a incrementarse con la altura.



**Figura 23.** Variación de promedios, medianas, máximos y mínimos de las concentraciones del total de los COV a los niveles: superficie (azul), 50 m (rojo) y 100 m (verde) para los diferentes periodos de muestreo de la campaña de monitoreo de noviembre de 2017.

La Figura 23 muestra que la magnitud de las respectivas desviaciones estandar respecto a los promedios fue amplia, destacando que para los niveles de 50 m y 100 m en el periodo de 12:00 a 14:00 horas y para el nivel de 100 m después de las 14:00 horas llegaron a ser incluso mayores que la respectiva media, lo que indica una fuerte variación en las concentraciones.

Para los muestreos realizados entre las 9:00 y las 12:00 horas, la tendencia es que los valores de mayor magnitud se presentaron en el nivel de los 100 m, y los más bajos al nivel de superficie, independientemente del estadístico aplicado. Para el periodo 12:00 – 14:00 horas el promedio más alto es ahora para el niveles superficie, siendo el promedio a 50 m el mas bajo y para 100 m el intermedio. Ya para el periodo post- 14:00 horas hay una gran similitud entre los promedios en los niveles de 50 m y 100 m sobre la superficie, en tanto que el de superficie es un tanto más bajo aunque no por mucho. En éste último periodo los promedios para 50 m y 100 m fueron los mayores de todo el día.

Estas variaciones sugieren que las masas de aire que pasaron a los diferentes niveles de altura y periodos sobre el ININ estuvieron influenciadas por fuentes de de emisiones posiblemente diferentes, además de que los mecanismos de transporte de las masas de aire fueron gobernados por cambios meteorológicos asociados a: (a) el proceso de calentamiento diurno de las laderas y su influencia en la dinámica de los vientos asociados (ladera-arriba y venteo en la cresta de las montañas), (b) el rompimiento de la capa de inversión superficial y desarrollo de la capa de mezcla, cuya altura puede ser definida por la capa limite convectiva (CBL, por sus siglas en inglés) sobre los valles (México y Toluca), (c) la interacción que la capa límite formada sobre las laderas y el dosel de los bosques ejerce a escala local sobre los vientos en los diferentes niveles de altitud de la Sierra de las Cruces y (d) la influencia de los vientos de mesoescala en altura. Seibert et al. (2000) definen el tope de la CBL como “la altura de la capa adyacente al suelo sobre el cual los contaminantes emitidos dentro de lo que ingresaron a ella se dispersan verticalmente por procesos de convección o de turbulencia mecánica dentro de una escala de tiempo de aproximadamente una hora”.

Aplicando los conceptos de la revisión de la dinámica de vientos en laderas y elevaciones presentada en la sección 2.5 a las observaciones realizadas en el ININ entre la media mañana y el mediodía, se podría interpretar que, a nivel superficie, las concentraciones tuvieron posiblemente una mayor influencia de las emisiones del entorno micro-regional y pudo haber contribuciones de COV agotados de remanentes y que quedaron atrapados en la capa cercana a la superficie de la cresta de la Sierra de las Cruces. Para ese periodo matutino el transporte de COV de las emisiones urbanas de la mañana en los valles y en las laderas periurbanas empezaban apenas a llegar al sitio de medición, además de que los vientos débiles de ese periodo y el dosel del bosque pudo restringir el transporte de esas masas de aire cercanas a la superficie. La concentración total de los COV en este nivel fue la más baja para este periodo.

Para el nivel de 50 m, las masas de aire en este periodo matutino pudieron representar una mezcla de COV frescos locales parcialmente diluidos y COV agotados emitidos tanto en el valle como en la zona periurbana de las laderas de las montañas y que durante su transporte se mezclaron con remanentes de COV envejecidos que durante la noche quedaron aislados por arriba de la capa de mezcla regional. Al estar este nivel de muestreo a mayor altura que el dosel promedio, el transporte advectivo hacia el ININ pudo favorecerse. Sin embargo, y al estar

todavía débil la CBL en la cresta de la Sierra de las Cruces, pudo ocurrir cierto grado de mezclado de emisiones locales con las masas de aire pasando a esta altura. La concentración de los COV fue mayor que la del nivel de superficie.

Al nivel de los 100 m, las masas de aire muestreadas podrían haber representado una mezcla de COV de origen más lejano tanto del valle como viento arriba mezcladas con COV remanentes agotados atrapados hasta antes del amanecer, y que pudieron fluir por arriba de la CBL de las laderas y la local sin las restricciones del dosel del bosque. En esta mezcla posiblemente dominaron COV apenas en proceso de agotamiento que fueron emitidos por la mañana en el valle y que, al erosionarse y romperse la CBL sobre la zona urbana se extendieron en la vertical, a la vez que se diluyeron. Las emisiones cercanas al sitio de medición pudieron tener influencia en algunos de estos compuestos posiblemente por los mecanismos de recirculación asociados al “venteo” del lado sotavento de la Sierra de las Cruces. La concentración global de los COV en este nivel fue la mayor de los tres niveles de altura.

Para el periodo de 12:00 a 14:00 horas, la CBL regional ya se ubica por arriba del nivel medio de la cresta de la Sierra de las Cruces y posiblemente, la CBL local también ya estaba a este mismo nivel. En consecuencia las masas de aire en los diferentes niveles de altura representaron una mezcla de las emisiones “frescas” locales de COV con la llegada de parcelas de aire con mezclas diluída y parcialmente agotadas de las emisiones de la media mañana de la zona periurbana de las laderas y de otras áreas lejanas viento arriba y que, fueron llevadas hasta el lado barlovento del parteaguas por vientos de ladera, y anabáticos regionales y de altura. El mezclado turbulento en la CBL local ya estuvo más favorecido.

Después del mediodía, a nivel superficie las condiciones de mezclado por turbulencia pudieron favorecer que emisiones frescas de la zona del ININ se combinaran con la llegada de masas de aire parcialmente envejecidas y diluídas en la vertical de las emisiones matutinas en la superficie de la zona urbana y de las laderas periurbanas. Al estar la CBL local a mayor altura, se facilitó el transporte advectivo de estas masas de aire de la zona urbana a pesar de la obstrucción natural por el dosel del bosque. En general los niveles de COV en este nivel fueron los mayores que para los otros niveles en este periodo.

Al nivel de los 50 m, el mezclado turbulento local pudo favorecer el mezclado de emisiones superficiales locales hasta este nivel con masas de aire con COV parcialmente agotados y diluídas provenientes de la zona urbana y de zonas más lejanas que fueron transportadas advectivamente por arriba del dosel. Es posible que las contribuciones de estos mecanismos hayan sido similares, aunque la composición y la magnitud de las masas de aire transportadas en la altura dependen del origen las trayectorias iniciales de éstas últimas. Los niveles de COV en este nivel fueron los menores del periodo posiblemente por el efecto colateral de dilución vertical de las emisiones en superficie al ser más elevada la CBL local.

En los COV muestreados a los 100 m en este mismo periodo de 12 a 14 horas, pudieron dominar las contribuciones de las masas de aire provenientes del mezclado y dilución vertical de COV agotados sobre la zona urbana y de emisiones de zonas más lejanas sobre las locales debido a la diferencia de alturas. La concentración global de los COV en esta altura fueron ligeramente mayores que a 50 m, pero menores que en superficie. La recirculación asociada al efecto de “venteo” pudo haberse debilitado.

Finalmente, en el periodo post- 14:00 horas, la altura de la capa de mezcla alcanza su máximo y el flujo de los vientos en el lado sotavento de la Sierra de las Cruces está gobernado por vientos valle-montaña y sistemas sinópticos. El mecanismo turbulento convectivo es intenso y favorece el mezclado de las emisiones locales con el paso de masas de aire con COV agotados y diluidos de las emisiones de media mañana de la zona urbana, así como de remanentes de COV envejecidos de origen regional lejano. La CBL local prácticamente ya no tiene influencia, aunque por abajo del dosel pueden presentarse algunas restricciones. Esto queda reflejado en el hecho de que las concentraciones de los COV medidos en este periodo prácticamente tuvieron los mismos niveles, excepto a nivel superficie, donde posiblemente la obstrucción del dosel tuvo cierta influencia. La llegada de masas de aire más ricas en COV del valle y mejor mezcladas a los niveles de 50 m y 100 m dominaron sobre las contribuciones locales (nivel superficie). El nivel promedio en superficie prácticamente fue el mismo que el observado en el periodo previo (12 a 14 horas), mientras que los promedios de COV en 50 m y 100 m fueron los mayores de todos los periodos.

### 5.3.2 Estadística descriptiva gráfica de las concentraciones de COV

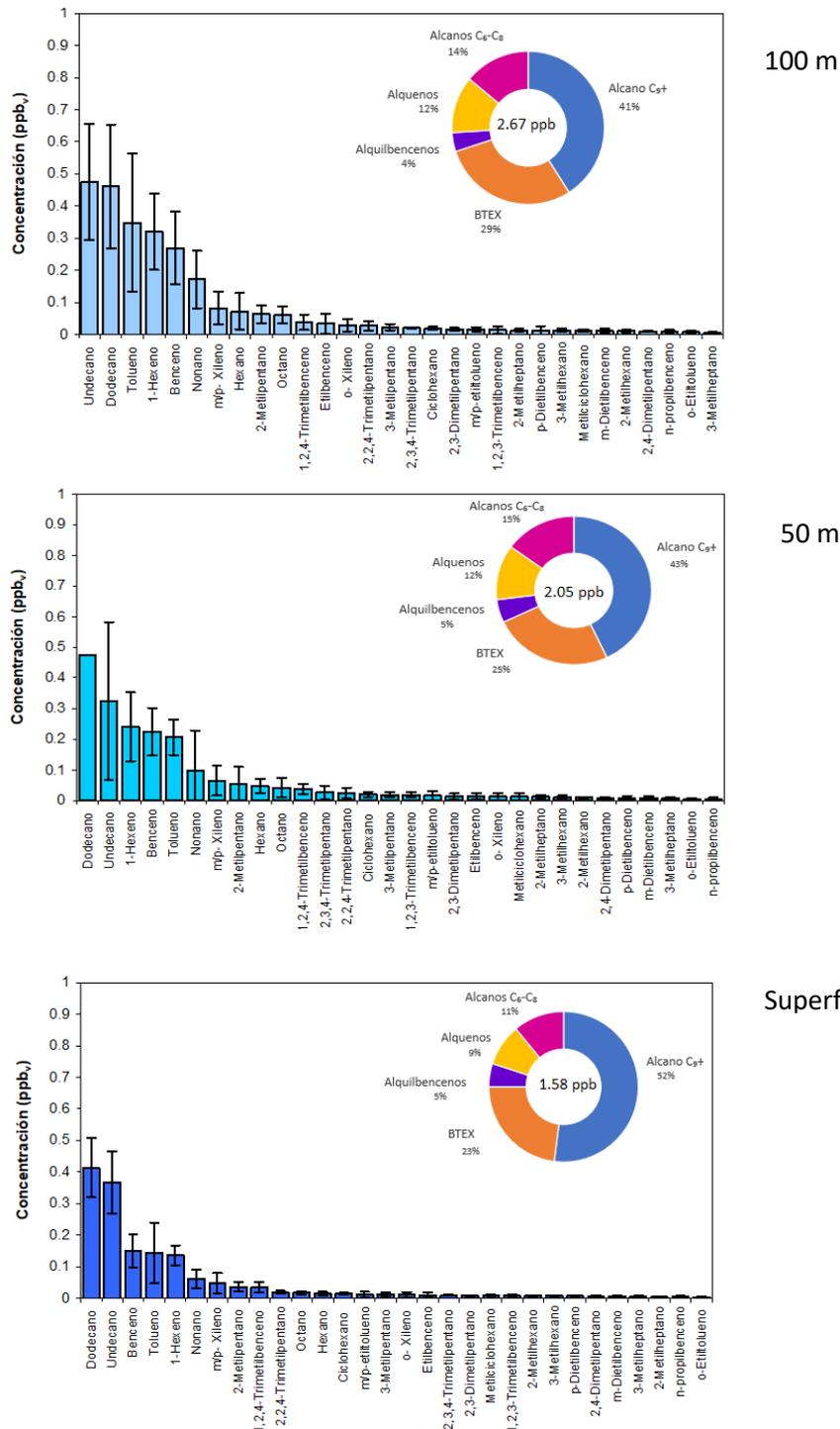
#### C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>

Con el fin de facilitar la visualización de las concentraciones registradas de los C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> medidos y de las familias más abundantes en los diferentes niveles de altura, se presentan los resultados en forma gráfica (Figura 24) en donde se muestran las concentraciones promedio a los niveles de superficie, 50 m y 100 m, así como las correspondientes sumas de cada uno de los promedios para los muestreos realizados previo a las 12 horas del día. En general la suma de las concentraciones se incrementó con respecto a la altura. Si bien el undecano y el dodecano se alternaron como las especies con mayor concentración, el tolueno, el benceno y el 1-hexeno se alternaron como las siguientes especies más abundantes. De hecho, la familia de alcanos C<sub>9</sub>+ contribuyeron con entre el 41% y el 52% del total de las concentraciones, con los mayores niveles a nivel de superficie. Los BTEX contribuyen con 23% - 29%, con los mayores al nivel de 100 m. Así, los alcanos C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub>, los alquenos (representado sólo por 1-hexeno) y los alquilbencenos contribuyeron entre un 4 a 12%. Los alcanos C<sub>6</sub> a C<sub>8</sub> fueron más abundantes en los niveles 50 m y 100 m.

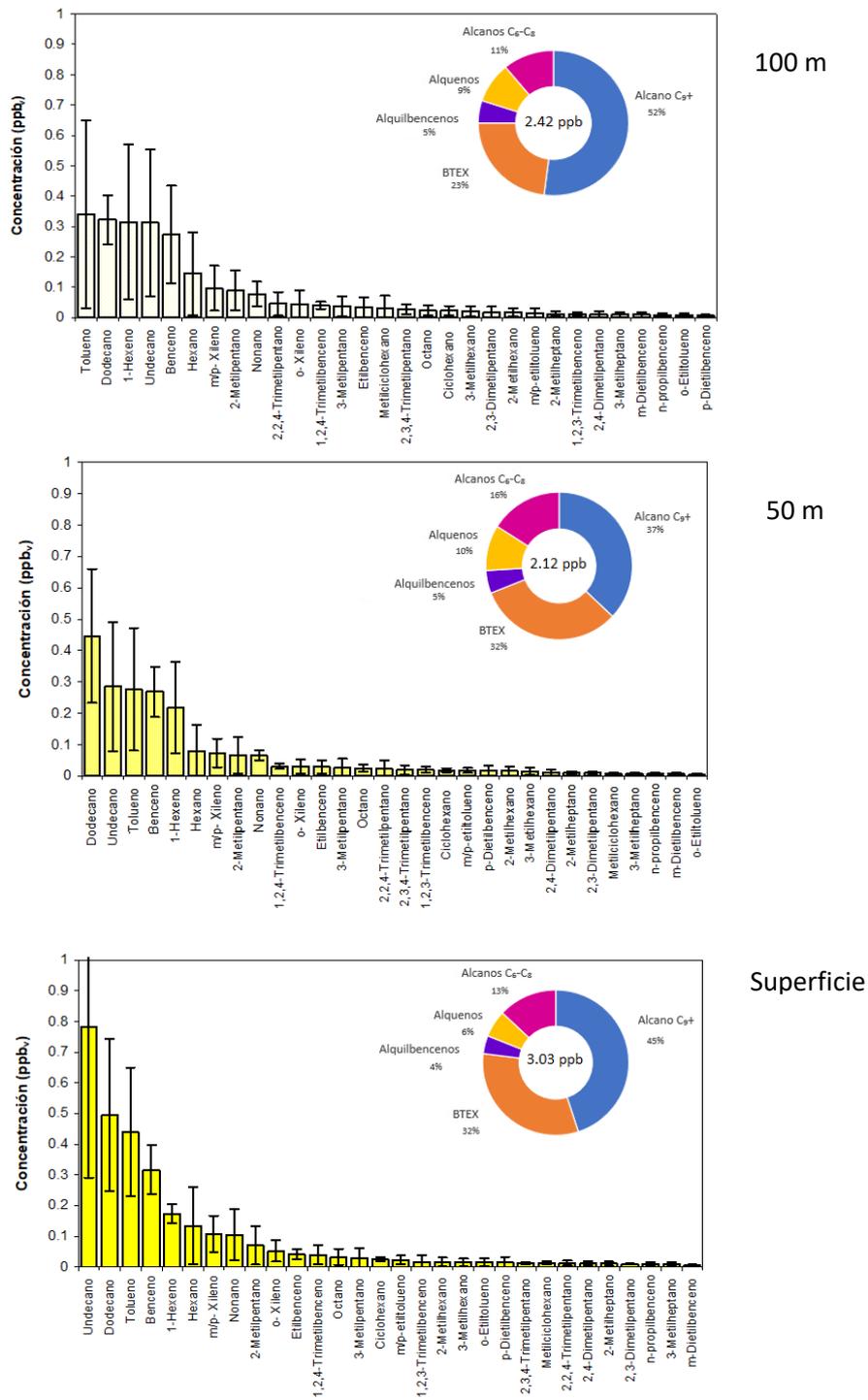
En la Figura 25 se muestran los mismos gráficos para el periodo 12:00 a 14:00 horas. La abundancia de las especies cambió y las mayores concentraciones se dieron a nivel de superficie. Si bien las especies más abundantes son casi las mismas que para el periodo previo, se observa una alternancia en las especies más abundantes. El undecano, domina fuertemente a nivel de superficie, aunque también muestra una amplitud en su desviación estándar importante. Le siguen en magnitud de contribución el dodecano, el tolueno y el benceno, los dos primeros trazadores de emisiones de motores a Diésel y los otros dos de motores a gasolina. Los alcanos C<sub>9</sub>+ contribuyeron con el 45% y los BTEX con 32% del total de las concentraciones, respectivamente. En el nivel de 50 m, hay una reducción en las concentraciones con respecto a las de superficie. El más abundante seguido por undecano, tolueno y benceno. Estos dos últimos casi mantienen los mismos niveles observados en superficie. El porcentaje de contribución de los alcanos C<sub>9</sub>+ fue del 37% y los BTEX con 32% al total de las concentraciones. El resto de los

compuestos mostraron un ligero incremento respecto a sus valores registrados en superficie. Para el nivel de 100 m el tolueno fue dominante seguido por dodecano, 1-hexeno, undecano y benceno, aunque las concentraciones no son muy diferentes. Destaca que el 1-hexeno que es emitido por vehículos a gasolina y se ha reportado en emisiones de quema de biomasa [Grosjean et al., 1998; Blake et al., 1995; Andreade y Merlet, 2001]. Los alcanos C9+ contribuyeron con el 52% mientras que los BTEX con 23% del total. El resto fue para los otros grupos: alcanos C6-C8, alquenos y alquilbencenos que siguieron ese mismo orden.

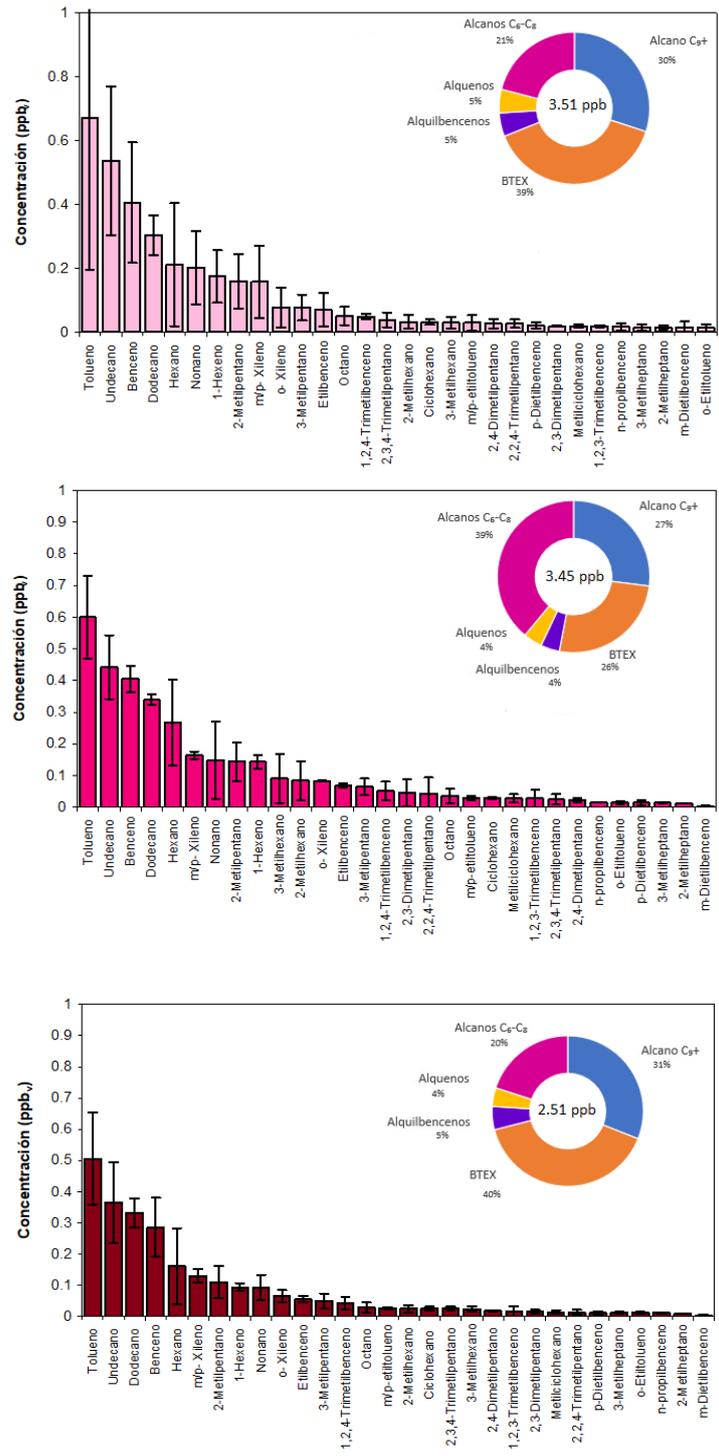
Finalmente, la Figura 26 presenta las variaciones en las concentraciones en los tres niveles de altitud para los muestreos posteriores a las 14:00 horas. Se observa que la concentración se incrementó con respecto a la altura dominando en este orden el tolueno y el undecano, con dodecano y benceno alternándose. Los BTEX dominan las contribuciones en superficie y los 100 m, mientras que los alcanos C9+ y C6-C8 dominan en el nivel de los 50 m.



**Figura 24.** Distribución de las concentraciones promedio y desviaciones estándar de 30 especies de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos previos a las 12 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.



**Figura 25.** Distribución de las concentraciones promedio de 30 especies de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) con sus respectivas desviaciones estándar y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos entre las 12 horas y las 14 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.



100 m

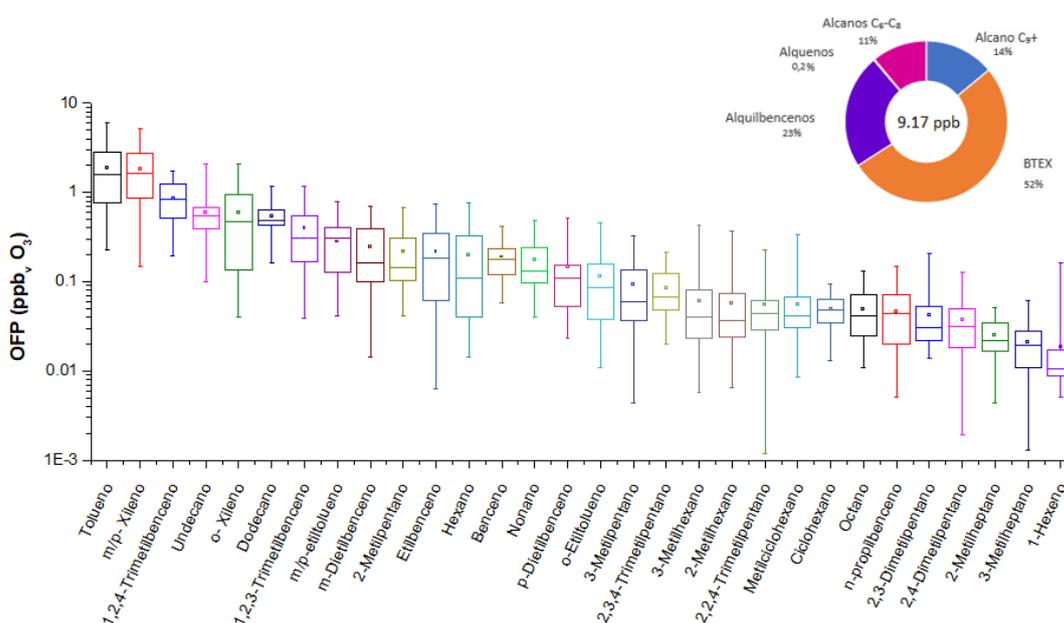
50 m

Superficie

**Figura 26.** Distribución de las concentraciones promedio de 30 especies de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) con sus respectivas desviaciones estándar y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos posteriores a las 14 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.

### 5.3.3 Estadística descriptiva gráfica de las contribuciones a la formación de ozono (OFP) de COV C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>.

La Figura 27 muestra la representación gráfica de las sumas de los promedios individuales de los OFP de los COV medidos en los tres niveles de muestreo. La suma total indica que entre las 10 de la mañana y antes de las 16 horas el potencial de producción de ozono de las masas de aire que pasaron por el ININ fue de 9.17 ppb<sub>v</sub> O<sub>3</sub>. Las especies que contribuyen con mayor magnitud fueron el tolueno y el m,p-xileno. El segundo grupo en abundancia incluye a: 1,2,4-trimetilbenceno, undecano, o-xileno y dodecano. Estas 6 especies representaron casi el 70% del total del potencial de producción de ozono (6.26 ppm<sub>v</sub> O<sub>3</sub>).



**Figura 27.** Distribución de las sumas de los promedios de los potenciales de formación de ozono (OFP) de cada una de las 30 especies de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) y el porcentaje de contribución de estas especies agrupadas por familias del total de las mediciones durante la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para todos los periodos y nivel de altura de muestreo. El valor en el centro de la gráfica de porcentajes representa la suma de los promedios individuales. Notar que la escala de las concentraciones es logarítmica.

El análisis por familias indica que los BTEX fueron los mayores contribuyentes al OFP con el 52% del total seguidos por los alquilbencenos con 23%, los alcanos C<sub>9</sub>+ con 14% y los alcanos C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> con 11%. En este caso, el 1-hexeno como representante único de alquenos sólo contribuye con un 0.2%. La comparación de los resultados en los OFP con la respectiva evaluación realizada por INECC [Magaña et al., 2015], en la misma forma como se presentó anteriormente para comparar las concentraciones se muestra en la Tabla 14.

**Tabla 14.** Comparación de los promedios de los potenciales de formación de ozono (OFP) de los 13 COV más abundantes medidos en el ININ para todos los periodos y niveles de altura durante la campaña de noviembre de 2017 y su comparación con los respectivos promedios de OFP reportadas por INECC en tres sitios representativos de la ZMCM para el periodo marzo-abril de 2012. El número entre paréntesis para ININ es la desviación estándar de las mediciones y para Merced representa la posición de magnitud del OFP para este sitio.

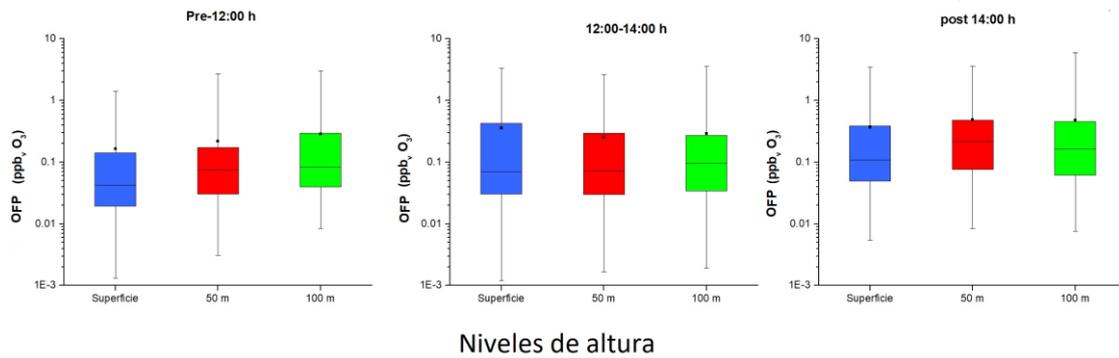
Especie	ININ	Merced	San Agustín	Pedregal
Tolueno	1.90 ( $\pm$ 1.33)	72.8 (1)	50.5	33.5
m/p- Xileno	1.80 ( $\pm$ 1.17)	14.5 (7)	10.9	7.8
1,2,4-Trimetilbenceno	0.86 ( $\pm$ 0.40)	17.4 (6)	16.9	16.8
Undecano	0.59 ( $\pm$ 0.35)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
o-Xileno	0.59 ( $\pm$ 0.51)	42.7 (2)	13.9	10.9
Dodecano	0.55 ( $\pm$ 0.22)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
1,2,3-Trimetilbenceno	0.40 ( $\pm$ 0.31)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
m/p-etiltolueno	0.28 ( $\pm$ 0.17)	1.36 (21)	1.11	N.R.*
m-Dietilbenceno	0.24 ( $\pm$ 0.20)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
2-Metilpentano	0.22 ( $\pm$ 0.15)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
Etilbenceno	0.22 ( $\pm$ 0.17)	1.91 (15)	1.34	1.3
Hexano	0.20 ( $\pm$ 0.20)	2.95 (8)	1.5	2.7
Benceno	0.19 ( $\pm$ 0.08)	N.R.*	N.R.*	N.R.*

\* No reportado

La comparación entre los OFP medidas en el ININ y la ZMCM mostradas en la Tabla 14 coincide en que el mayor contribuyente es el tolueno, aunque la relación entre los OFP para este aromático en Merced es 48 veces más alta con respecto al sitio forestal en la Sierra de las Cruces. También destaca que, de las especies más abundantes en el ININ se encuentran m/p-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno y o-xileno, aunque en proporciones que varían de 2.5 a 72 veces menores a las reportadas para Merced. También es notorio que las especies undecano y dodecano, indicadoras de emisiones de Diésel principalmente, participan de forma importante.

La variación en los promedios de las sumas de los OFP estimados y sus desviaciones estándar, así como las medianas a diferentes alturas y periodos de muestreo, se presentan en la Figura 28. Se observa que los promedios de los OFP para las concentraciones medidas en los diferentes niveles y alturas son menores que 1 ppb<sub>v</sub>, aunque, mayores que sus medianas, lo que refleja la distribución fuertemente sesgada de los OFP individuales observados.

Tomando como base los promedios, el OFP con mayor magnitud antes del mediodía (pre-12:00 h) fue observado a 100 m y el menor en superficie, confirmando lo mencionado anteriormente, de que las masas de aire con origen en los valles que ascienden por las laderas tendrían mayor dificultad para llegar al ININ, en tanto que a mayor altura el transporte es más libre y efectivo, aunque todavía no alcanzan el mezclado con los remanentes de las emisiones matutinas de la zona urbana, por lo que podrían reflejar condiciones de fondo en la altura.



**Figura 28.** Variación de promedios, medianas, máximos y mínimos del OFP promedio a los niveles: superficie (azul), 50 m (rojo) y 100 m (verde) para los diferentes periodos de muestreo de la campaña de monitoreo de noviembre de 2017.

En el periodo de 12 a 14 horas las masas de aire de la zona urbana ya alcanzan a llegar al ININ a nivel superficie presentando un mayor OFP con respecto al periodo anterior y con respecto a los otros dos niveles. Es posible que en este periodo ocurra un mejor mezclado con emisiones locales vehiculares. Por otro lado, las masas de aire que pasan a 50 m y 100 m siguen manteniendo una magnitud apenas ligeramente mayor que en el periodo anterior, indicando que todavía no ocurre un mezclado efectivo entre las masas de aire lejanas de fondo con las concentraciones asociadas a la zona urbana presentes dentro de la capa límite.

No obstante, posterior a las 14:00 horas, mientras que a nivel superficie el OFP promedio se mantiene indicando un sostenimiento de las condiciones de mezclado del periodo anterior, el correspondiente promedio para los niveles de 50 m y 100 m ya se incrementó reflejando que ya el efecto de mezclado entre los COV de fondo y los de las emisiones urbanas dentro de la capa límite que ya alcanza mayor altura que la cresta de la Sierra de las Cruces. Los niveles de COV a 50 m y 100 m tienen un OFP similar, aunque la desviación estándar en los 100 m refleja la variabilidad de las especies con mayores valores OFP. Estos mismos efectos se aprecian con las medianas.

Las Figuras 29 a 31 presentan la distribución de los promedios de los OFP por especie y la contribución por familias para los niveles de superficie, 50 m y 100 m para los muestreos realizados previo a las 12 horas del día, entre 12 y 14 horas, y posterior a las 14 horas, respectivamente.

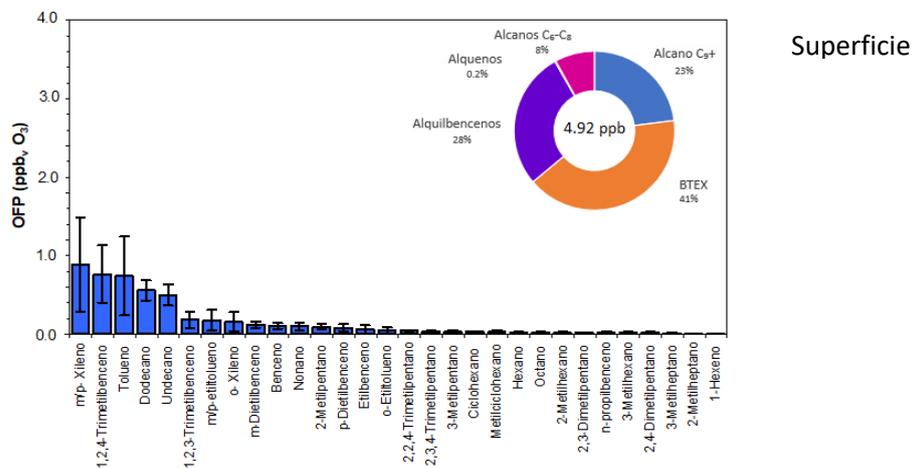
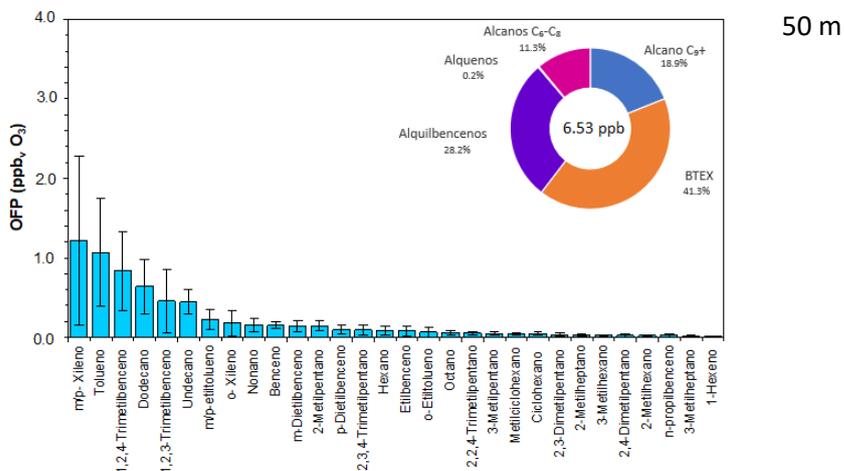
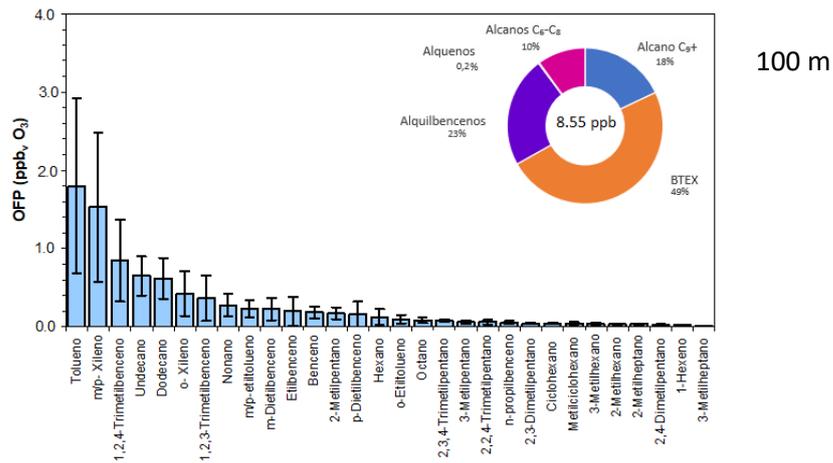
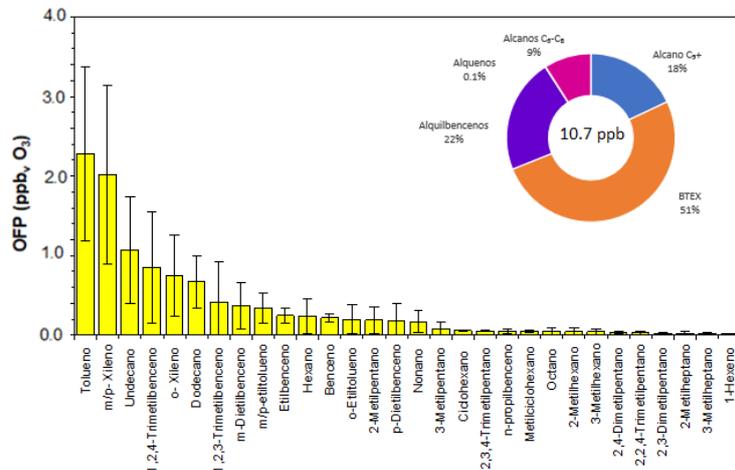
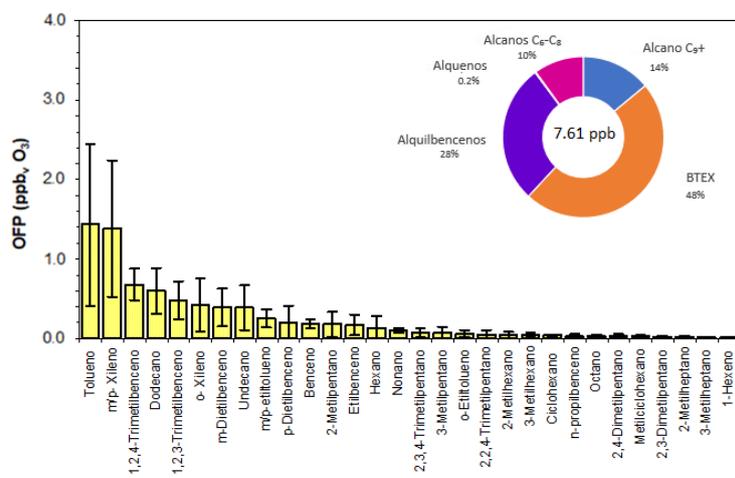
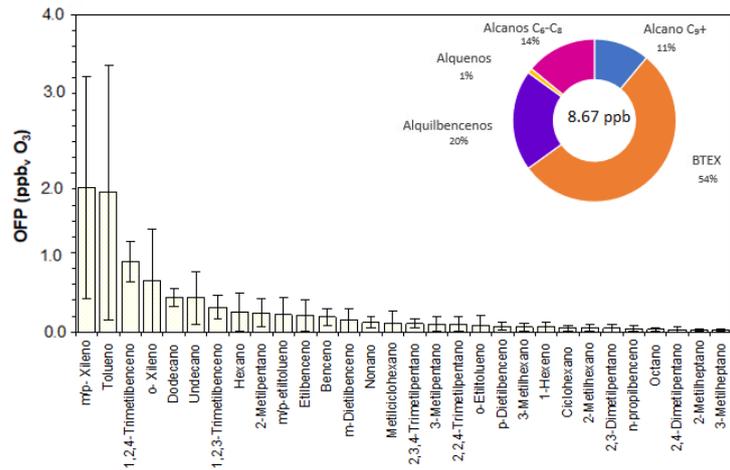
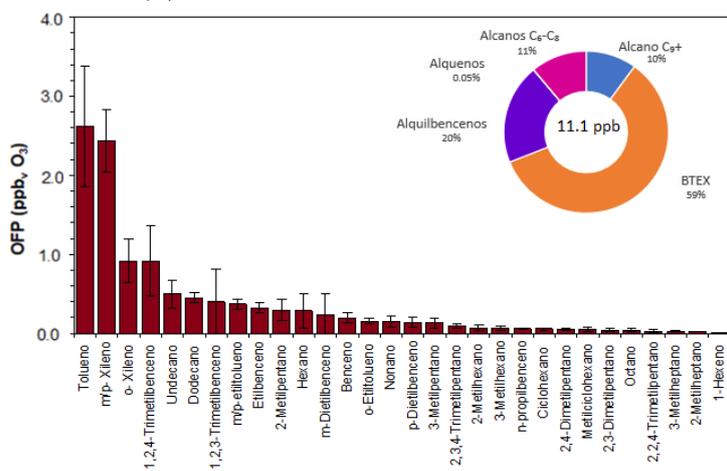
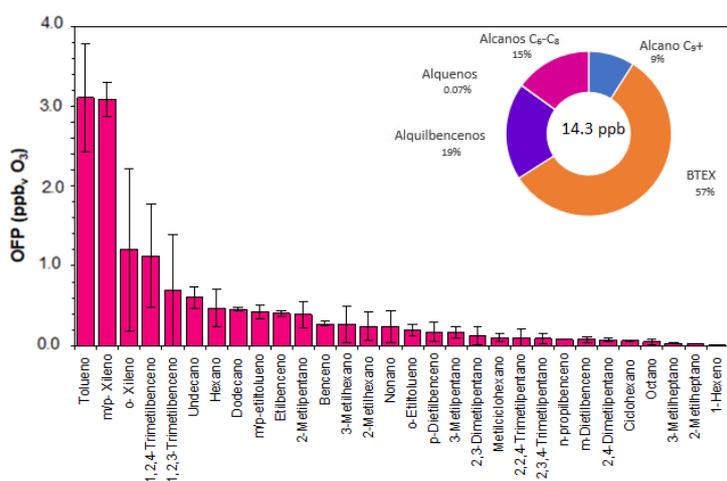
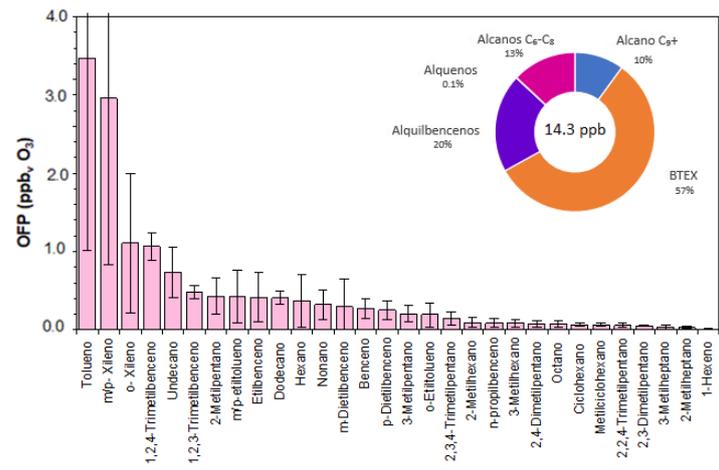


Figura 29. Distribución del promedio de los OFP de 30 especies de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) con sus respectivas desviaciones estándar y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos previos a las 12 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.



**Figura 30.** Distribución del promedio de los OFP de 30 especies de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) con sus respectivas desviaciones estándar y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos entre las 12 y las 14 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.



**Figura 31.** Distribución del promedio de los OFP de 30 especies de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) con sus respectivas desviaciones estándar y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos posterior a las 14 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.

Para el periodo previo a las 12 del día (Figura 29), las especies dominantes y su contribución proporcional prácticamente se mantuvieron en los tres niveles, incluso en la proporción de las especies, siendo el total del OFP el de mayor variación, con la menor magnitud en superficie como ya se había mencionado. La familia de los BTEX dominó en los tres niveles con

contribuciones entre 41 y 49% conforme al incremento en el nivel, con los alquilbencenos como el segundo grupo contribuyente con 28 al 23%, también conforme al incremento en la altura. El mayor incremento en el OFP fue a 100 m con el tolueno y m/p-xileno.

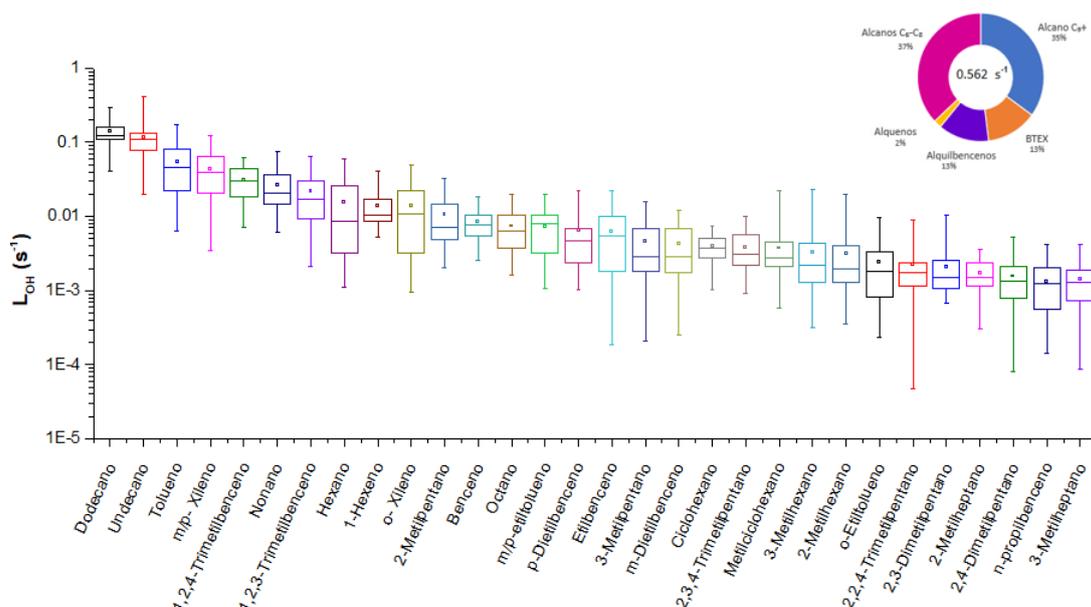
En el periodo de 12 a 14 horas (Figura 30), en los tres niveles destacó el incremento de la contribución en OFP del tolueno y m/p-xileno con respecto al resto de las especies con alrededor de 50% más que la tercera especie más dominante, aunque los niveles en general de todos fueron menor a los 50 m. Nuevamente, los BTEX dominan con entre 48 y 54% del OFP. Los alquilbencenos participan con 20 y 28%, en tanto que los alcanos C9+ muestran un decremento de participación del 18 al 11% y los alcanos C6 –C8 un incremento de 9 a 14% con respecto a la altura.

En el periodo de muestreos posteriores a las 14 horas (Figura 31), la dominancia en las contribuciones de tolueno y m/p-xileno en el OFP con respecto a los siguientes dos compuestos (o-xileno y 1,2,4-trimetilbenceno) fue de poco más de tres veces mayor y con mayores magnitudes conforme al incremento en el nivel de la altura. Destaca que las desviaciones estándar para el nivel de 100 m en tolueno y m/p-xilenos fue grande, lo que sugiere que hubo muchas oscilaciones en los niveles, aunque todos elevados. La dominancia de los BTEX fue la mayor de todos los periodos con entre 57 y 59%. La contribución de los alquilbencenos fue similar en todos los niveles con ~ 20%, al igual que con los alcanos C9+ con ~ 10%.

#### **5.3.4 Estadística descriptiva gráfica de las contribuciones a la rapidez de pérdida de radicales OH ( $L_{OH}$ ) o reactividad OH-COV C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>.**

Como antes se mencionó, el concepto de la rapidez de pérdida (o remoción) de radicales OH ( $L_{OH}$ ) se utiliza frecuentemente como una medida indicadora de la formación inicial del radical ( $RO_2$ ), el cuál podría ser el paso limitante en la formación de ozono en ambientes contaminados. Si bien este concepto no contempla la química atmosférica de los COV considerados, proporciona una aproximación sencilla para evaluar la contribución relativa de los COV individuales de la fotoquímica diurna.

La Figura 32 muestra la representación gráfica de las sumas totales de los promedios individuales de las  $L_{OH}$  de los COV medidos en los tres niveles de muestreo. La suma total de  $L_{OH}$  de las especies analizadas fue de  $0.568 \text{ s}^{-1}$  siendo las dominantes el dodecano y el undecano, seguidas con 50% de menor magnitud en sus respectivos  $L_{OH}$ , el tolueno, m/p xileno, 1,2,4-trimetilbenceno, nonano, 1,2,3-trimetilbenceno y hexano. Por familias, los alcanos C6 a C8 y C9+ contribuyeron con 37% y 35% respectivamente al total del  $L_{OH}$ , mientras que los BTEX con sólo el 13%. La Tabla 15 presenta una comparación de los resultados en las  $L_{OH}$  para el ININ con la respectiva evaluación realizada por el INECC [Magaña et al., 2015].



**Figura 32.** Distribución de las sumas de los promedios de la rapidez de pérdida de radicales OH ( $L_{OH}$ ) de cada una de las 30 especies de COV ( $C_6$ - $C_{12}$ ) con sus respectivas desviaciones estándar, y el porcentaje de contribución de estas especies agrupadas por familias del total de las mediciones durante la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para todos los periodos y nivel de altura de muestreo. El valor en el centro de la gráfica de porcentajes representa la suma de los promedios individuales. Notar que la escala de las concentraciones es logarítmica.

**Tabla 15.** Listado de los promedios de los 13 compuestos de mayor magnitud de contribución a la rapidez de pérdida de radicales OH ( $L_{OH}$ ) de acuerdo con las mediciones de COV en el ININ para todos los periodos y niveles de altura de muestreo durante la campaña, y su comparación con los respectivos promedios de  $L_{OH}$  reportadas por el INECC en tres sitios representativos de la ZMCM.

Especie	ININ	Merced	San Agustín	Pedregal
Dodecano	0.139 ( $\pm$ 0.056)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
Undecano	0.117 ( $\pm$ 0.070)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
Tolueno	0.054 ( $\pm$ 0.038)	1.48 (1)	1.03	0.68
m/p- Xileno	0.043 ( $\pm$ 0.028)	0.30 (5)	0.23	0.16
1,2,4-Trimetilbenceno	0.031 ( $\pm$ 0.014)	0.62 (4)	0.59	0.59
Nonano	0.027 ( $\pm$ 0.018)	0.27 (6)	0.23	0.18
1,2,3-Trimetilbenceno	0.022 ( $\pm$ 0.017)	N.R.*	N.R.*	N.R.*
Hexano	0.016 ( $\pm$ 0.016)	0.73 (3)	0.94	0.33
1-Hexeno	0.014 ( $\pm$ 0.008)	0.021 (10)	0.021	0.021
o- Xileno	0.014 ( $\pm$ 0.012)	0.83 (2)	0.27	0.21
2-Metilpentano	0.011 ( $\pm$ 0.008)	0.06 (7)	0.08	0.06
Benceno	0.008 ( $\pm$ 0.004)	0.04 (8)	0.04	0.02
Octano	0.007 ( $\pm$ 0.005)	0.034 (9)	0.036	0.040

\* No reportado

$L_{OH}$  estimadas a partir de las concentraciones reportadas por INECC en tres sitios representativos de la ZMCM para el periodo marzo-abril de 2012. El número entre paréntesis para ININ es la desviación estándar y para Merced representa la posición de magnitud de la  $L_{OH}$  para este sitio. Las concentraciones están reportadas en  $s^{-1}$ .

La comparación entre los promedios de los valores de  $L_{OH}$  para las 13 especies más importantes medidas en el ININ y las correspondientes coincidentes en ZMCM determinadas por INECC en 2012 muestra que si bien el undecano y el dodecano no aparecen en el reporte del INECC, el

tolueno, que es el tercero más abundante para ININ aparece como el primero en la ZMCM, mientras que el o-xileno, que es el cuarto en el ININ es el número 10 en la zona urbana. Le siguen en contribución: m/p-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno y nonano fueron en posición las 5<sup>ª</sup>, 4<sup>ª</sup>, y 6<sup>ª</sup> especies respectivamente en la ZMCM. Lo anterior indica que la tendencia en abundancia fue parcialmente similar, aunque con diferente magnitud, de 27 a 10 veces mayores en la ZMCM que en el ININ a partir del tolueno y hasta el nonano. En otra comparación, Zavala et al. (2020), presentan la evolución de valores promedio estimados de  $L_{OH}$  para tolueno y la suma: etilbenceno, m/p-xileno, o-xileno y 1,2,4-trimetilbenceno para tres sitios representativos en la ZMVM para periodos matutinos (6-9 a.m.) entre marzo y junio de 2016. La Tabla 16 es un resumen de estos resultados.

**Tabla 16.** Listado de los promedios la rapidez de pérdida de radicales OH ( $L_{OH}$ ) de acuerdo con las mediciones de COV en el ININ para todos los periodos y niveles de altura de muestreo durante la campaña de noviembre de 2017\* y su comparación con promedios de muestreos en 3 sitios de la ZMCM entre marzo y abril de 2016 entre las 6 y las 9 horas). Los valores entre paréntesis representan la proporción del valor reportado con respecto al ININ.

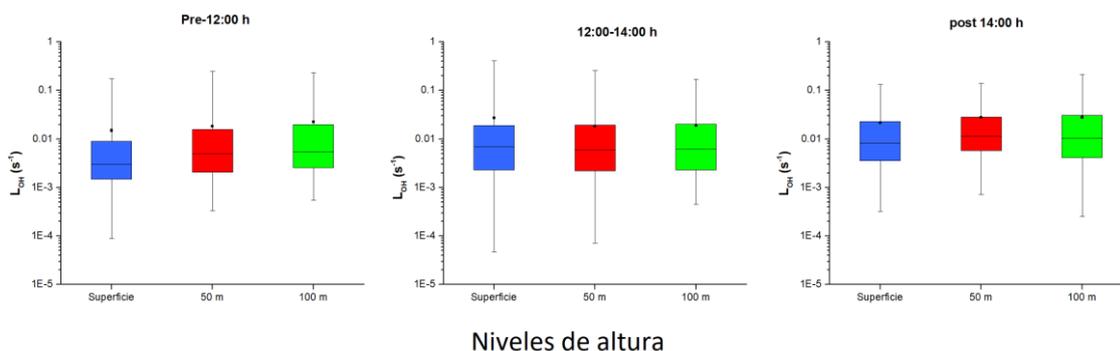
Especie	ININ	Laboratorio de monitoreo (Vallejo)	UAM-X (Xochimilco)	Acolman
Tolueno	0.054 s <sup>-1</sup>	2 s <sup>-1</sup> (37)	0.75 s <sup>-1</sup> (13)	0.25 s <sup>-1</sup> (4.6)
Etilbenceno + m/p- xileno +o-xileno + 1,2,4-trimetilbenceno	0.094 s <sup>-1</sup>	4.5 s <sup>-1</sup> (4.7)	1.75 s <sup>-1</sup> (18.6)	0.7 s <sup>-1</sup> (7.4)

\* Adaptado de Zavala et al., 2020.

Es claro que hay una reducción en los valores de  $L_{OH}$  en ININ con respecto a los diferentes sitios, y que la magnitud de las  $L_{OH}$  es mayor en el centro de la ZMCM y disminuyen conforme a si el sitio está viento arriba o viento abajo de la zona urbana (Tabla 16). Las reducciones van en el orden de 37 veces para tolueno respecto a Vallejo y de 18 veces para la suma de los otros aromáticos para la UAM-Xochimilco. En general, esa es la tendencia e indica que en el proceso de dispersión por el crecimiento de la capa de mezcla y las reacciones de remoción durante el transporte a la Sierra de las Cruces ocurre una fuerte disminución en las  $L_{OH}$  de los aromáticos.

La variación en los promedios de las sumas de los valores de  $L_{OH}$  estimados y sus desviaciones estándar para las mediciones en el ININ, así como las respectivas medianas conforme al cambio en la altura y los periodos de muestreo, se presentan en la Figura 33.

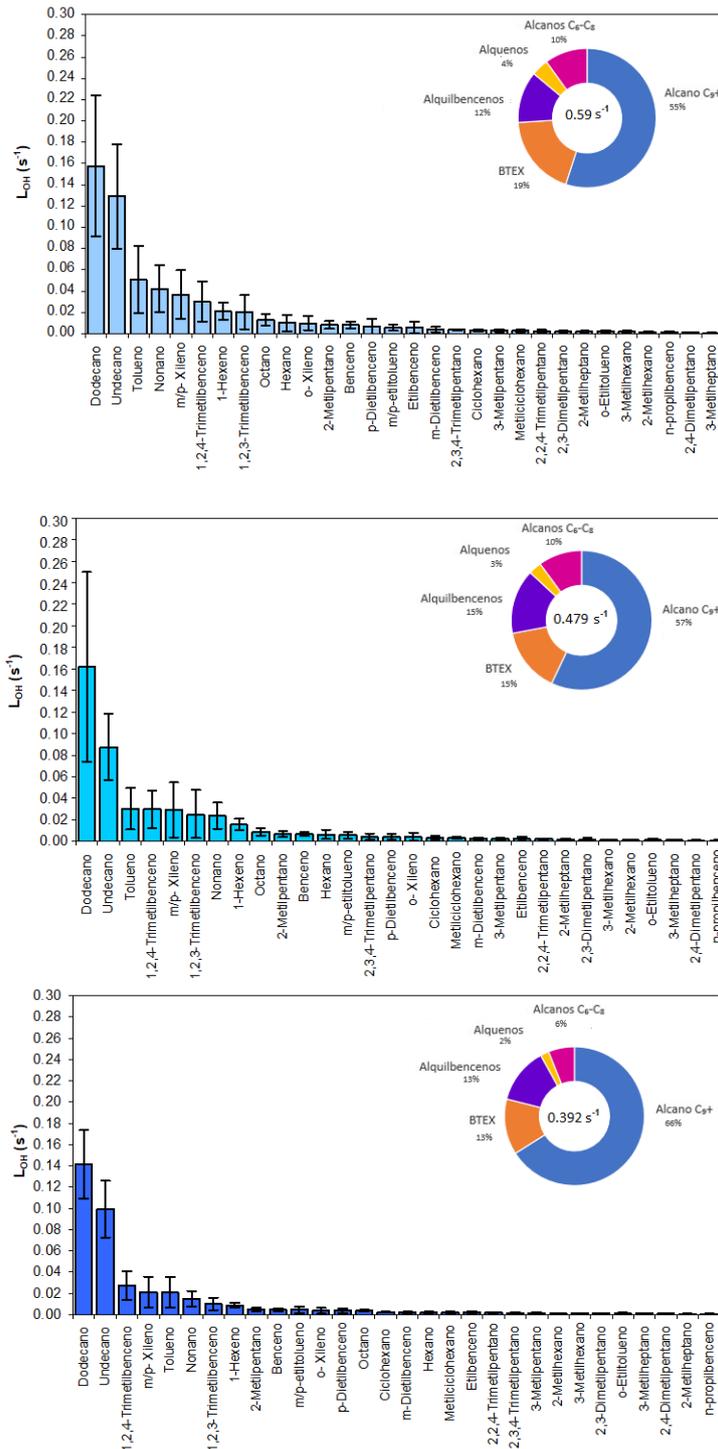
Esta figura muestra que los promedios de  $L_{OH}$  para las concentraciones observadas a los diferentes niveles y alturas quedan por debajo de 0.03 s<sup>-1</sup>, es decir el potencial de reactividad OH-COV fue en promedio muy bajo.



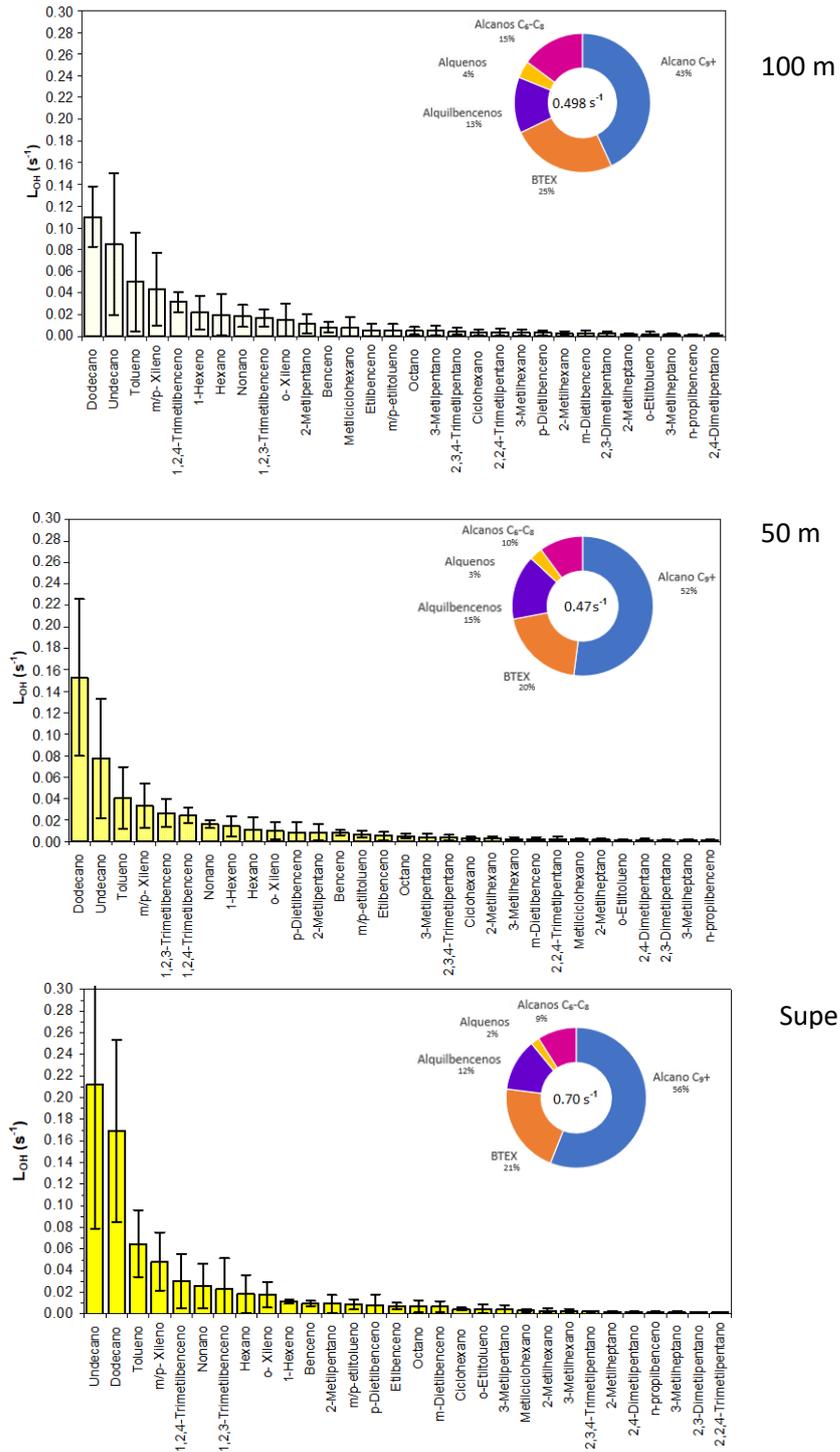
**Figura 33.** Variación de promedios, medianas, máximos y mínimos del  $L_{OH}$  promedio a los niveles: superficie (azul), 50 m (rojo) y 100 m (verde) para los diferentes periodos de muestreo de la campaña de monitoreo de noviembre de 2017.

El promedio de la reactividad OH-COV para los muestreos antes de las 12 del día fue relativamente menor a nivel de superficie ( $0.013 \text{ s}^{-1}$ ) para paulatinamente ir aumentando a 50 m ( $0.016 \text{ s}^{-1}$ ) y alcanzar el más alto a los 100 m de altura ( $0.020 \text{ s}^{-1}$ ), lo cual es acorde con lo propuesto para el comportamiento de las concentraciones en ese periodo cuando las masas de aire ricas en especies con mayor reactividad tienen todavía restricciones para su desplazamiento en la parte alta de la Sierra, mientras que a niveles mayores estos valores podrían representar masas de aire atrapadas por arriba de la capa de mezcla. En el periodo entre las 12 y las 14 horas se observa la llegada de estas masas de aire mezcladas homogéneamente con emisiones cercanas y con mayor impacto a nivel de superficie. Mientras que el potencial  $L_{OH}$  para el nivel de superficie es el más elevado ( $0.024 \text{ s}^{-1}$ ); en el nivel de 50 m este potencial se mantuvo igual que en el periodo previo ( $0.016 \text{ s}^{-1}$ ) aunque hay una pequeña reducción en los muestreos a 100 m ( $0.017 \text{ s}^{-1}$ ). La alta desviación estándar resultante para el nivel superficie indica la presencia de turbulencia cerca de la superficie. Para el periodo posterior a las 14 horas, cuando la capa de mezcla ya está completamente desarrollada, los potenciales OH-COV se incrementan en los tres niveles, pero son mayores y dominan los valores de  $L_{OH}$  en los niveles 50 m y 100 m con valores de  $0.025 \text{ s}^{-1}$  en ambos casos, en tanto que en superficie es de  $0.017 \text{ s}^{-1}$ . Al comparar las gráficas de los promedios con los valores resultantes para las medianas, se observa que el potencial de reactividad OH-COV para el conjunto de especies medidas disminuye fuertemente, aunque el comportamiento en los tres periodos de muestreo y niveles es similar.

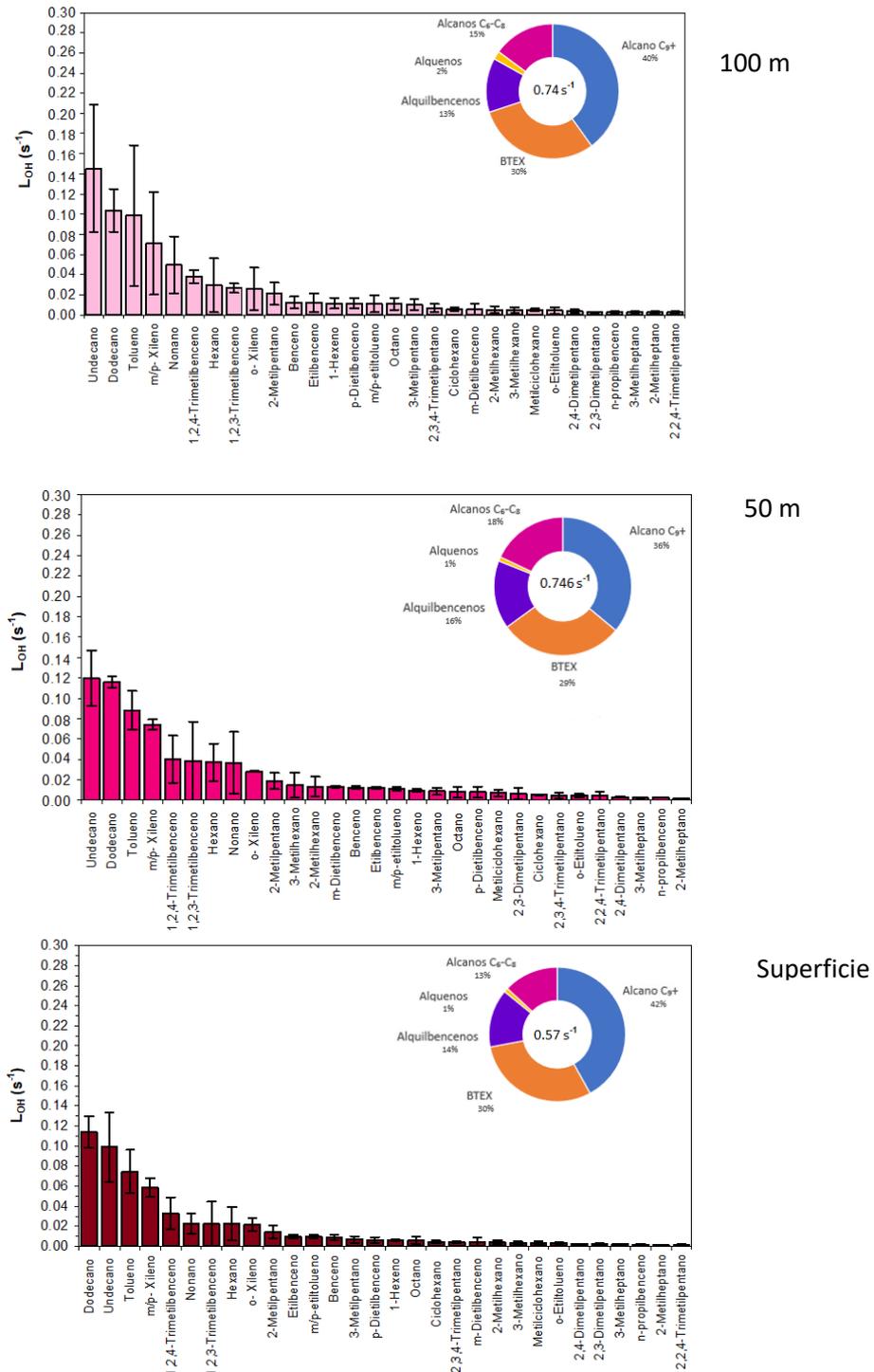
Las Figuras 34 a 36 presentan la distribución de los promedios del potencial de reactividad OH-COV por especie y la contribución por familias en los tres periodos de estudio y los tres niveles.



**Figura 34.** Distribución del promedio de los potenciales de reactividad OH-COV ( $L_{OH}$ ) de 30 especies ( $C_6-C_{12}$ ) con sus respectivas desviaciones estándar y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos previos a las 12 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.



**Figura 35.** Distribución del promedio de los potenciales de reactividad OH-COV ( $L_{OH}$ ) de 30 especies ( $C_6-C_{12}$ ) con sus respectivas desviaciones estándar y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos entre las 12 y las 14 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.



**Figura 36.** Distribución del promedio de los potenciales de reactividad OH-COV ( $L_{OH}$ ) de 30 especies ( $C_6-C_{12}$ ) con sus respectivas desviaciones estándar y el porcentaje de abundancia por grupo del total de las mediciones en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos posteriores a las 14 horas en los niveles superficie, 50 m y 100 m. La suma de las concentraciones promedio se muestra al centro del círculo.

En el periodo previo a las 12 del día, las especies con mayor contribución en los tres niveles fueron el dodecano y el undecano, con una proporción de poco más de 5 veces mayor con respecto al resto de las especies. Los alcanos  $C_9+$  contribuyen con 66%, 57% y 55% del total del

$L_{OH}$  estimado para los niveles de superficie, 50 m y 100 m, respectivamente. Los aromáticos más importantes fueron el tolueno y m/p-xileno y en conjunto contribuyeron con el 13%, 15% y 19% para esos mismos niveles de altura. La magnitud del  $L_{OH}$  de estos compuestos incrementó ligeramente con la altura. En tanto que, los alquilbencenos mantuvieron una proporción relativamente constante: 13%, 15%, 12% con la altura y los más importantes fueron el 1,2,4-trimetilbenceno y 1,2,3-trimetilbenceno. La suma total de los promedios de  $L_{OH}$  para las 30 especies consideradas también mostró una tendencia incremental con la altura ( $0.39\text{ s}^{-1}$ ,  $0.48\text{ s}^{-1}$  y  $0.59\text{ s}^{-1}$ ; en superficie, 50 m y 100 m respectivamente). Esto reconfirma lo antes planteado de que en este periodo el paso de parcelas de aire por el ININ con concentraciones de especies que lleven a un mayor  $L_{OH}$  es todavía pobre en contribuciones de especies de la zona urbana, en tanto que en la altura ya hay mayor contribución.

Para el periodo entre las 12 y las 14 horas la contribución de  $L_{OH}$  de las especies: undecano, dodecano, tolueno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno y nonano es > 70% de total de los COV. Las más dominantes undecano y dodecano son entre 3 a 2 veces de mayor contribución que las otras 5 de la lista anterior conforme a la altura, presentando las mayores contribuciones en  $L_{OH}$  a nivel superficie. Se observa que la magnitud de los  $L_{OH}$  para el resto de las especies, excepto el tolueno, se mantiene relativamente constante independientemente del nivel de altura. Las especies C<sub>9+</sub> dominan con el 56%, 52% y 43% conforme a la altura, en tanto que los aromáticos se mantienen entre el 20% y el 25%. La suma total de los promedios de  $L_{OH}$  para las 30 especies consideradas también mostró una tendencia al incremento con la altura ( $0.70\text{ s}^{-1}$ ,  $0.47\text{ s}^{-1}$  y  $0.49\text{ s}^{-1}$ ; en superficie, 50 m y 100 m, respectivamente). Se presenta un incremento importante en la suma de los  $L_{OH}$  para superficie con respecto al mismo valor para el periodo previo a las 12 horas; mientras que a 50 m prácticamente se mantiene constante y a 100 m hay una disminución con respecto al periodo antes mencionado. Este resultado podría indicar la influencia de la llegada de masas de aire de la zona urbana y un mejor mezclado con las emisiones locales.

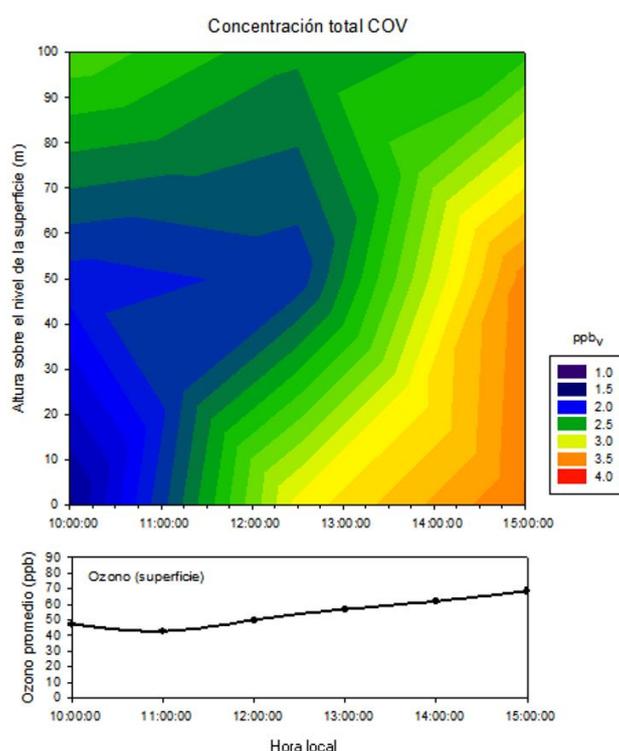
En el periodo posterior a las 14 horas sigue la dominancia del grupo undecano, dodecano, tolueno, 1,2,4-trimetilbenceno, y 1,2,3-trimetilbenceno, aunque la magnitud individual de sus contribuciones en  $L_{OH}$  es relativamente mayor que para los periodos anteriores, mostrando un incremento un tanto mayor conforme a la altura. A nivel superficie el dodecano es el dominante seguido de undecano. Sin embargo, a los 50 m se invierte la dominancia, para que a 100 m sea aún mayor la diferencia entre ambos. Se observa también una ligera variación en las contribuciones por familia, aunque sigue la dominancia de las especies C<sub>9+</sub>, seguida los BTEX y de los alquilbencenos independientemente de los niveles de altura: 36%-42%, 29%-30%, 13%-16%, respectivamente. En este periodo, la suma total de los promedios de  $L_{OH}$  para las 30 especies consideradas también mostró una tendencia al incremento con la altura ( $0.57\text{ s}^{-1}$ ,  $0.74\text{ s}^{-1}$  y  $0.74\text{ s}^{-1}$ ; en superficie, 50 m y 100 m respectivamente), y se invierte la tendencia con respecto a las sumas de periodo anterior con la menor magnitud a nivel superficie y las de los niveles 50 m y 100 m con la mayor en valores prácticamente iguales. Nuevamente se encuentra que por arriba del dosel promedio de la Sierra de las Cruces hay una mayor facilidad de llegada de masas de aire mejor mezcladas provenientes de la zona urbana.

## 5.4 Análisis temporal del perfil vertical

Con objeto de obtener un caracterización preliminar del perfil vertical de los regímenes químicos y la evolución temporal de las masas de aire que pasaron por el sitio ININ, se realizó un análisis gráfico del perfil temporal de las concentraciones promedio totales, la edad fotoquímica y de otros parámetros de interés. Para esto, se aplicó un procedimiento de interpolación lineal sencilla asumiendo que los promedios por nivel de altura a la mitad de cada periodo (10:00, 12:30 y 15:00 h) podrían representar razonablemente las concentraciones en esas horas.

### 5.4.1 Concentraciones promedio de COV

La Figura 37 presenta el perfil vertical-temporal interpolado con los datos disponible de las concentraciones promedio de COV con respecto a la altura y la hora del día, acoplado con los promedios de ozono medidos a nivel de superficie para las mismas fechas.

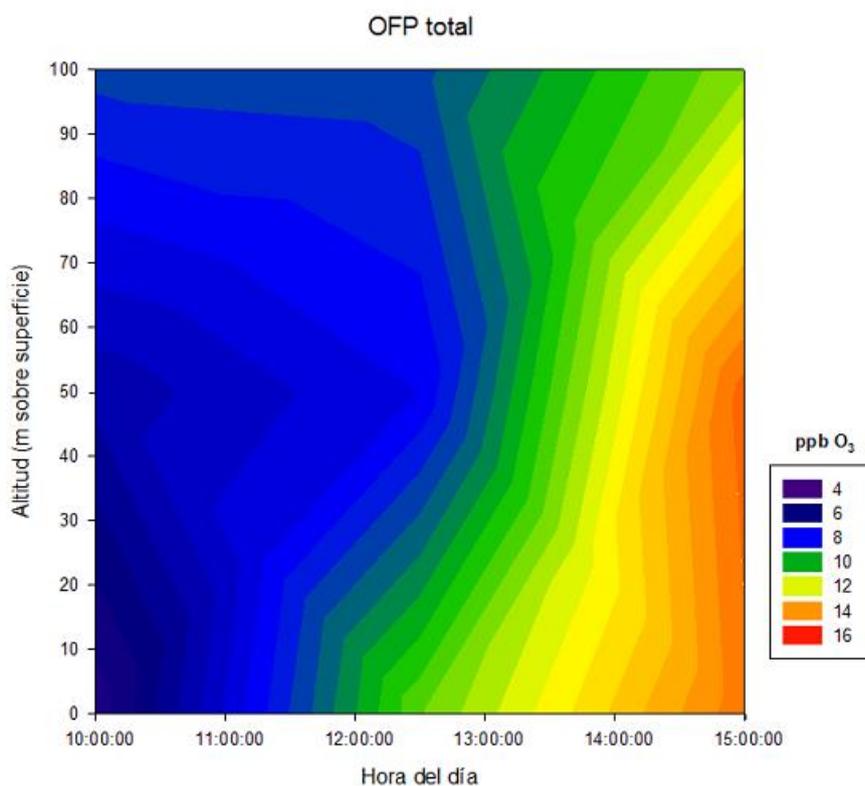


**Figura 37.** Perfil vertical y temporal del total de las sumas de las concentraciones promedio de 30 especies (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) medidas en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ en los niveles superficie, 50 m y 100 m para los tres periodos de muestreo: pre-12 h, 12 a 14 h, y post-14 h y el perfil de las concentraciones promedio de ozono en ese sitio para las mismas fechas. Datos de ozono de la estación ININ de la RAMA.

De la Figura 37 se aprecia que las concentraciones de COV por debajo de 1.5 ppb<sub>v</sub> presentan una especie de “cuña” de bajas concentraciones con la altura conforme va transcurriendo el día, para que después del mediodía se establezca un gradiente de concentraciones con los mayores niveles cerca de la superficie. Por la mañana, apenas es la llegada de parcelas de aire de la zona urbana y el mezclado todavía no es intenso en los primeros 70 m, aunque es posible que las mayores concentraciones que se aprecian en los 100 m sean todavía de remanentes de la capa

aislada por arriba de la capa de mezcla nocturna. Al medio día las concentraciones de COV se incrementan en superficie posiblemente por el paso más fluido de parcelas de aire de la zona urbana ya mezcladas en la vertical de la zona urbana. No obstante, este mecanismo todavía no está bien establecido a 50 m. Asimismo, los niveles a 100 m parecerían indicar que a los niveles en la altura ya se suman también las nuevas contribuciones que llegan de niveles más bajos. En el periodo mediodía a tarde la tendencia de las concentraciones es claramente a incrementarse y este mismo perfil se aprecia en la altura, lo cual coincide con el incremento tanto en la intensidad de viento como en la turbulencia vertical, incluyendo una definición más cerrada de la dirección de proveniencia del viento. Incluso, podría reflejar que el origen de las emisiones fue más lejano. En consecuencia, el perfil de la tarde representa la dilución vertical de los COV en una capa muy bien mezclada. El patrón de los promedios de ozono parece seguir la misma tendencia creciente de las concentraciones promedio de los 30 COV medidos en la capa cercana a la superficie.

En la Figura 38 se muestra la distribución temporal del perfil del total de las sumas de los promedios de OFP con respecto a la altura y la hora del día.

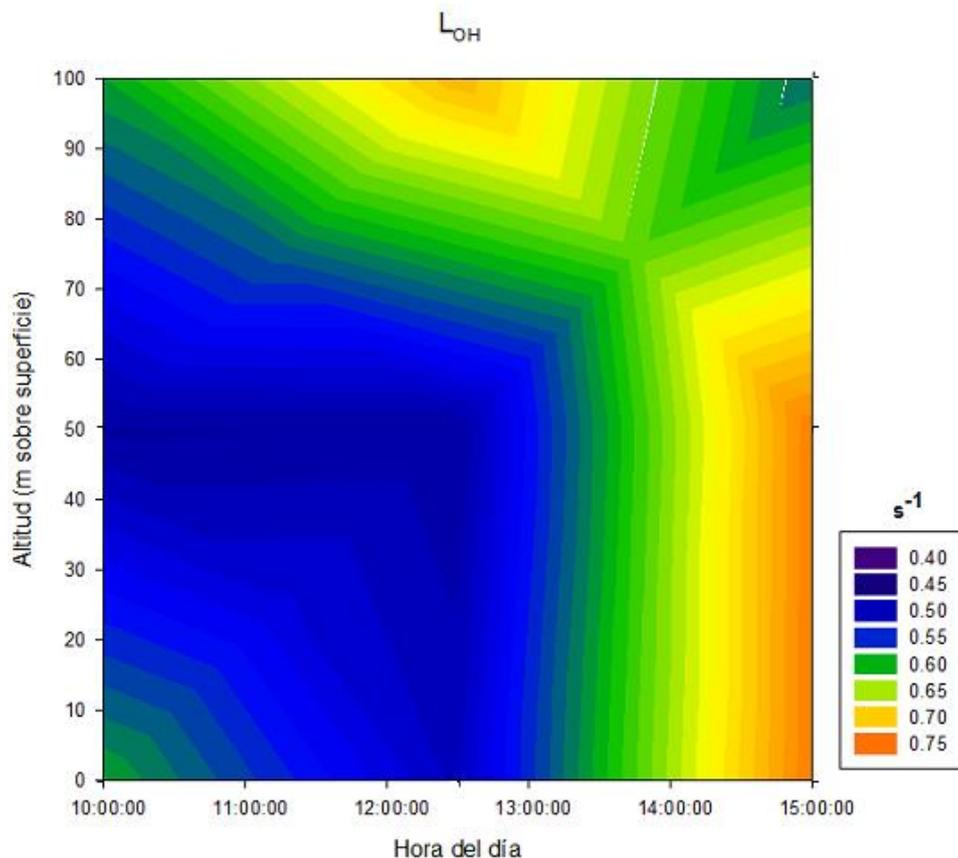


**Figura 38.** Distribución del perfil vertical y temporal del total de las sumas de los promedios de OFP de 30 especies (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) medidas en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos en los niveles superficie, 50 m y 100 m para los tres periodos de muestreo: pre-12 h, 12 a 14 h, y post-14 h.

La Figura 38 muestra que el potencial de formación de ozono registró un gradiente creciente tanto con respecto al tiempo como con la altura reflejando los efectos de mezclado y transporte

indicados para el perfil de las concentraciones de COV. Los niveles bajos de OFP ( $\sim 4 - 8 \text{ ppb}_v \text{ O}_3$ ) del perfil de la mañana indican que las concentraciones de especies de COV con alto OFP (alquilbencenos y algunos BTEX) son bajas independientemente de la altura. El perfil en torno al medio día indica un ligero incremento en las concentraciones de COV en superficie por la llegada de parcelas de aire con menor tiempo de viaje desde la zona urbana con una dominancia persistente de especies de COV con bajo OFP hacia mayores niveles. La evolución del perfil después de las 13 horas refleja el efecto del mezclado vertical y la dilución por el viento en la altura, teniéndose las mayores concentraciones dentro de la capa de los primeros 50 m, indicando que las concentraciones de alquilbencenos y otros BTEX, excepto benceno, fueron mayores en las parcelas de aire muestreadas, es decir, tuvieron un tiempo de recorrido más corto desde las zonas de su emisión.

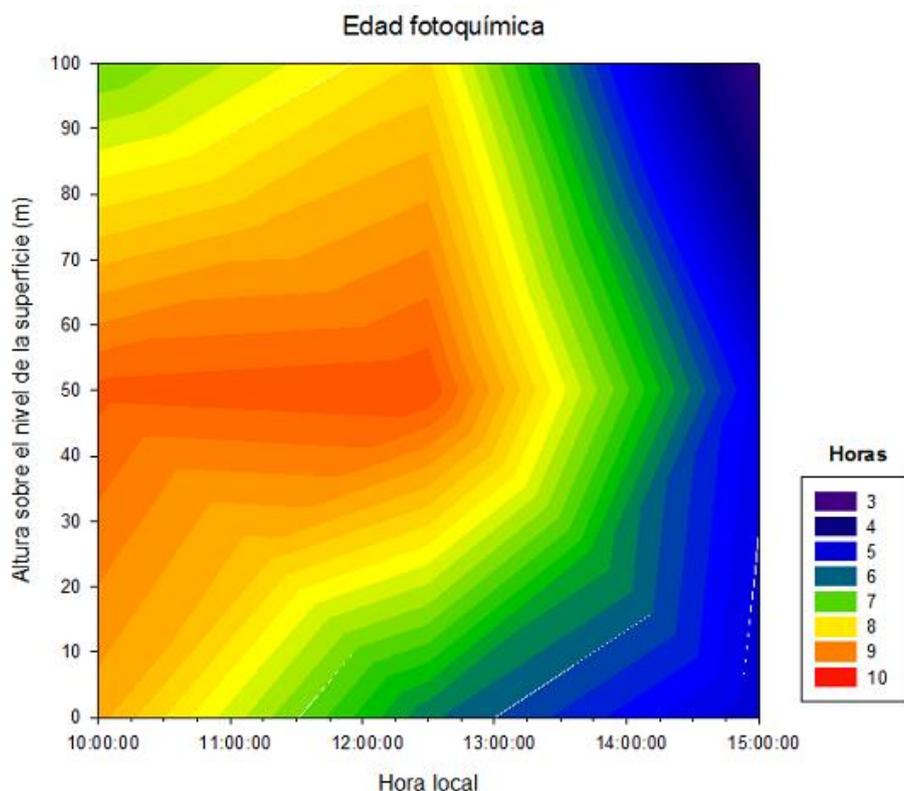
En contraste, el perfil-temporal de las sumas de los promedios de  $L_{OH}$  mostrado en la Figura 39 muestra que el gradiente de este parámetro no fue uniforme en la evolución del perfil. Por la mañana, en los niveles superficie y 100 m el perfil de reactividad OH-COV fue de unos  $0.6 \text{ s}^{-1}$  mientras que a los 50 m fue ligeramente menor, para incrementarse nuevamente a los 100 m. Este patrón puede deberse a que especies como undecano y dodecano poseen un potencial  $L_{OH}$  relativamente mayor que se amplifica al tener estos compuestos en una alta concentración.



**Figura 39.** Perfil vertical y temporal del total de las sumas de los promedios de  $L_{OH}$  de 30 especies ( $C_6-C_{12}$ ) del total de las mediciones realizadas en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos en los niveles superficie, 50 m y 100 m para los tres periodos de muestreo: pre-12 h, 12 a 14 h y post-14 h.

Para el mediodía, el potencial  $L_{OH}$  en los primeros 70 m sobre la superficie siguió manifestando niveles bajos. Sin embargo, a mayor altura, las parcelas de aire contenían un mayor potencial ( $> 0.70 \text{ s}^{-1}$ ) en reflejo de la alta concentración en especies  $C_9+$ . En las primeras horas de la tarde se registra el paso de masas de aire con  $L_{OH}$  a lo largo de los primeros 60 m para partir de ahí decrecer por el efecto de dilución por mayor intensidad de viento y dilución.

El perfil temporal idealizado de la edad fotoquímica obtenida a través del análisis de los promedios de las concentraciones de tolueno y benceno para los periodos de muestreo y los tres niveles se despliega en la Figura 40.

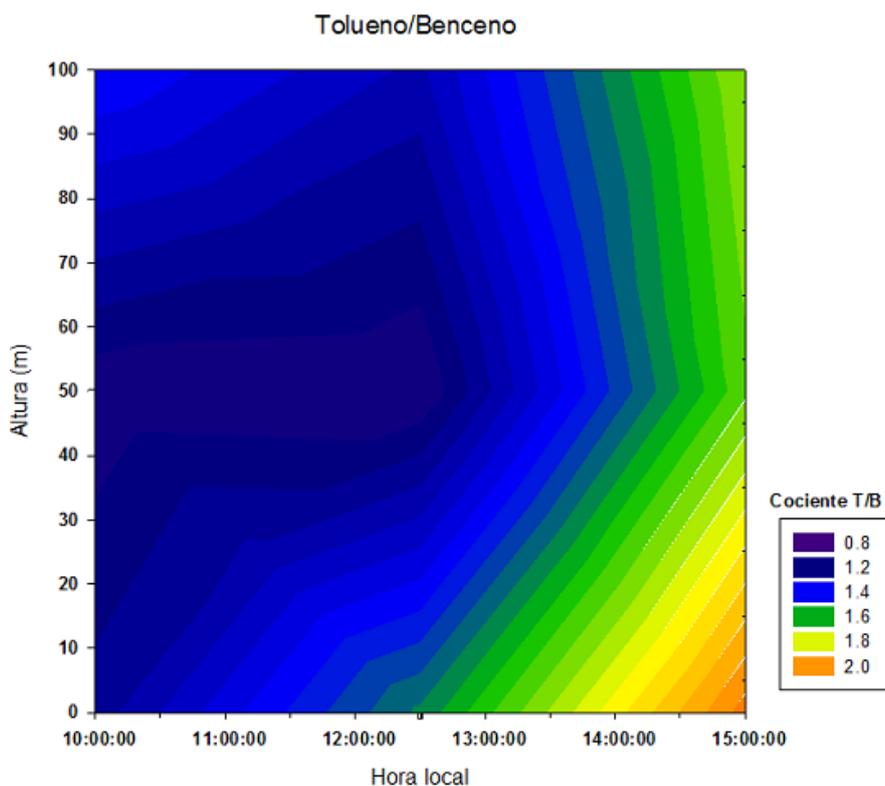


**Figura 40.** Perfil vertical y temporal de la edad fotoquímica de las 30 especies ( $C_6-C_{12}$ ) medidas en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos en los niveles superficie, 50 m y 100 m para los tres periodos de muestreo: pre-12 h, 12 a 14 h y post-14 h.

El perfil de la edad fotoquímica confirma en buena medida las inferencias que se han realizado respecto a la combinación de factores que dificultan la fácil llegada de parcelas de aire al sitio de medición y como la evolución del mezclado vertical y de la intensidad de viento influyen directamente en las concentraciones de los COV con potencial reactivo. Por la mañana las parcelas de aire tienen mayor edad a nivel de 50 m que en superficie y a 100 m, por el hecho de que cerca de la superficie hay contribuciones locales que pueden influir en los niveles pero que no logran a mezclarse eficientemente en este primer nivel. No obstante, a 100 m al no tener restricciones de flujo, las parcelas de aire presentan menor edad por haber sido transportadas más rápidamente. Para mediodía todavía persiste ese efecto de estratificación, a pesar de que en superficie ya pasan parcelas más jóvenes. La edad de las parcelas a 100 m ya muestra que ocurre mezclado vertical por arriba de los 50 m. Para la tarde, la combinación de un mejor

mezclado y mayor intensidad de viento descomponen el perfil de antes del mediodía y se homogeniza la edad de las parcelas de aire en todos los niveles a edades fotoquímicas de entre 3 y 4 horas.

Finalmente, y con objeto de identificar el perfil de la variación del cociente tolueno/benceno como indicador de la influencia de emisiones de tipo vehicular, se construyó la Figura 41 siguiendo el mismo concepto de las gráficas previas.



**Figura 41.** Perfil vertical y temporal del cociente de concentraciones promedio Tolueno/Benceno (ppbv/ppbv) medidas en la campaña de noviembre de 2017 en el ININ para los muestreos en los niveles superficie, 50 m y 100 m para los tres periodos de muestreo: pre-12 h, 12 a 14 h y post-14 h.

La representación gráfica del perfil temporal de la evolución del cociente T/B es muy similar al perfil de la edad fotoquímica y corrobora el hecho de que conforme avanza el día, la contribución de COV de origen vehicular (cociente T/B ~ 2 en túneles) es mayor. Por la mañana el cociente indica una remoción parcial de tolueno importante que cada vez es menor hasta que a media tarde, cuando el transporte de los vientos está bien establecido y es más intenso, se aproxima a los típicos de los túneles en el área urbana, aunque esto sólo se observa a nivel superficie, lo que sugiere una fuerte contribución de emisiones regionales locales.

## 5.5 Análisis combinado de trayectorias por evento

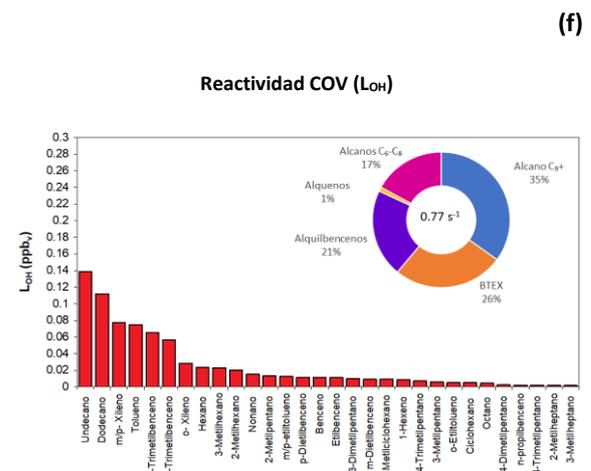
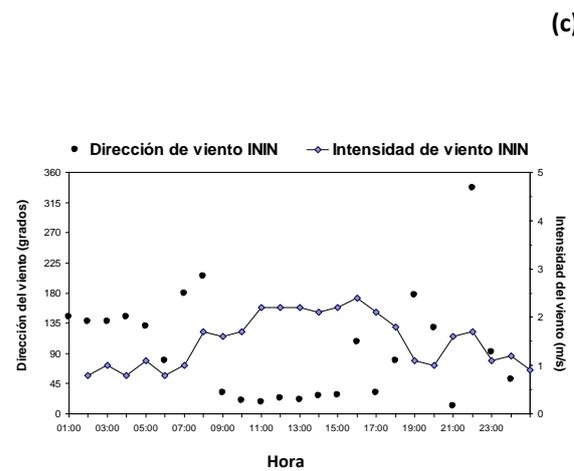
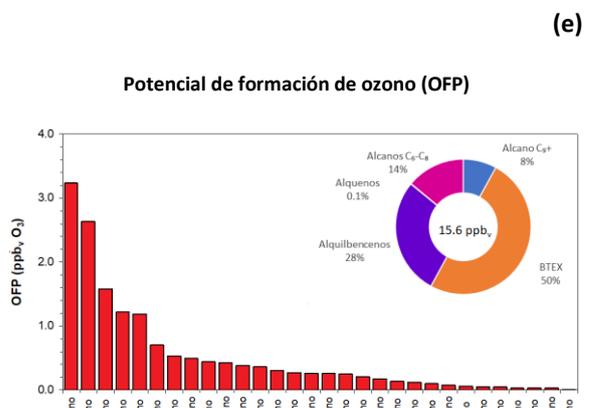
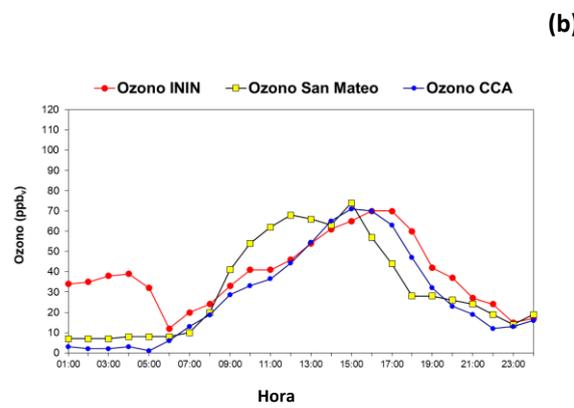
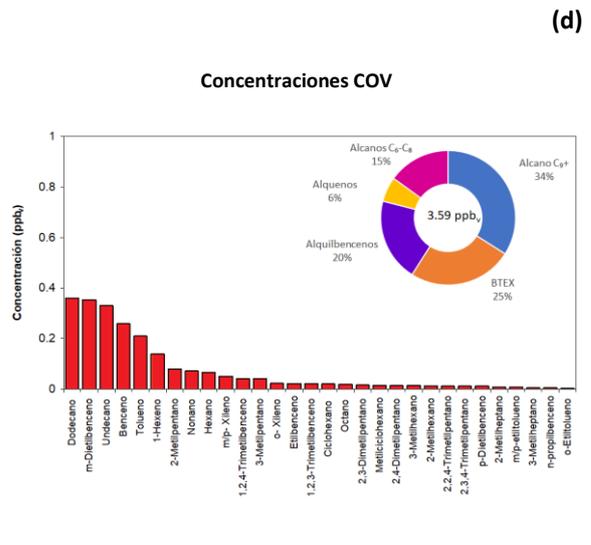
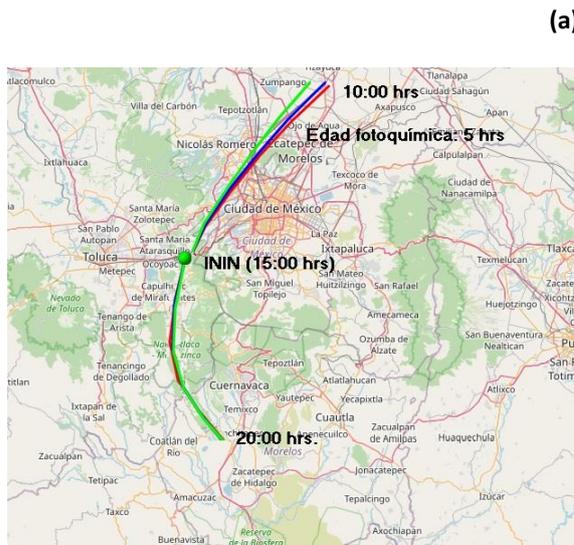
Con objeto de analizar con mayor detalle el posible origen y destino de las masas de aire conteniendo los COV determinados en el ININ, se construyeron gráficas de trayectorias combinadas de retroceso (backward) y de avance (forward) con el modelo HYSPLIT con inicio a las 15:00 horas, bajo la suposición de que, en este punto del día, las masas de aire pasando por el ININ mantenían todavía cierto potencial de formación de ozono y de reactividad fotoquímica capaz de incrementar la producción de  $O_3$  cuyo máximo se registraron horas más tarde, en todos los días estudiados. Además de que, prácticamente en todos los días el muestreo con el globo el último periodo abarco entre las 14 y las 15 horas, lo cual permitió una mejor comparación.

La duración del transporte “backward” se definió a partir del cálculo de la edad fotoquímica antes determinado para las concentraciones promedio de tolueno y benceno, mientras que la duración de la trayectoria de avance se fijó en 5 horas, asumiendo que a las 20:00 h cualquier influencia de los COV estaría terminada y que el ozono remanente medido en las estaciones de monitoreo a esta hora representaba la suma del ozono ya contenido en las masas de aire en su paso por el ININ y el adicional producido con la influencia de los COV medidos más otros que no fueron determinados con la metodología analítica aplicada.

El modelo HYSPLIT fue aplicado utilizando la base de datos NARR (North American Regional Analysis) asumiendo el modelo vertical para el cálculo de tres trayectorias cuya alturas (20 m, 50 m y 100 m) fueron mantenidas constantes sobre la altura del terreno. La base NARR representa una malla con una resolución de aproximadamente 32 km entre los nodos.

Los resultados de las trayectorias fueron integrados con los resultados de las concentración de los COV medidos y su total, incluyendo el total del potencial de formación de ozono (OFP) y de la reactividad ( $L_{OH}$ ) para el nivel de muestreo de 50 m de altura para cada día. Se escogió este nivel considerando que a nivel de superficie podría haber más influencia local, mientras que al nivel 100 m, la interacción con emisiones en superficie podrían estar más limitadas. Se asumió que la altura para el cálculo de la trayectoria a 20 m representaría el flujo de las masas de aire ligeramente arriba del dosel de los árboles a lo largo de la trayectoria, por lo que la interpretación del origen y destino de éstas podría ser “representada” por el espacio comprendido entre estas dos trayectorias. Asimismo, la integración gráfica incluyó los perfiles de las concentraciones horarias de ozono registradas tanto en el ININ como en los Valles de México (estación CCA) y de Toluca (estación San Mateo) a fin de facilitar la interpretación de las trayectorias resultantes con la hora de registro del máximo de ozono. Finalmente, también se incluyeron los perfiles horarios de dirección e intensidad de viento registrados en el ININ como apoyo para la interpretación de las trayectorias. Las Figuras 42 a 46 presentan esta integración para los días: 22, 23, 24, 27 y 28 de noviembre de 2017.

La Figura 42 muestra que el origen potencial de los COV contenidos en las masas de aire el miércoles 22 a 20 m, 50 m, y 100 m, que pasaron por el ININ a las 15 horas, fue sobre el N-NNE de la zona metropolitana en la zona de Zumpango a las 10:00 a.m.



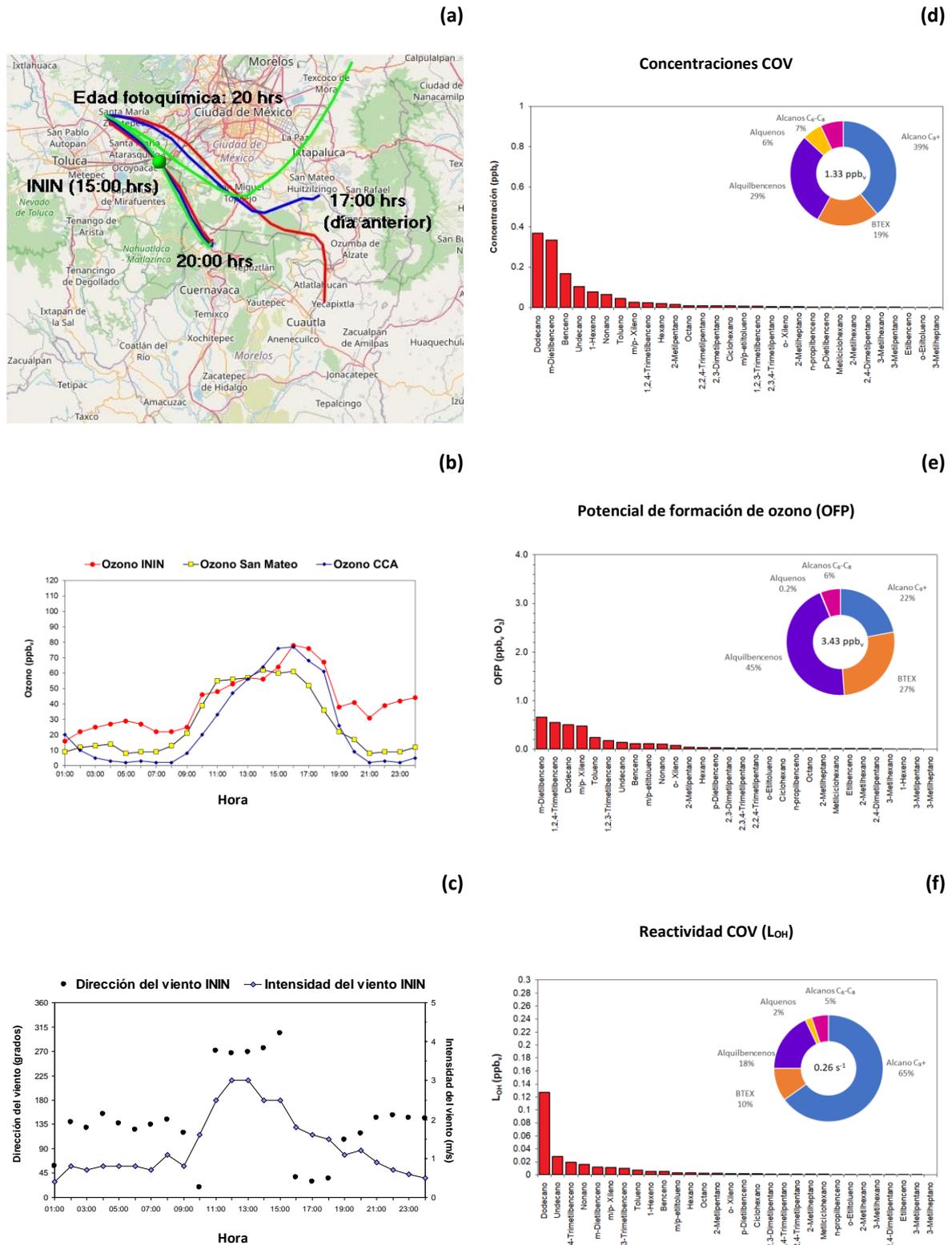
**Figura 42.** Análisis del origen y destino de parcelas de aire con paso por el ININ el 22 de noviembre de 2017. (a) Trayectoria combinada "Backward/Forward" con inicio a las 15:00 horas local; (b) perfil horario de ozono en ININ, CCA y San Mateo; (c) perfil horario de dirección e intensidad de viento en ININ; (d) distribución de las concentraciones de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) y su porcentaje de abundancia por grupo; (e) distribución OFP y el porcentaje de contribución por grupo; y (f), distribución de la reactividad OH-COV y el porcentaje de contribución por grupo. Los números en los círculos representan la suma total respectiva.

Las parcelas de aire siguieron el trayecto Ecatepec, cruzan el periférico norte sobre Tlalnepantla y parte del lado oriente de la CDMX donde pudieron recoger emisiones de COV tanto de origen vehicular pesado como ligero, además de emisiones industriales. Posteriormente a mediodía, las parcelas de aire suben por las laderas de Atizapán a la Sierra de las Cruces para cruzar la zona de la Marquesa a media tarde. La edad fotoquímica estimada fue de 5 horas, que se puede interpretar como el recogimiento de la carga más fuerte de COV de las masas de aire por la mañana y que pudo dominar sobre las concentraciones ya contenidas en las parcelas que evidentemente eran mucho más bajas. Posteriormente, después de su paso por el ININ, las parcelas de aire viajaron sobre la ladera poniente de la Sierra de las Cruces sin llegar a integrarse al valle de Toluca, para cruzar por el sur de Cuernavaca a las 8 de la noche.

A las 15 horas, el promedio horario de ozono ya había alcanzado el máximo en CCA (71 ppb<sub>v</sub>) y San Mateo (74 ppb<sub>v</sub>), mientras que en el ININ todavía no se registraba el pico. Éste ocurrió a las 17 horas con 70 ppb<sub>v</sub>. La trayectoria combinada no muestra conexión entre las tres estaciones, lo que indica que el origen de las trayectorias fue diferente en cada caso. El viento registrado a nivel de los 10 m en el ININ fue dominante del NNE entre las 9 y las 17 horas con una intensidad de entre 2 y 2.5 m/s para descomponerse a partir de las 17 horas. El contenido de los COV medidos en las parcelas de aire en el periodo post-14 horas a las 15 horas en el nivel de 50 m, tuvieron una concentración integrada de 3.59 ppb<sub>v</sub> dominando en orden decreciente, el dodecano, m-dietilbenceno, undecano, benceno y tolueno. El OFP fue de 15.6 ppb<sub>v</sub> O<sub>3</sub>, con una amplia contribución de m/p-xileno, tolueno, 1,2,4-trimetilbenceno, o-xileno y 1,2,3-trimetilbenceno, en ese orden. Por otro lado, el L<sub>OH</sub> total fue de 0.77 s<sup>-1</sup>, siendo los mayores contribuyentes: undecano, dodecano, m/p-xileno, tolueno y 1,2,3-trimetilbenceno. Como antes se mencionó, dominaron especies emitidas por motores a Diésel sobre las de emisiones de motores a gasolina. La contribución a OFP fue por emisiones de ambas fuentes vehiculares, mientras que para L<sub>OH</sub> dominaron las de Diésel. En conclusión, este día, a pesar de que ocurrió un transporte intercuenca de COV, este transporte no influyó en la ocurrencia de mayores niveles de ozono en la cuenca atmosférica receptora.

El jueves 23 de noviembre, la trayectoria integrada considerando la edad fotoquímica de 20 horas (Figura 43), muestra que entre la superficie y los 50 m las parcelas de aire tuvieron su origen en el SE de la ZMCM, en el sector de Tenango del Aire a las 17 horas del día anterior. Rápidamente al anochecer las parcelas ascendieron por la ladera oriental-sur de la Sierra de Chichinautzin para seguir un patrón de trayectorias muy uniforme por arriba de los 2600 m con paso por el Ajusco cerca de la medianoche y seguir en la altura cerca de la cresta oriental de la Sierra de las Cruces hasta cruzar hacia Xonacatlán al NE del valle de Toluca entre las 6 y las 8 de la mañana manteniendo la misma altitud. En ese sector geográfico cambian rumbo al SO lentamente para que entre 11 y las 15 horas avanzaran hacia el ININ. Posteriormente, las parcelas continuaron viajando del lado poniente de la Sierra de las Cruces hacia el SE para pasar a las 20 horas por el sector de las Lagunas de Zempoala. Como consecuencia de este recorrido, la colección COV por las masas de aire a los 50 m fue limitada llevando a una concentración integrada de 1.33 ppb<sub>v</sub> siendo las especies dominantes: dodecano, m-dietilbenceno, benceno, undecano y hexano, especies relativamente estables. El OFP fue de 3.4 ppb<sub>v</sub> O<sub>3</sub> y la reactividad L<sub>OH</sub> de 0,24 s<sup>-1</sup>. El ozono registrado a las 15:00 horas en el ININ fue menor al registrado en el CCA (64 y 76 ppb<sub>v</sub>, respectivamente) y mayor al de San Mateo (60 ppb<sub>v</sub>). El máximo en el ININ fue a

las 17:00 h con 76 ppb<sub>v</sub>, pero a esa hora ya en el CCA se registraron 68 ppb<sub>v</sub> y en San Mateo 52 ppb<sub>v</sub>.

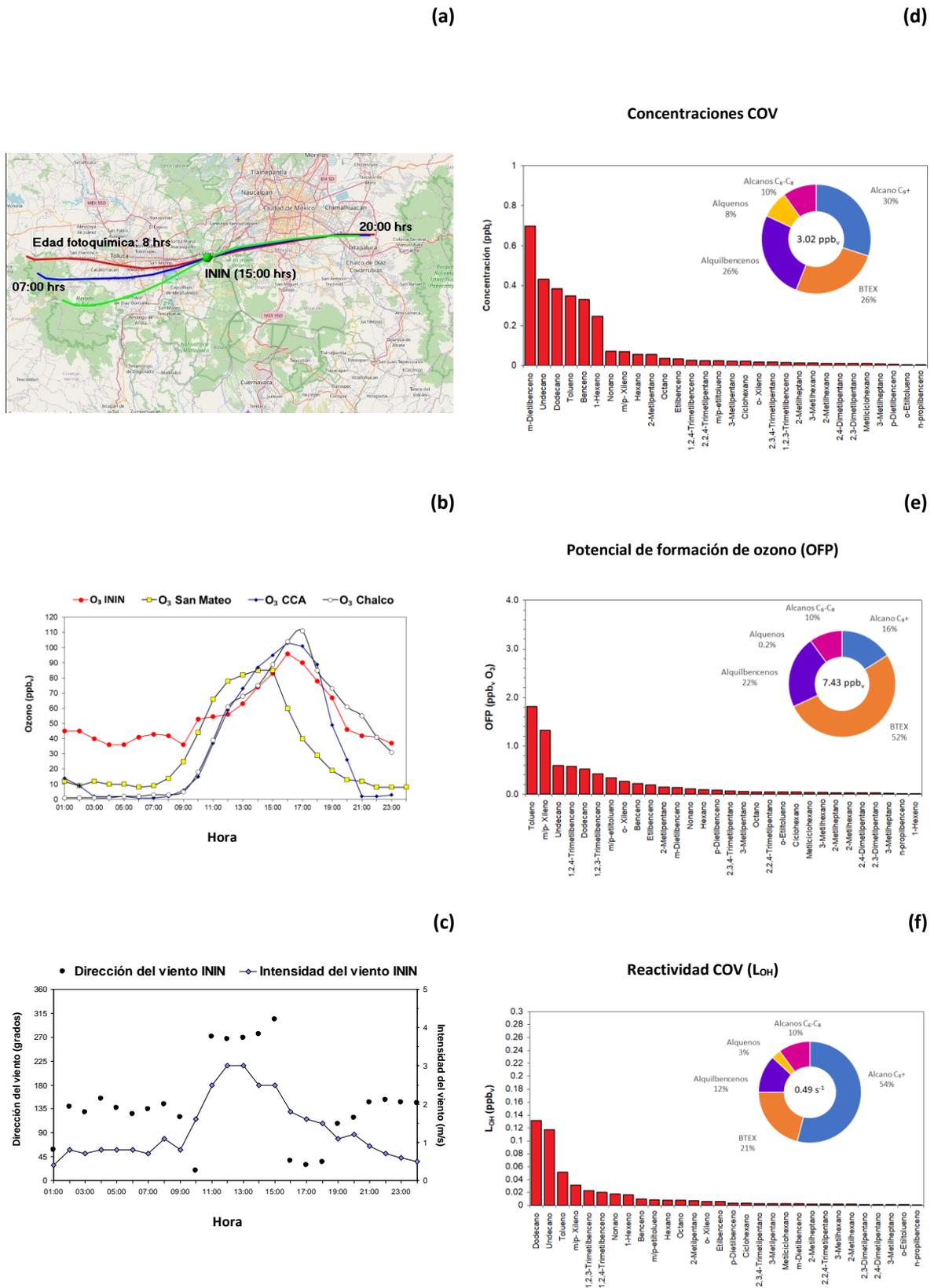


**Figura 43.** Análisis del origen y destino de parcelas de aire con paso por el ININ el 23 de noviembre de 2017. (a) Trayectoria combinada “Backward/Forward” con inicio a las 15:00 horas local; (b) perfil horario de ozono en ININ, CCA y San Mateo; (c) perfil horario de dirección e intensidad de viento en ININ; (d) distribución de las concentraciones de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) y su porcentaje de abundancia por grupo; (e) distribución OFP y el porcentaje de contribución por grupo; y (f), distribución de la reactividad OH-COV y el porcentaje de contribución por grupo. Los números en los círculos representan la suma total respectiva.

Antes de las 10 de la mañana el viento registrado en superficie en el ININ fue dominante del SE, para a partir de este periodo cambiar al NO y luego al N-NE. La relativa moderada producción de ozono pudo deberse a que el potencial de formación de ozono fue bajo, siendo factible que las emisiones biogénicas de COV como isopreno y carbonilos de los bosques en la Sierra de las Cruces hayan entrado en reacción con los NO<sub>x</sub> de las carreteras entre la CDMX y Toluca para producir parte del ozono registrado. No se observa interacción de tipo intercambio entre cuencas atmosféricas entre los valles de México y Toluca.

Sin embargo, la trayectoria integrada para el viernes 24 de noviembre mostrada en la Figura 44 claramente muestra la ocurrencia de un transporte de masas de aire con origen en Toluca con paso por el ININ, cruzando el sur de la CDMX y destino Los Reyes la Paz al oriente de la ZMCM. La edad estimada de las parcelas de aire fue de 8 horas ubicando el origen en la zona periurbana poniente de la zona metropolitana de Toluca. Si bien, la suma de las concentraciones de COV de las 30 especies medidas a 50 m a las 15 horas fue de 3.02 ppb<sub>v</sub>, la presencia de alquilbencenos fue importante. Dominaron: m-dietilbenceno, undecano, dodecano, tolueno y benceno en ese orden. Es decir, contribuciones de emisiones de motores a Diésel, con presencia importante de emisiones de motores a gasolina. El potencial de formación de ozono a las 15 horas en el nivel de 50 m en el ININ fue de 7.4 ppb<sub>v</sub> O<sub>3</sub> y la reactividad L<sub>OH</sub> de 0.49 s<sup>-1</sup>. En el primer caso, dominaron ampliamente el tolueno y el m/p-xileno, ambos indicadores de emisiones de motores a gasolina, mientras que en L<sub>OH</sub> fueron undecano y dodecano. En comparación con el día 22 de noviembre, las sumas de COV, OFP y L<sub>OH</sub> para el 24 son aproximadamente la mitad de los registrados el 23, pero hubo una importante diferencia en los niveles de ozono registrados que claramente indican que conforme se fueron consumiendo los acumulados tanto de OFP como de L<sub>OH</sub> en la ruta de la trayectoria, los niveles de ozono se fueron incrementando.

En la gráfica correspondiente al perfil de ozono se incluyeron los registros de la estación Chalco al extremo sur de la ZMCM para investigar si las condiciones de transporte atmosférico llevaron a registros atípicos de O<sub>3</sub>. La gráfica correspondiente muestra que la estación San Mateo en Toluca registró su máximo a las 14 horas con 85 ppb<sub>v</sub> mientras que en el ININ el promedio horario fue de 75 ppb<sub>v</sub>. Para esta hora tanto en el CCA como Chalco los registros fueron ya mayores 85 y 77 ppb<sub>v</sub>, respectivamente, indicando que posiblemente las emisiones matutinas de precursores dentro del Valle de México pudieron ser las responsables. A las 15 horas, en San Mateo el ozono empieza a declinar (85 ppb<sub>v</sub>), mientras que en el ININ a incrementarse (83 ppb<sub>v</sub>). En el CCA y Chalco los niveles continuaron al incremento (89 y 95 ppb<sub>v</sub>, respectivamente). Para las 16 horas, se alcanza el máximo en el ININ con 96 ppb<sub>v</sub>, mientras que en San Mateo ya va en caída con 60 ppb<sub>v</sub>. El CCA también alcanza su máximo con un promedio horario similar al de Chalco de 104 ppb<sub>v</sub>, en ambos casos posiblemente ya recibieron contribuciones de Toluca. Para las 17 horas el ozono en el ININ empieza a declinar con promedio de 90 ppb<sub>v</sub> lo mismo que en CCA con 101 ppb<sub>v</sub>, en tanto que en San Mateo se registra un promedio de 40 ppb<sub>v</sub>. Sin embargo, en Chalco se registra el promedio máximo con 111 ppb<sub>v</sub>. Después de esta hora los registros de ozono tendieron a declinar, aunque a las 20 horas, el ozono en Chalco todavía tenía 61 ppb<sub>v</sub> a pesar de que en esta hora el efecto de titulación de O<sub>3</sub> por NO “fresco” empezaba a dominar. El viento en superficie en el ININ fue dominante del O con paso por el NO con vientos entre 1.5 y 3 m/s.



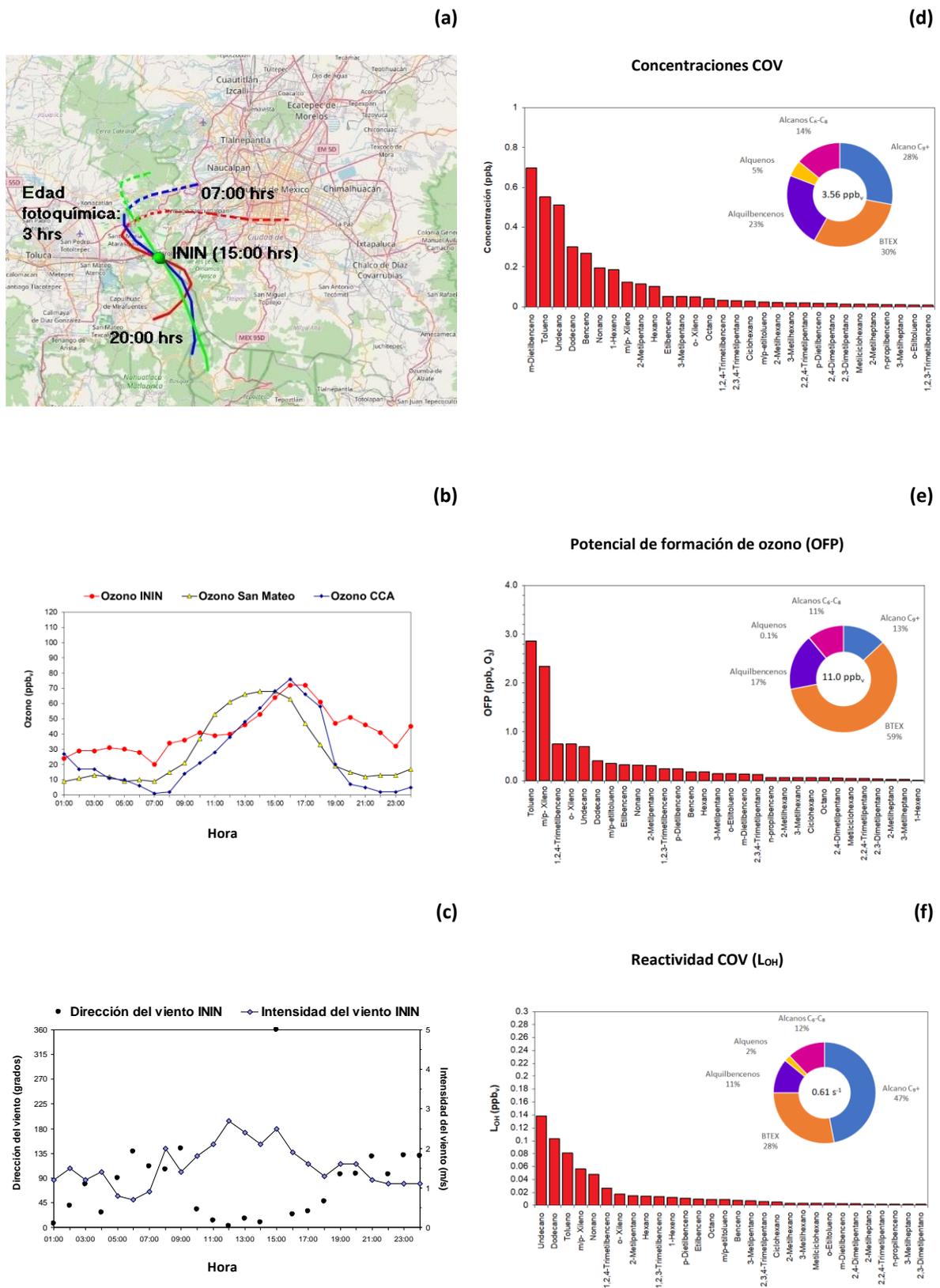
**Figura 44.** Análisis del origen y destino de parcelas de aire con paso por el ININ el 24 de noviembre de 2017. (a) Trayectoria combinada “Backward/Forward” con inicio a las 15:00 horas local; (b) perfil horario de ozono en ININ, CCA y San Mateo; (c) perfil horario de dirección e intensidad de viento en ININ; (d) distribución de las concentraciones de COV (C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>) y su porcentaje de abundancia por grupo; (e) distribución OFF y el porcentaje de contribución por grupo; y (f), distribución de la reactividad OH-COV y el porcentaje de contribución por grupo. Los números en los círculos representan la suma total respectiva.

Los resultados de este día sugieren que las condiciones meteorológicas favorecieron tanto la formación local de ozono en cada valle, como el transporte intercuenca de masas de aire ricas en ozono con un potencial moderado de COV de formación de ozono y reactividad OH todavía importante del Valle de Toluca al de México, que se sumó a las condiciones de formación locales. De hecho, el  $L_{OH}$  integrado ( $0.49 \text{ s}^{-1}$ ) medido a las 15 horas en el ININ fue mayor que el de los días previos.

Para el lunes 27 de noviembre (Figura 45) la trayectoria integrada fue construida tanto considerando la edad fotoquímica calculada y asumiendo la posición de las parcelas de aire a las 7 de la mañana, toda vez que la edad fotoquímica resultó en 3 horas. Cabe mencionar que en este día en particular el muestreo en el nivel de 50 m presentó problemas de arranque en el muestreador y no pudo ser determinada la composición de los COV en este nivel, por lo que la distribución de las concentraciones se obtuvo mediante una interpolación lineal entre los resultados del nivel superficie y los 100 m. La trayectoria de acuerdo con la edad fotoquímica muestra que la recolección de las emisiones de COV más fuertes por las parcelas de aire que pasaron por el ININ a las 15 horas fueron del lado de la ladera con cara al Valle de Toluca en la zona de Santa María Atarasquillo donde cruzan varias carreteras realizando un recorrido en tres horas de apenas unos 11 km. Esto pudo ser la causa del enriquecimiento de especies relativamente reactivas que se sumaron a las que ya acarreaban las parcelas. Las líneas segmentadas mostradas en la figura de las trayectorias correspondientes pertenecen al seguimiento de las trayectorias hasta las 7 de la mañana e indican que provinieron del sector centro-NE de la CDMX y suben la ladera oriental de la Sierra de las Cruces por la zona de Naucalpan para cruzarla entre las 9 y 10 de la mañana y pasar del otro lado de la cresta.

A las 15 horas, la concentración estimada de los COV medidos a 50 m fue de  $3.56 \text{ ppb}_v$ , con un OFP de  $11.0 \text{ ppb}_v \text{ O}_3$  y un  $L_{OH}$  integrado de  $0.61 \text{ s}^{-1}$ . La concentración fue similar al día 22 cuya trayectoria tuvo un origen también del lado de la ZMCM, en tanto que el OFP fue ligeramente menor. No obstante, la reactividad OH-COV fue mayor que los días previos. Las especies dominantes fueron: m-dietilbenceno, tolueno, undecano, dodecano y benceno en ese orden, mostrando nuevamente mezcla de emisiones vehiculares por gasolina y Diésel. En OFP, el tolueno y el m/p-xileno fueron por mucho las dominantes sobre las más cercanas: 1,2,4-trimetilbenceno, o-xileno y undecano, lo que sugiere que dominaron las emisiones de vehículos a gasolina. En tanto que en el total de  $L_{OH}$  el orden fue: undecano, dodecano, tolueno, m/p-xileno y nonano. Sin embargo, la producción de ozono no fue tan sobresaliente.

La concentración promedio de ozono a las 15 horas en el ININ fue de  $64 \text{ ppb}_v$ , mientras que en el CCA y San Mateo fue similar en  $68 \text{ ppb}_v$ . De hecho, el máximo en San Mateo fue una hora antes con ese mismo valor. El máximo en ININ se registró entre las 16 y 17 horas con  $72 \text{ ppb}_v$ , mientras que en el CCA fue de  $76 \text{ ppb}_v$ . Posterior a las 17 horas el ozono tendió a bajar rápidamente. La trayectoria posterior a las 15 horas osciló en torno a la cresta de la Sierra de las Cruces con una parte sobre el lado de Contreras y la zona boscosa del Ajusco por arriba de los 2700 msnm, para a las 20 horas pasar por la zona de las Lagunas de Zempoala. La dirección de viento en superficie fue dominante del N-NNE en el periodo con horas de luz, para después ser del NE-E por la tarde. La intensidad de viento fue entre 1 y 2.5 m/s, esto es, vientos ligeros.



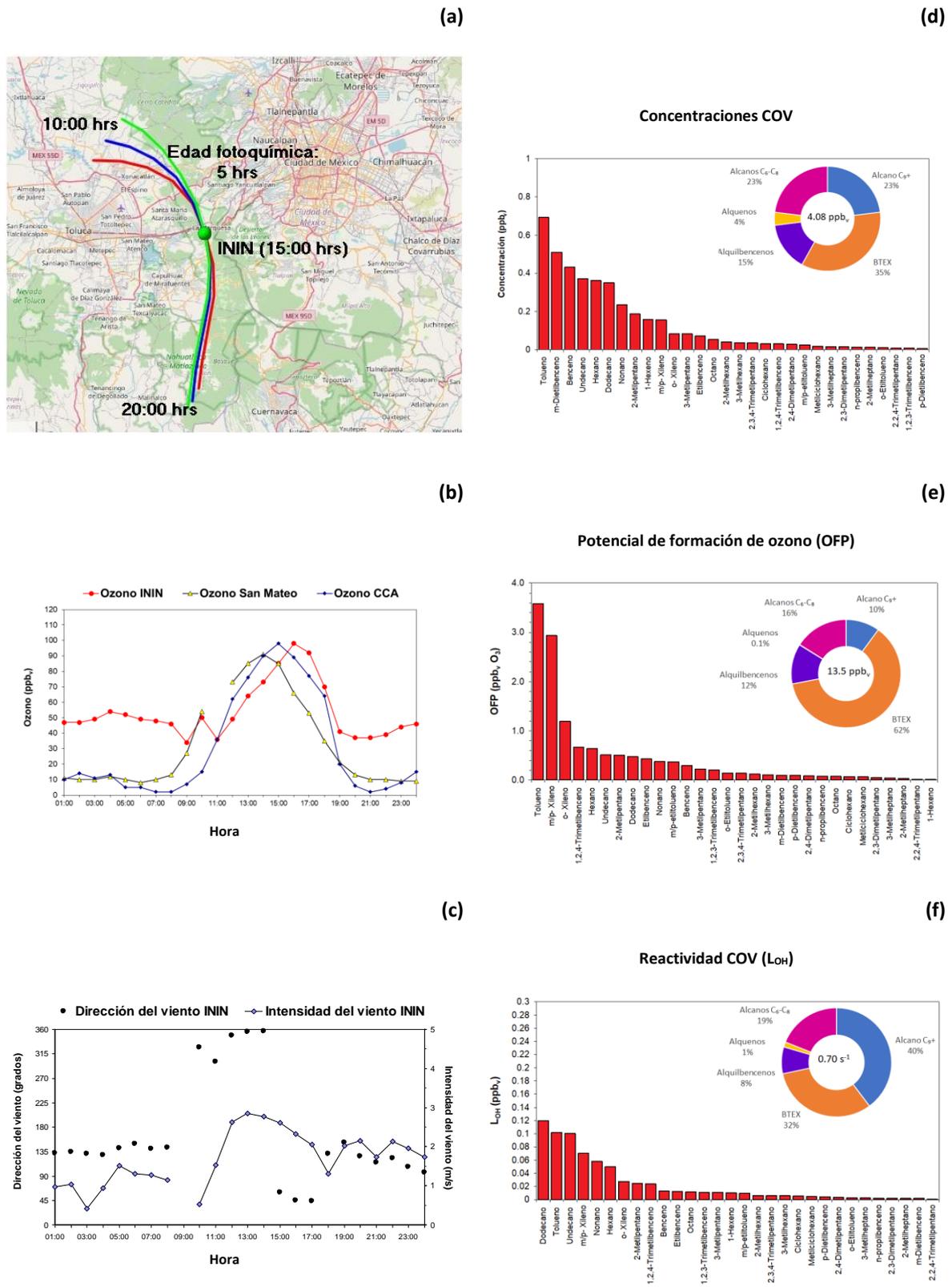
**Figura 45.** Análisis del origen y destino de parcelas de aire con paso por el ININ el 27 de noviembre de 2017. (a) Trayectoria combinada “Backward/Forward” con inicio a las 15:00 horas local; (b) perfil horario de ozono en ININ, CCA y San Mateo; (c) perfil horario de dirección e intensidad de viento en ININ; (d) distribución de las concentraciones de COV ( $C_6-C_{12}$ ) y su porcentaje de abundancia por grupo; (e) distribución OFF y el porcentaje de contribución por grupo; y (f), distribución de la reactividad OH-COV y el porcentaje de contribución por grupo. Los números en los círculos representan la suma total respectiva. La línea segmentada en (a) representa la trayectoria resultante para 10 horas de viaje en retroceso.

Dado que en la aproximación realizada sí ocurrió el paso de las parcelas de aire a través de la Sierra de las Cruces de ida y vuelta, se podría decir que hubo intercambio, aunque no hubo conexión ni posibilidad de impacto por ozono en las estaciones tomadas como referencia, posiblemente porque las emisiones de  $\text{NO}_x$  fueron reducidas a lo largo de la trayectoria a pesar de llevar un relativamente alto OFP y  $\text{L}_{\text{OH}}$ .

Finalmente, el día 28 de noviembre se obtuvo que la trayectoria integrada fue un tanto similar a la del 27 (Figura 46). La edad fotoquímica estimada fue de 5 horas, con la particularidad que tuvo inicio en el sector rural al N de la zona metropolitana del Valle de Toluca cerca de las 10 horas. Esta área se caracteriza por actividad agrícola con tráfico pesado de transporte de carga a Diésel, quemas de residuos agrícolas y biomasa. Las parcelas de aire ascienden la ladera de la Sierra de las Cruces por el sector de Santa Cruz Huitzilapan para dirigirse hacia la Marquesa cruzando varias carreteras de alto tráfico en su desplazamiento. Las parcelas de aire que pasan a las 15 horas en el nivel de 50 m tienen una concentración integrada de los 30 COV medidos de 4.08  $\text{ppb}_v$ , dominando tolueno, m-dietilbenceno, benceno, undecano y hexano. Esta fue la mayor concentración registrada en la campaña. El OFP en las mediciones post-14 horas fue de 13.5  $\text{ppb}_v \text{ O}_3$  y el  $\text{L}_{\text{OH}}$  de  $0.70 \text{ s}^{-1}$ . En ambos casos, también fueron los valores máximos de la campaña. Las especies con mayor contribución al OFP fueron tolueno, m/p-xileno, o-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno, y hexano. Claramente dominaron emisiones vehiculares de vehículos a gasolina. Las especies que más contribuyeron al  $\text{L}_{\text{OH}}$  fueron dodecano, tolueno, undecano, m/p-xileno y nonano.

Estos altos potenciales de formación de ozono y reactividad pudieron contribuir a la ocurrencia de niveles más altos de ozono que el día anterior, posiblemente porque las parcelas de aire tuvieron oportunidad de integrar más emisiones de  $\text{NO}_x$ . La concentración promedio de ozono en el ININ a las 15 horas fue de 85  $\text{ppb}_v$  similar a la registrada esa misma hora en San Mateo, mientras que en el CCA a esa hora fue el pico con 98  $\text{ppb}_v$ . Una hora antes a las 14 horas se registró el máximo en San Mateo con 90  $\text{ppb}_v$ . El máximo en ININ se registró a las 16 horas con 98  $\text{ppb}_v$ , en tanto que a esta hora en CCA fue de 89  $\text{ppb}_v$  y en San Mateo de 66  $\text{ppb}_v$ . A las 17 horas en todos los sitios el ozono empezó a decaer, manteniéndose más alto en ININ. El viento entre la mañana y tarde tuvo una componente dominante del sector NNO-N-NE en ese sentido conforme el día avanzó.

Posterior a las 15 horas, las parcelas de aire se dirigieron hacia el sur viajando del lado poniente de la cresta de la Sierra de las Cruces hasta pasar por la zona de las Lagunas de Zempoala a las 20 horas. En esta ocasión no se observó que las parcelas cruzaran la Sierra hacia el lado del Valle de México, sin embargo, fue el caso más notable de valores altos de COV, OFP y  $\text{L}_{\text{OH}}$ .



**Figura 46.** Análisis del origen y destino de parcelas de aire con paso por el ININ el 28 de noviembre de 2017). (a) Trayectoria combinada “Backward/Forward” con inicio a las 15:00 horas (local); (b) perfil horario de ozono en ININ, CCA y San Mateo; (c) perfil horario de dirección e intensidad de viento en ININ; (d) distribución de las concentraciones de COV ( $C_6-C_{12}$ ) y su porcentaje de abundancia por grupo; (e) distribución OFP y el porcentaje de contribución por grupo; y (f), distribución de la reactividad OH-COV y el porcentaje de contribución por grupo. Los números en los círculos representan la suma total respectiva.

## 6 Conclusiones

Se llevó a cabo un proyecto para la medición por primera vez en el centro de México, del perfil vertical de una serie compuestos orgánicos volátiles (COV) y variables meteorológicas asociadas al transporte de las masas de aire conteniendo estos COV en la vertical en un paso de montaña al oeste de la Zona Metropolitana del Valle de México, con objeto de investigar el potencial de intercambio de este tipo de compuestos precursores de ozono con la Zona Metropolitana del Valle de Toluca.

Para alcanzar las metas propuestas, se diseñó e integró un prototipo de muestreo miniaturizado programable para la captura de 30 COV ( $C_6-C_{12}$ ) en cartuchos empacados, el cual, con la ayuda de un globo cautivo meteorológico, permite la medición simultánea de COV a nivel de superficie, 50 y 100 m sobre el nivel del suelo. El sistema fue probado inicialmente en un sitio urbano al suroeste de la ZMVM y posteriormente fue llevado a un sitio periurbano forestal por arriba de los 3000 m.s.n.m. ubicado en la ladera poniente de la Sierra de las Cruces, previamente sugerido por estudios previos como posible paso de montaña para el intercambio de las masas de aire entre los valles de la ZMVM y la ZMVT.

Las principales ventajas del prototipo de muestreo son de entre otras:

- Sistema de muestreo de consumo bajo de energía (2.5 volts, 50 mA), de tamaño compacto (~200 g) y flujo de succión constante (~380 mL/min).
- Posibilidad de realizar mediciones a diferentes alturas en la vertical al mismo tiempo para exactamente los mismos periodos sin que sea necesario encender las bombas desde el ascenso del globo.
- El uso de cartuchos empacados que, a su vez permiten emplear una gran variedad de sorbentes haciendo selectiva la colecta de COV.
- Facilidad en el control del encendido y apagado de las bombas de succión en forma simultánea mediante una señal de transmisión de radiofrecuencia hasta 10 km.
- Poder ser utilizado por periodos de tiempo relativamente largos sin que signifique un incremento en el costo de operaciones importante.
- Ser una herramienta adicional que permite obtener concentraciones de COV a diferentes alturas y que, acoplados a la determinación de dirección e intensidad de viento al mismo nivel del muestreo, contribuyan a comprender mejor la dinámica química de formación de ozono, siendo un componente adicional en estudios de química atmosférica y transporte de contaminantes.

Sin embargo, este método de muestreo presenta desventajas como:

- Los globos cautivos tipo Zeppelin están limitados a un peso máximo permisible de 1 Kg.
- Altura máxima por restricciones de espacio y tráfico aéreo en el sitio de muestreo.
- Suspensión de muestreo ante la presencia de condiciones adversas de trabajo como la ocurrencia de ráfagas de viento cercanas a 10 m/s.

Los resultados de la aplicación de este prototipo con la determinación del perfil vertical de los COV en una campaña intensiva en la segunda mitad de noviembre de 2017 en el paso de montaña ININ, ubicado en el Parque Nacional Miguel Hidalgo, "La Marquesa". Los hallazgos muestran que en general hubo dominancia de los vientos del N y NE durante el transcurso del día. No obstante, hay importantes diferencias en los tres niveles de medición que conforme avanza el día se van definiendo hacia un sector en particular, siendo esto indicativo de que los contaminantes que llegan en las parcelas de aire en cada nivel representan diferentes zonas y fuentes de emisión de precursores de ozono por la mañana, para que al mediodía se identifique con más certeza su proveniencia, y ya a media tarde quede bien definido el sector origen.

El compuesto más abundante encontrado fue el undecano, seguido por dodecano, tolueno, benceno, 1-hexano y el hexano. Los primeros 12 COV de los 30 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> medidos constituyeron poco más del 87% del total.

Al considerar el promedio y la desviación estándar para las concentraciones del undecano en el ININ resulta que, en su límite superior (0.69-0.17 ppb<sub>v</sub>) supera el límite inferior reportado para la respectiva concentración determinada túneles en la CDMX (0.59 ppb<sub>v</sub>), implicando que en el ININ hay una fuerte influencia de emisiones de motores a Diésel, lo cual coincide con el alto flujo de camiones de carga y tráileres que circulan por la autopista México-Toluca ubicada a unos 1000 m en su posición más cercana al del sitio de muestreo.

De la variación en el promedio y sus desviaciones estándar, así como las respectivas medianas de las concentraciones totales de los COV medidos a diferentes alturas y periodos de muestreo, se observa que tanto el promedio de las concentraciones como las respectivas medianas presentan diferente magnitud, siendo mucho más grande la media que la mediana, indicativo de que la distribución de las concentraciones estuvo fuertemente sesgada a concentraciones bajas, aunque mostrando que los valores de los dos estadísticos tienden en general a incrementarse con la altura.

El OFP con mayor magnitud antes del mediodía fue observado al nivel de los 100 m y el menor en superficie, confirmando que las masas de aire con origen en los valles que ascienden por las laderas tienen mayor dificultad para llegar al ININ, en tanto que a mayor altura el transporte es más libre y efectivo sin alcanzar aun el mezclado con los remanentes de las emisiones matutinas de la zona urbana, por lo que podrían reflejar condiciones de fondo en la altura. En general los valores de magnitud del OFP en el ININ son entre 2.5 a 72 veces menor que los reportados en la ZMCM.

La suma total de L<sub>OH</sub> de las especies analizadas fue de 0.568 s<sup>-1</sup>, siendo las dominantes el dodecano y undecano, seguidas con alrededor del 50% de menor magnitud en sus respectivos L<sub>OH</sub>, el tolueno, m/p xileno, 1,2,4-trimetilbenceno, nonano, 1,2,3-trimetilbenceno y hexano.

Los resultados sugieren que los mecanismos de transporte de las masas de aire fueron gobernados por cambios meteorológicos asociados a: el proceso de calentamiento diurno de las laderas de la Sierra de las Cruces y su influencia en la dinámica de los vientos anabáticos asociados; el rompimiento de la capa de inversión superficial y desarrollo de la capa de mezcla; la interacción que la capa límite formada sobre las laderas y el dosel de los bosques que ejerce

a escala local sobre los vientos en los diferentes niveles de altitud de la Sierra de las Cruces durante el transcurso del día; y la influencia de los vientos de mesoescala en la altura.

Del análisis combinado de trayectorias de retroceso (backward) y avance (forward) de parcelas de aire con referencia de arribo e inicio en el ININ; de su acoplamiento con datos de mediciones de ozono en sitios de referencia en ambos lados de las laderas de la Sierra de las Cruces; y de la evaluación de la edad fotoquímica para cada evento, se encuentra que existen condiciones en las que es posible el transporte intercuenca de COV entre la ZMVM y la ZMVT, concordando con los diversos estudios que han demostrado que puede existir un intercambio importante dentro de los límites de la Megalópolis [de Foy et al., 2005; Caetano y Magaña, 2007; Rosas et al., 2006]. Sin embargo, en la mayoría de los eventos muestreados en este trabajo se encontró que no existe una contribución en la ocurrencia de mayores niveles de ozono en la cuenca atmosférica receptora. Los resultados del día 24 de noviembre de 2017 mostraron que ciertas combinaciones de condiciones meteorológicas pudieron favorecer por la mañana la formación local de ozono en cada valle, para posteriormente presentarse el transporte intercuenca de masas de aire ricas en ozono con un potencial moderado de COV de formación de ozono y reactividad de OH importante del Valle de Toluca al Valle de México, el cual pudo implicar una adición de ozono de origen lejano al registrado en el la ZMVM, como lo encontrado por García-Reynoso et al., 2009.

## 6.1 Recomendaciones para futuros trabajos

- Este estudio se llevó a cabo durante el otoño, fuera de la así llamada “temporada de ozono”, por lo que se recomienda que se lleven a cabo campañas de muestreo de este mismo perfil durante los meses de marzo a mayo que incluya además otras especies  $<C_6$ , con el objetivo de examinar el efecto de la estacionalidad en la dinámica de la química atmosférica y el intercambio intercuenca.
- Después de este estudio no se han una vuelta a determinar las concentraciones de COV a diferentes alturas de la vertical atmosférica ni en la ZMVT como en la ZMCM, por lo que además de promover que se apoye la elaboración de más campañas como la presentada en este trabajo, también se sugiere aumentar el número de sitios de muestreo con el fin de contar con mayores datos de la distribución espacial y variabilidad de COV.
- Dada la abundancia de las especies undecano y dodecano, indicadoras de emisiones de motores a diésel principalmente, y la ausencia de reportes de sus concentraciones en la mayor parte de los estudios sobre COV en el Valle de México, es importante sugerir la determinación y cuantificación de estas especies en estudios futuros de la calidad de aire de las zonas metropolitanas y sus alrededores.

## Bibliografía

- Andreae M. O., Merlet P. (2001). Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*. Vol. 15, Iss 4, 955-966.
- Andreae M. O., Merlet P. (2001). Emissions of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*. Vol. 15, Iss 4, 955-966.
- Apel, E.C., Emmons, L.K., Karl, T., Flocke, F., Hills, A.J., Madronich, S., Lee-Taylor, J., Fried, A., Weibring, P., Walega, J., Richter, D., Tie, X., Mauldin, L., Campos, T., Weinheimer, A., Knapp, D., Sive, B., Kleinman, L., Springston, S., Zaveri, R., Ortega, J., Voss, P., Blake, D., Baker, A., Warneke, C., Welsh-Bon, D., de Gouw, J., Zheng, J., Zhang, R., Rudolph, J., Junkermann, W., Riemer, D.D. (2010) Chemical evolution of volatile organic compounds in the outflow of the Mexico City Metropolitan Area. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (5), 2353-2375.
- Apel, E.C., Emmons, L.K., Karl, T., Flocke, F., Hills, A.J., Madronich, S., Lee-Taylor, J., Fried, A., Weibring, P., Walega, J., Richter, D., Tie, X., Mauldin, L., Campos, T., Weinheimer, A., Knapp, D., Sive, B., Kleinman, L., Springston, S., Zaveri, R., Ortega, J., Voss, P., Blake, D., Baker, A., Warneke, C., Welsh-Bon, D., de Gouw, J., Zheng, J., Zhang, R., Rudolph, J., Junkermann, W., Riemer, D.D. (2010) Chemical evolution of volatile organic compounds in the outflow of the Mexico City Metropolitan Area. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (5), 2353-2375.
- Arriaga-Colina, J.L., Escalona, S.S., Cervantes, M.A.D., Orduñez, M.R., López, V.T., (1997) Segimiento de COV en aire urbano de la ZMCM 1992–1996. *Contaminación Atmosférica*, Vol. II. Universidad Autónoma Metropolitana, pp. 67–96.
- Arriaga-Colina, J.L., Escalona, S.S., Cervantes, M.A.D., Orduñez, M.R., López, V.T., (1997) Segimiento de COV en aire urbano de la ZMCM 1992–1996. *Contaminación Atmosférica*, Vol. II. Universidad Autónoma Metropolitana, pp. 67–96.
- Atkinson, R. (1994). *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds*. *J. Phys. Chem. Ref. Data Monog.* 2:1-216.
- Atkinson, R. (1994). *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds*. *J. Phys. Chem. Ref. Data Monog.* 2:1-216.
- Atkinson, R. (1997). Gas- Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data Monog.* 26:215-290.
- Atkinson, R. (1997). Gas- Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data Monog.* 26:215-290.
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NOX. *Atmospheric Environment*. 34: 2063-2101.
- Atkinson, R. (2000). Atmospheric chemistry of VOCs and NOX. *Atmospheric Environment*. 34: 2063-2101.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chem. Rev.* 103, 4605–4638.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Jr., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J. (1999). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Organic species: Supplement VII. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28, 391-393.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Jr., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J. (1999). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, Organic species: Supplement VII. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 28, 391-393.
- Baldasano, J.M., Delgado, R., Calbo, J. (1998) Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain). *Environ. Sci. Technol.* 32, 405-412.
- Baldasano, J.M., Delgado, R., Calbo, J. (1998) Applying receptor models to analyze urban/suburban VOCs air quality in Martorell (Spain). *Environ. Sci. Technol.* 32, 405-412.
- Barrera Huertas Hugo Alberto, Ricardo Torres Jardón, Luis Gerardo Ruíz Suárez, José Santos García Yee, Alejandro Torres Jaramillo, Ana Patricia Martínez Bolívar, Wilfrido Gutiérrez López, León Manuel García y Espinosa de los Reyes, Miguel Robles, Armando Retama Hernandez, José Agustín García Reynoso (2019). Analysis of ozone transport in

the atmospheric basin of Puebla-Tlaxcala in central Mexico. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 35 (4) 869-888.

- Barrera Huertas Hugo Alberto, Ricardo Torres Jardón, Luis Gerardo Ruíz Suárez, José Santos García Yee, Alejandro Torres Jaramillo, Ana Patricia Martínez Bolívar, Wilfrido Gutiérrez López, León Manuel García y Espinosa de los Reyes, Miguel Robles, Armando Retama Hernandez, José Agustín García Reynoso (2019). Analysis of ozone transport in the atmospheric basin of Puebla-Tlaxcala in central Mexico. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 35 (4) 869-888.
- Baumbach, G., Vong, U., 1999. Experimental determination of the effect of mountain-valley breeze circulation on air pollution in the Freiburg. *Atmospheric Environment* 33, 4019–4027.
- Baumbach, G., Vong, U., 1999. Experimental determination of the effect of mountain-valley breeze circulation on air pollution in the Freiburg. *Atmospheric Environment* 33, 4019–4027.
- Bidleman, T. F., (1988). Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 22, 361-367.
- Bidleman, T. F., (1988). Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 22, 361-367.
- Blake, D. R., Rowland, F. S. (1995) Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. *Science*, 269(5226), 953-956.
- Blake, D. R., Rowland, F. S. (1995) Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality. *Science*, 269(5226), 953-956.
- Brauers, T. Aschmutat, U., Brandenburger, U., Dorn, H. -P., Hausmann, M., Heßling M., Hofzumahaus, A., Holland, F., Plass-Dülmer, C., Ehhalt, D. H., (1996). Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence. *Geophysical Research Letters* 23,2545-2548.
- Brauers, T. Aschmutat, U., Brandenburger, U., Dorn, H. -P., Hausmann, M., Heßling M., Hofzumahaus, A., Holland, F., Plass-Dülmer, C., Ehhalt, D. H., (1996). Intercomparison of tropospheric OH radical measurements by multiple folded long-path laser absorption and laser induced fluorescence. *Geophysical Research Letters* 23,2545-2548.
- Caetano, E. Magaña, V. (2007). Identificación de cuencas atmosféricas en México. Informe Final. Proyecto INE/A1-0111/2007. Preparado para: Dirección General de Investigación sobre la contaminación urbana y regional, Dirección de investigación sobre calidad del aire. Instituto Nacional de Ecología. México D.F. Septiembre.
- Caetano, E. Magaña, V. (2007). Identificación de cuencas atmosféricas en México. Informe Final. Proyecto INE/A1-0111/2007. Preparado para: Dirección General de Investigación sobre la contaminación urbana y regional, Dirección de investigación sobre calidad del aire. Instituto Nacional de Ecología. México D.F. Septiembre.
- Carter, W. P. L. 1994. Development of ozone reactivity scales for Volatile Organic Compounds. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 44:881-899.
- Carter, W. P. L. 1994. Development of ozone reactivity scales for Volatile Organic Compounds. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 44:881-899.
- Carter, W. P. L., Atkinson, R., (1989b). Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environmental Science and Technology* 23, 864-880.
- Carter, W. P. L., Atkinson, R., (1989b). Computer modeling study of incremental hydrocarbon reactivity. *Environmental Science and Technology* 23, 864-880.
- Chameides, W. L., Fehsenfeld, M. O. Rogers, C. Cardelino, J. Martinez, D. Parrish, W. Lonneman (1992). Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *J. Geophys. Res.* 97:6037.
- Chameides, W. L., Fehsenfeld, M. O. Rogers, C. Cardelino, J. Martinez, D. Parrish, W. Lonneman (1992). Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *J. Geophys. Res.* 97:6037.
- Chuquer Sola David Sebastián (2014). Transporte de contaminantes atmosféricos entre la zona metropolitana del Valle de México y la zona metropolitana del Valle de Toluca. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, UNAM.

- Chuquer Sola David Sebastián (2014). Transporte de contaminantes atmosféricos entre la zona metropolitana del Valle de México y la zona metropolitana del Valle de Toluca. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, UNAM.
- De Foy, B., Caetano, E., Magaña, V., Zitácuaro, a., Cárdenas, B., Retama, A., Ramos, R., Molina, M. J. (2005). Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 5: 2267-2288.
- De Foy, B., Caetano, E., Magaña, V., Zitácuaro, a., Cárdenas, B., Retama, A., Ramos, R., Molina, M. J. (2005). Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 5: 2267-2288.
- De Wekker S.F.J. and Kossmann M. (2015). Convective Boundary Layer Heights Over Mountainous Terrain- A Review Concepts. *Front. Earth Sci.* 3:77.
- De Wekker S.F.J. and Kossmann M. (2015). Convective Boundary Layer Heights Over Mountainous Terrain- A Review Concepts. *Front. Earth Sci.* 3:77.
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampsom, R. F., Kurylo, M. J. Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., (1997). Chemical Kinetic and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling, Evaluation N°12, NASA Panel for Data Evaluation, Jet Propulsion Laboratory Publication 97-4, Pasadena, CA, January 15.
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampsom, R. F., Kurylo, M. J. Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E., Molina, M. J., (1997). Chemical Kinetic and Photochemical Data for use in Stratospheric Modeling, Evaluation N°12, NASA Panel for Data Evaluation, Jet Propulsion Laboratory Publication 97-4, Pasadena, CA, January 15.
- Dimitriades, B., 1996. Scientific basis for the VOC reactivity issues raised by section 183(e) of the Clean Air Act Amendments of 1990. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 46, 963-970.
- Dimitriades, B., 1996. Scientific basis for the VOC reactivity issues raised by section 183(e) of the Clean Air Act Amendments of 1990. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 46, 963-970.
- Draxler R. R. and Hess G. D. (1997). Description of the HYSPLIT-4 Modeling System. NOAA Technic Memorandum ERL ARL-224.
- Draxler R. R. and Hess G. D. (1997). Description of the HYSPLIT-4 Modeling System. NOAA Technic Memorandum ERL ARL-224.
- Dusanter, S.; Vimal, D.; Stevens, P. S.; Volkamer, R.; Molina, Luisa Tan. (2009). Measurements of OH and HO<sub>2</sub> concentrations during the MCMA-2006 field campaign - Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1665–1685.
- Dusanter, S.; Vimal, D.; Stevens, P. S.; Volkamer, R.; Molina, Luisa Tan. (2009). Measurements of OH and HO<sub>2</sub> concentrations during the MCMA-2006 field campaign - Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1665–1685.
- Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Chow, J.C., Coulter, R.L., Neff, W., Petty, R., et al., (1999) Particulate air pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project. *Journal of the Air and Waste Management Association* 49, 1221–1229.
- Edgerton, S.A., Arriaga, J.L., Archuleta, J., Bian, X., Chow, J.C., Coulter, R.L., Neff, W., Petty, R., et al., (1999) Particulate air pollution in Mexico City. A Collaborative Research Project. *Journal of the Air and Waste Management Association* 49, 1221–1229.
- Ehhalt, D. H., Dorn, H. -P., Poppe, D., (1991). The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh B*, 97, 17-37.
- Ehhalt, D. H., Dorn, H. -P., Poppe, D., (1991). The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh B*, 97, 17-37.
- Elliot, S., Simpson, I.J., Blake, D.R., Bossert, J.E., Chow, J., Arriaga-Colina, J.L. (2000) Mexico City and biogeochemistry of global urbanization. *Environmental Science Policy*. 3, 145–156.
- Elliot, S., Simpson, I.J., Blake, D.R., Bossert, J.E., Chow, J., Arriaga-Colina, J.L. (2000) Mexico City and biogeochemistry of global urbanization. *Environmental Science Policy*. 3, 145–156.

- Evtugina, M.G., Nunes, T., Pio, C., Costa, C.S., 2006. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. *Atmos. Environ.* 40, 6277-6293.
- Evtugina, M.G., Nunes, T., Pio, C., Costa, C.S., 2006. Photochemical pollution under sea breeze conditions, during summer, at the Portuguese West Coast. *Atmos. Environ.* 40, 6277-6293.
- Finitzio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T., (1997). Octanol- air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 2289-2296.
- Finitzio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T., (1997). Octanol- air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31, 2289-2296.
- Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr. JN. (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley and Sons, New York.
- Finlayson-Pitts BJ, Pitts Jr. JN. (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley and Sons, New York.
- Gamas, E.D., Magdaleno, M., Diaz, L., Schifter, I., Ontiveros, L., Alvarez-Cansino, G., 2000. Contribution of liquefied petroleum gas to air pollution in the metropolitan area of Mexico City. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 50, 188–198.
- Gamas, E.D., Magdaleno, M., Diaz, L., Schifter, I., Ontiveros, L., Alvarez-Cansino, G., 2000. Contribution of liquefied petroleum gas to air pollution in the metropolitan area of Mexico City. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 50, 188–198.
- García-R A., Schoenemeyer T., Jazcilevich D. A., Ruiz-Suárez G., Fuentes-Gea V. (2000). Implementation of the Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM) for Central Mexico. *Air Pollution.* 8, 71-78.
- García-R A., Schoenemeyer T., Jazcilevich D. A., Ruiz-Suárez G., Fuentes-Gea V. (2000). Implementation of the Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM) for Central Mexico. *Air Pollution.* 8, 71-78.
- García-Reynoso, Jazchilevich, A., Ruiz-Suárez, L. G., Torres-Jardón, R., Suárez-Lastra, M. Reséndiz-Juárez, N. A. (2009). Ozone weekend effect analysis in Mexico City. *Atmosfera.* 22(3):281-297.
- García-Reynoso, Jazchilevich, A., Ruiz-Suárez, L. G., Torres-Jardón, R., Suárez-Lastra, M. Reséndiz-Juárez, N. A. (2009). Ozone weekend effect analysis in Mexico City. *Atmosfera.* 22(3):281-297.
- García-Yee, R. Torres- Jardón, H. Barrera-Huertas, T. Castro, O. Peralta, M. García, W. Gutiérrez, M. Roblres, J. A. Torres- Jaramillo, A. Ortinez- Álvarez, L. G. Ruiz Suárez. (2018). Characterization of NOX- OX relationships during daytime interchange of air masses over a mountain pass in the Mexico City megalopolis. *Atmospheric Environment.* 177: 100-110.
- García-Yee, R. Torres- Jardón, H. Barrera-Huertas, T. Castro, O. Peralta, M. García, W. Gutiérrez, M. Roblres, J. A. Torres- Jaramillo, A. Ortinez- Álvarez, L. G. Ruiz Suárez. (2018). Characterization of NOX- OX relationships during daytime interchange of air masses over a mountain pass in the Mexico City megalopolis. *Atmospheric Environment.* 177: 100-110.
- Garzón J. P., José I. Huertas, Magaña Miguel, E. Huertas María, Cárdenas Beatriz, Takuro Watanabe, Tsuneaki Meada, Shinji Wakamatso, Blanco Salvador (2015). Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City. *Atmospheric Environment*, Pages 415-429.
- Glaser, K., Vogt, U., Baumbach, G., Volz-Thomas, A., & Geiss, H. (2003). Vertical profiles of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC, and meteorological parameters during the Berlin Ozone Experiment (BERLIOZ) campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D4).
- Glaser, K., Vogt, U., Baumbach, G., Volz-Thomas, A., & Geiss, H. (2003). Vertical profiles of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC, and meteorological parameters during the Berlin Ozone Experiment (BERLIOZ) campaign. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D4).

- Greenberg, J. P., Guenther, A., Zimmerman, P., Baugh, W., Geron, C., Davis, K., & Klinger, L. F. (1999). Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment*, 33(6), 855-867.
- Greenberg, J. P., Guenther, A., Zimmerman, P., Baugh, W., Geron, C., Davis, K., & Klinger, L. F. (1999). Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment*, 33(6), 855-867.
- Grosjean E., Rasmussen R. A., Grosjean D. (1998). Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Brazil. *Atm. Env. Vol 32, iss 20*, 3371-3379.
- Grosjean E., Rasmussen R. A., Grosjean D. (1998). Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Brazil. *Atm. Env. Vol 32, iss 20*, 3371-3379.
- Hien, V. T. D., Lin, C., Thanh, V. C., Oanh, N. T. K., Thanh, B. X., Weng, C. E., Yuanf, C-S., Rene, E. R. (2019). An overview of the development of vertical sampling technologies for ambient volatile organic compounds (VOC). *Journal of environmental management*, 247, 401-412.
- Hien, V. T. D., Lin, C., Thanh, V. C., Oanh, N. T. K., Thanh, B. X., Weng, C. E., Yuanf, C-S., Rene, E. R. (2019). An overview of the development of vertical sampling technologies for ambient volatile organic compounds (VOC). *Journal of environmental management*, 247, 401-412.
- INECC (2018) Perfil de composición de los compuestos orgánicos volátiles en túneles vehiculares del país. Informe Ejecutivo. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. SEMARNAT. Tlalpan, CDMX. 22pp.
- INECC (2018) Perfil de composición de los compuestos orgánicos volátiles en túneles vehiculares del país. Informe Ejecutivo. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. SEMARNAT. Tlalpan, CDMX. 22pp.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, 1996. In: Houghton, J. T. Meira Filho, L. G., Callender, B. A., Harris, N., Kattenberk, A., Maskell, K. (Eds), *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, 1996. In: Houghton, J. T. Meira Filho, L. G., Callender, B. A., Harris, N., Kattenberk, A., Maskell, K. (Eds), *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Jaimes-Palomera, M., Retama, A., Elias-Castro, G., Neria-Hernández, A., Rivera-Hernández, O., & Velasco, E. (2016). Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Mexico City: Results of the 2012 ozone-season campaign. *Atmospheric Environment*, 132, 258-275.
- Jaimes-Palomera, M., Retama, A., Elias-Castro, G., Neria-Hernández, A., Rivera-Hernández, O., & Velasco, E. (2016). Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Mexico City: Results of the 2012 ozone-season campaign. *Atmospheric Environment*, 132, 258-275.
- Kleinman, L.I., Daum, P.H., Y.-N., Lee et al. (2003) Photochemical age determinations in the Phoenix metropolitan area. *J. Geophys. Res.*, 108 (D3) :4096, doi:10.1029/2002JD002621.
- Kleinman, L.I., Daum, P.H., Y.-N., Lee et al. (2003) Photochemical age determinations in the Phoenix metropolitan area. *J. Geophys. Res.*, 108 (D3) :4096, doi:10.1029/2002JD002621.
- Koßmann M., Vogel B., Vögtlin R., Corsmeier U., Klemm O., Schlager H. (1996). The composition and the vertical distribution of volatile organic compounds in southwestern Germany, eastern France and northern Switzerland during the TRACT campaign in September 1992. *Physics and Chemistry of the Earth*. Vol. 21; issues 5-6; 429-433.
- Koßmann M., Vogel B., Vögtlin R., Corsmeier U., Klemm O., Schlager H. (1996). The composition and the vertical distribution of volatile organic compounds in southwestern Germany, eastern France and northern Switzerland during the TRACT campaign in September 1992. *Physics and Chemistry of the Earth*. Vol. 21; issues 5-6; 429-433.
- Kroll Jesse H., Seinfeld John H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42 (2008) 3593–3624.

- Kroll Jesse H., Seinfeld John H. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42 (2008) 3593–3624.
- Krupa, S.V. (1999). *Polución, población y plantas*. Colegio de Posgraduados. Versión autorizada en español de la obra en inglés por The American Phytopathological Society. Traducida por Ma. de Lourdes de la I. de Bauer. 184p.
- Krupa, S.V. (1999). *Polución, población y plantas*. Colegio de Posgraduados. Versión autorizada en español de la obra en inglés por The American Phytopathological Society. Traducida por Ma. de Lourdes de la I. de Bauer. 184p.
- Kwok, E. S. C., and Atkinson (1995). Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmos. Environ.* 29(14):1685-1695.
- Kwok, E. S. C., and Atkinson (1995). Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update. *Atmos. Environ.* 29(14):1685-1695.
- Lezama José Luis, Favela Rodrigo, Galindo Luis Miguel, Ibarrarán María Eugenia, Sánchez Sergio, Molina Luisa T, Molina Mario J, Connors Stephen R and Bremauntz Adrián Fernández (2002). Forces driving pollutant emissions in the MCMA; *Air Quality in the Mexico Megacity*; p.p. 61-104; Springer.
- Lezama José Luis, Favela Rodrigo, Galindo Luis Miguel, Ibarrarán María Eugenia, Sánchez Sergio, Molina Luisa T, Molina Mario J, Connors Stephen R and Bremauntz Adrián Fernández (2002). Forces driving pollutant emissions in the MCMA; *Air Quality in the Mexico Megacity*; p.p. 61-104; Springer.
- Magaña Reyes M, Hernández Flores AL, González Vargas S, Cárdenas González B. (2015). Evaluación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Zona Metropolitana del Valle de México. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). México. 77 pp.
- Magaña Reyes M, Hernández Flores AL, González Vargas S, Cárdenas González B. (2015). Evaluación de Compuestos Orgánicos Volátiles en la Zona Metropolitana del Valle de México. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC). México. 77 pp.
- Mather, J. H., Stevens, P. S., Brune, W. H., (1997). OH and HO<sub>2</sub> measurements using laser- induced fluorescence. *Journal of Geophysical Research* 102, 6427-6436.
- Mather, J. H., Stevens, P. S., Brune, W. H., (1997). OH and HO<sub>2</sub> measurements using laser- induced fluorescence. *Journal of Geophysical Research* 102, 6427-6436.
- Molina Center for Energy and the Environment (MCE2). (2009). Análisis y síntesis de los resultados de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006 para su uso en la formulación de estrategias en materia de cambio climático y contaminación local en la ZMVM. Informe Final. Convenio No. INE/ADE-051/2009. Preparado para: Instituto Nacional de Ecología (INE). Octubre.
- Molina Center for Energy and the Environment (MCE2). (2009). Análisis y síntesis de los resultados de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006 para su uso en la formulación de estrategias en materia de cambio climático y contaminación local en la ZMVM. Informe Final. Convenio No. INE/ADE-051/2009. Preparado para: Instituto Nacional de Ecología (INE). Octubre.
- Molina, L.T., Kolb, C.E., de Foy, B., Lamb, B.K., Brune, W.H., Jimenez, J.L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V.H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., Molina, M.J., (2007). Air quality in North America's most populous city overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2447–2473.
- Molina, L.T., Kolb, C.E., de Foy, B., Lamb, B.K., Brune, W.H., Jimenez, J.L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V.H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., Molina, M.J., (2007). Air quality in North America's most populous city overview of the MCMA-2003 campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2447–2473.
- Molina, L.T., Madronich, S., Gaffney, J.S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J.L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A.R., Russell, P., Schauer, J.J., Stevens, P.S., Volkamer, R., Zavala, M., (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 8697–8760.

- Molina, L.T., Madronich, S., Gaffney, J.S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J.L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A.R., Russell, P., Schauer, J.J., Stevens, P.S., Volkamer, R., Zavala, M., (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 8697–8760.
- Molina, M. J., Molina, L. T. West, J. J., Sosa, G., Sheinbaum, C., San Martini, F., Zavala, M. A., McRae, G. (2002). Air pollution science in the MCMA: understanding source-receptor relationships through emissions inventories, measurements, and modeling. In: Molina, L. T., Molina, M. J. *Air Quality in the Mexico Megacity*. Kluwer, Boston, pp. 137-202.
- Molina, M. J., Molina, L. T. West, J. J., Sosa, G., Sheinbaum, C., San Martini, F., Zavala, M. A., McRae, G. (2002). Air pollution science in the MCMA: understanding source-receptor relationships through emissions inventories, measurements, and modeling. In: Molina, L. T., Molina, M. J. *Air Quality in the Mexico Megacity*. Kluwer, Boston, pp. 137-202.
- Monk P. S., A. T. Archibald, A. Colette, O. Cooper, M. Coyle, R. Derwent, D. Fowler, C. Granier, K. S. Law, G. E. Mills, D. S. Stevenson, O. Tarasova, V. Thouret, E. von Schneidemesser, R. Sommariva, O. Wild, and M. L. Williams (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8889–8973.
- Monk P. S., A. T. Archibald, A. Colette, O. Cooper, M. Coyle, R. Derwent, D. Fowler, C. Granier, K. S. Law, G. E. Mills, D. S. Stevenson, O. Tarasova, V. Thouret, E. von Schneidemesser, R. Sommariva, O. Wild, and M. L. Williams (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8889–8973.
- Monod, A., Sive, B.C., Avino, P., Chen, T., Blake, D.R., Sherwood Rowland, F. (2001) Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmos. Environ.* 35, 135-149.
- Monod, A., Sive, B.C., Avino, P., Chen, T., Blake, D.R., Sherwood Rowland, F. (2001) Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmos. Environ.* 35, 135-149.
- Mount, G. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., Brault, J. W., Johnston, P. V., Harder, J. W., Williams, E. J., Fried, A., Shetter, R., (1997). An intercomparison of spectroscopic laser long-path and ion assisted in situ measurements of hydroxyl concentrations during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, fall 1993. *Journal of Geophysical Research* 102, 6437-6455.
- Mount, G. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., Brault, J. W., Johnston, P. V., Harder, J. W., Williams, E. J., Fried, A., Shetter, R., (1997). An intercomparison of spectroscopic laser long-path and ion assisted in situ measurements of hydroxyl concentrations during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, fall 1993. *Journal of Geophysical Research* 102, 6437-6455.
- Múgica-Álvarez V., Martínez-Reyes C. A., Santiago-Tello N. M., Martínez-Rodríguez, M. Gutiérrez-Arzaluz, J. J. Figueroa-Lara (2020). Evaporative volatile organic compounds from gasoline in Mexico City: Characterization and atmospheric reactivity. *Energy Reports*. 6(1): 825-830.
- Múgica-Álvarez V., Martínez-Reyes C. A., Santiago-Tello N. M., Martínez-Rodríguez, M. Gutiérrez-Arzaluz, J. J. Figueroa-Lara (2020). Evaporative volatile organic compounds from gasoline in Mexico City: Characterization and atmospheric reactivity. *Energy Reports*. 6(1): 825-830.
- National Research Council (1999), Division on Earth and Life Studies, Commission on Geosciences, Environment and Resources, Committee on Ozone-Forming Potential of Reformulated Gasoline. Washington, DC, 270 pp.
- Nelson, P.F., Quigley, S.M., 1983. The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. *Atmospheric Environment* 17 (3), 659:662.

- Nelson, P.F., Quigley, S.M., 1983. The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. *Atmospheric Environment* 17 (3), 659:662.
- Palma-Jaimes. Jorge Luis, Claudia Adriana Martínez-Reyes, Miguel Magaña-Reyes, Salvador Blanco-Jiménez, Victor Hugo Páramo-Figueroa, Violeta Múgica-Álvarez (2018) Emisiones de compuestos orgánicos volátiles en túneles de la Ciudad de México. Colección de Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México. 53° Congreso Mexicano de Química. 37° Congreso Nacional de Educación Química. Sociedad Química de México. CDMX. México
- Palma-Jaimes. Jorge Luis, Claudia Adriana Martínez-Reyes, Miguel Magaña-Reyes, Salvador Blanco-Jiménez, Victor Hugo Páramo-Figueroa, Violeta Múgica-Álvarez (2018) Emisiones de compuestos orgánicos volátiles en túneles de la Ciudad de México. Colección de Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México. 53° Congreso Mexicano de Química. 37° Congreso Nacional de Educación Química. Sociedad Química de México. CDMX. México
- Pankow, J. F., (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2275-2283.
- Pankow, J. F., (1987). Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 21, 2275-2283.
- Parrish D. D., A. Stohl , C. Forster , E. L. Atlas, D. R. Blake, P. D. Goldan, W. C. Kuster, J. A. de Gouw (2007). Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, D10S34.
- Parrish D. D., A. Stohl , C. Forster , E. L. Atlas, D. R. Blake, P. D. Goldan, W. C. Kuster, J. A. de Gouw (2007). Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 112, D10S34.
- Placet, M., Mann, C., Gilbert, R. O., Niefer, M., (2000) Emissions from stationary sources. *Atmospheric Environment*, in press.
- Placet, M., Mann, C., Gilbert, R. O., Niefer, M., (2000) Emissions from stationary sources. *Atmospheric Environment*, in press.
- Portillo-Sánchez, A. K. (2021). Estudio sobre el transporte de partículas PM2.5 entre las cuencas atmosféricas de los valles de México y Toluca durante el proyecto: CCA-PT17. Tesis Maestría. Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM.
- Portillo-Sánchez, A. K. (2021). Estudio sobre el transporte de partículas PM2.5 entre las cuencas atmosféricas de los valles de México y Toluca durante el proyecto: CCA-PT17. Tesis Maestría. Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM.
- Riveros, G.H., Arriaga-Colina, J.L., Tejeda, J., Julian-Sánchez, A., Riveros-Rosas, H. (1998) Ozone and its precursors in the atmosphere of Mexico City. *Journal of the Air and Waste Management Association* 48, 866–871.
- Riveros, G.H., Arriaga-Colina, J.L., Tejeda, J., Julian-Sánchez, A., Riveros-Rosas, H. (1998) Ozone and its precursors in the atmosphere of Mexico City. *Journal of the Air and Waste Management Association* 48, 866–871.
- Roberts, J. M., Fehsenfeld, F.C., et al., 1984.: Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NOx concentrations in the rural troposphere: observation of air mass photochemical aging and NOx removal. *Atmos. Environ.*18:2421-2442.
- Roberts, J. M., Fehsenfeld, F.C., et al., 1984.: Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NOx concentrations in the rural troposphere: observation of air mass photochemical aging and NOx removal. *Atmos. Environ.*18:2421-2442.
- Rodríguez-Franco, C. (2002). Forest in the Basin of Mexico: types, geographic distribution, and condition. In: Fenn, M. E., de Bauer, L. I., Hernández-Tejeda, T. (Eds.). *Urban Air Pollution and Forests. Resources at Risk in the Mexico City Air Basin. Ecological Studies Series. Springer-Verlag. New York pp. 68-85.*
- Rodríguez-Franco, C. (2002). Forest in the Basin of Mexico: types, geographic distribution, and condition. In: Fenn, M. E., de Bauer, L. I., Hernández-Tejeda, T. (Eds.).

Urban Air Pollution and Forests. Resources at Risk in the Mexico City Air Basin. Ecological Studies Series. Springer-Verlag. New York pp. 68-85.

- Rosas-Pérez, I., Ruiz-Suárez, L.G., Grutter de la Mora, M., García-Reynoso, A., Jazcilevich Diamant, A., Torres-Jardón, R., Laguna-Hernández, G., Corona-Nava, E.V., Báez-Pedrajo, A., Hernández-Solís, J.M., Escalante-González, J., Gutiérrez-López, W., Torres-Jaramillo, A., Basaldud Cruz, R., Granada-Macías, L.M., Gómez, Bernal, J.M., Domínguez, T. P., Marmoraes, B.E., Cruz-Núñez, X. (2006). Calidad del Aire y la Relación Ciudad-Bosque. Informe Final, proyecto: SEMARNAT-CONACYT C01-0881/A1. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México D.F., 113 pp.
- Rosas-Pérez, I., Ruiz-Suárez, L.G., Grutter de la Mora, M., García-Reynoso, A., Jazcilevich Diamant, A., Torres-Jardón, R., Laguna-Hernández, G., Corona-Nava, E.V., Báez-Pedrajo, A., Hernández-Solís, J.M., Escalante-González, J., Gutiérrez-López, W., Torres-Jaramillo, A., Basaldud Cruz, R., Granada-Macías, L.M., Gómez, Bernal, J.M., Domínguez, T. P., Marmoraes, B.E., Cruz-Núñez, X. (2006). Calidad del Aire y la Relación Ciudad-Bosque. Informe Final, proyecto: SEMARNAT-CONACYT C01-0881/A1. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México D.F., 113 pp.
- Ruiz, M. E., Arriaga, J. L., & Garcia, I. (2009) Determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México mediante el uso de sistemas ópticos y métodos convencionales. *Atmósfera*, 9(2).
- Ruiz, M. E., Arriaga, J. L., & Garcia, I. (2009). Determinación de compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Ciudad de México mediante el uso de sistemas ópticos y métodos convencionales. *Atmósfera*, 9(2).
- Sánchez Gabriela, Vega Elizabeth, Reyes Elizabeth (2004). Compuestos Orgánicos Volátiles en la Ciudad de México. *Ciencia y Desarrollo en internet*. Mayo-junio.
- Sánchez Gabriela, Vega Elizabeth, Reyes Elizabeth (2004). Compuestos Orgánicos Volátiles en la Ciudad de México. *Ciencia y Desarrollo en internet*. Mayo-junio.
- Sandoval F., J; Marroquín de la R. O.; Jaimes L., V. A; González O. F; Guzmán Lopéz-Figueroa, F. (2001). Effect of hidrocarbons and nitrogen oxides on ozone formation in smog chambers exposed to solar irradiance of Mexico City. *Atmosfera*, vol. 14, 2, pp. 17-27.
- Sandoval J. y Jaimes J. L. (2002). Formación de ozono en la Ciudad de México durante una porción de primavera e invierno en cámaras de esmog exteriores. *Rev. Soc. Quim. Mex.* Vol. 2 N° 2.
- Sawyer, R. F. Harley, R.A., Cadle, S. H., Norbeck, J. M., Slott. R., Bravo, H. A., (2000). Mobil sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmospheric Environment* 34, 2161-2181.
- Sawyer, R. F. Harley, R.A., Cadle, S. H., Norbeck, J. M., Slott. R., Bravo, H. A., (2000). Mobil sources critical review: 1998 NARSTO assessment. *Atmospheric Environment* 34, 2161-2181.
- SEDEMA (2016) Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe 2015. Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. México, D. F., Julio 2016.
- SEDEMA (2016) Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe 2015. Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico. México, D. F., Julio 2016.
- SEDEMA (2018). Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Programas de Calidad del Aire e Inventario de Emisiones. Ciudad de México. Septiembre.
- SEDEMA (2018). Inventario de Emisiones de la Ciudad de México 2016. Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Programas de Calidad del Aire e Inventario de Emisiones. Ciudad de México. Septiembre.
- Seibert P., Beyrich F., Gryning S. E., Joffre S., Rasmussen A., Tercier P. (2000). Review and Intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atm. Environment*. Vol. 34, iss 7, 1001-1027.

- Seibert P., Beyrich F., Gryning S. E., Joffre S., Rasmussen A., Tercier P. (2000). Review and Intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atm. Environment*. Vol. 34, iss 7, 1001-1027.
- Seila, L.R., Lonneman, A.W., Ruiz, S.M.E., (1993) VOCs in Mexico City Ambient Air. Proceedings of International Symposium on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. Air and Waste Management Association, 4–7 May, Durham, NC.
- Seila, L.R., Lonneman, A.W., Ruiz, S.M.E., (1993) VOCs in Mexico City Ambient Air. Proceedings of International Symposium on Measurement of Toxic and Related Air Pollutants. Air and Waste Management Association, 4–7 May, Durham, NC.
- SEMARNAT. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México, edición 2018. SEMARNAT t. México.
- SEMARNAT. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México, edición 2018. SEMARNAT t. México.
- SEMARNAT. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave, de Desempeño Ambiental y de Crecimiento Verde. Edición 2016. SEMARNAT. México.
- SEMARNAT. Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave, de Desempeño Ambiental y de Crecimiento Verde. Edición 2016. SEMARNAT. México.
- Simonaitis R., Meagher J. F. Bailey E. M., (1997). Evaluation of the condensed carbon bond (BC-IV) mechanism against smog chamber data at low VOC and NOx concentration. *Atm. Env.* 31, issue 1, pp. 27-43.
- Solano Murillo, M.; Gutiérrez López, W.; García Espinosa, M. and Torres Jardón, R. (2018). Desarrollo y evaluación de un dispositivo electrónico de peso ligero para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles en la vertical acoplado a un globo meteorológico cautivo. *ing.cienc.* vol.14, n.28, pp.135-167. ISSN 1794-9165.
- Solano Murillo, M.; Gutiérrez López, W.; García Espinosa, M. and Torres Jardón, R. (2018). Desarrollo y evaluación de un dispositivo electrónico de peso ligero para el muestreo de compuestos orgánicos volátiles en la vertical acoplado a un globo meteorológico cautivo. *ing.cienc.* vol.14, n.28, pp.135-167. ISSN 1794-9165.
- Solano-Murillo, M., Torres Jardón, R., Hernández Solís, J. M., Ruiz Suárez, L. G. (2016) “Evaluación preliminar de la posible contribución de isopreno de origen antropogénico a las emisiones de COV en el suroeste de la Ciudad de México”. En: Memorias de Trabajos Profesionales y Estudiantiles del 50° Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México A.C. Querétaro, Qro. 7-10 octubre. Pp. 91-94.
- Solano-Murillo, M., Torres Jardón, R., Hernández Solís, J. M., Ruiz Suárez, L. G. (2016) “Evaluación preliminar de la posible contribución de isopreno de origen antropogénico a las emisiones de COV en el suroeste de la Ciudad de México”. En: Memorias de Trabajos Profesionales y Estudiantiles del 50° Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México A.C. Querétaro, Qro. 7-10 octubre. Pp. 91-94.
- Song, Y., Shao, M., Liu, Y., Lu, S.H., Kuster, W., Goldan, P., Xie, S.D. (2007) Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4348e4353.
- Song, Y., Shao, M., Liu, Y., Lu, S.H., Kuster, W., Goldan, P., Xie, S.D. (2007) Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Beijing. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4348e4353.
- Steiner A. L., Cohen R. C. , Harley R. A., Tonse S., Millet D. B., Schade G. W., Goldstein A. H. (2008). VOC reactivity in Central California Comparing an air quality model to ground-based measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 351-368.
- Subramanian, G., ed. Quality Assurance in Environmental Monitoring. 1995, VCH: New York, NY (USA). 334.
- Subramanian, G., ed. Quality Assurance in Environmental Monitoring. 1995, VCH: New York, NY (USA). 334.
- Sun, J., Wang, Y., Wu, F., Tang, G., Wang, L., Wang, Y., & Yang, Y. (2018). Vertical characteristics of VOCs in the lower troposphere over the North China Plain during pollution periods. *Environmental Pollution*, 236, 907-915.

- Sun, J., Wang, Y., Wu, F., Tang, G., Wang, L., Wang, Y., & Yang, Y. (2018). Vertical characteristics of VOCs in the lower troposphere over the North China Plain during pollution periods. *Environmental Pollution*, 236, 907-915.
- Thornton JA, PJ Wooldridge, RC Cohen, M Martinez, H Harder, William Henry Brune, EJ Williams, JM Roberts, FC Fehsenfeld, SR Hall, RE Shetter, BP Wert, A Fried (2002). Ozone production rates as a function of NOx abundances and HOx production rates in the Nashville urban plume. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, NO. D12, 4146.
- Thornton JA, PJ Wooldridge, RC Cohen, M Martinez, H Harder, William Henry Brune, EJ Williams, JM Roberts, FC Fehsenfeld, SR Hall, RE Shetter, BP Wert, A Fried (2002). Ozone production rates as a function of NOx abundances and HOx production rates in the Nashville urban plume. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107, NO. D12, 4146.
- Torres-Jardón, R. (2014). Comunicación personal. Centro de Ciencias de la atmósfera, UNAM.
- Torres-Jardón, R. (2014). Comunicación personal. Centro de Ciencias de la atmósfera, UNAM.
- Tsai, H. H., Liu, Y. F., Yuan, C. S., Chen, W. H., Lin, Y. C., Hung, C. H., Lin, C., Jen, Y-H., 1, le, I-R., Yang, H. Y. (2012). Vertical profile and spatial distribution of ozone and its precursors at the inland and offshore of an industrial city. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 911-922.
- Tsai, H. H., Liu, Y. F., Yuan, C. S., Chen, W. H., Lin, Y. C., Hung, C. H., Lin, C., Jen, Y-H., 1, le, I-R., Yang, H. Y. (2012). Vertical profile and spatial distribution of ozone and its precursors at the inland and offshore of an industrial city. *Aerosol and Air Quality Research*, 12(5), 911-922.
- Tsaiorgi, G., Ferrero, L., Perrone, M.G., Bolzacchini, E., Duane, M., Larsen, B.R., 2011. Vertical distribution of hydrocarbons in the low troposphere below and above the mixing height: Tethered balloon measurements in Milan, Italy. *Environ. Pollut.* 159, 3545-3552.
- Tsaiorgi, G., Ferrero, L., Perrone, M.G., Bolzacchini, E., Duane, M., Larsen, B.R., 2011. Vertical distribution of hydrocarbons in the low troposphere below and above the mixing height: Tethered balloon measurements in Milan, Italy. *Environ. Pollut.* 159, 3545-3552.
- U.S. Environmental Protection Agency (1999): Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition. Compendium Method TO-17. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development.
- U.S. Environmental Protection Agency (1999): Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Second Edition. Compendium Method TO-17. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling onto Sorbent Tubes. Center for Environmental Research Information Office of Research and Development.
- Vega R. E., Mugica A. V, Díaz G. L., Ramos L. F. (2000) Comparación de perfiles de emisiones vehiculares en túnel y en dinamómetro. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 16 (2):55-60.
- Vega R. E., Mugica A. V, Díaz G. L., Ramos L. F. (2000) Comparación de perfiles de emisiones vehiculares en túnel y en dinamómetro. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 16 (2):55-60.
- Vega, E., Mugica, V., Carmona, R., Valencia, E., (2000). Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. *Atmos. Environ.* 34, 4121–4129.
- Vega, E., Mugica, V., Carmona, R., Valencia, E., (2000). Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. *Atmos. Environ.* 34, 4121–4129.
- Velasco, E. (2014) Measurements of Volatile Organic Compounds. A brief overview of the MCMA-2003 & MILAGRO. Presentado en: Expert Meeting on Air Quality and the

Impacts on the Crown Region of Central Mexico field campaigns. Mexico City, Mexico. Noviembre 10-11, 2014.

- Velasco, E. (2014) Measurements of Volatile Organic Compounds. A brief overview of the MCMA-2003 & MILAGRO. Presentado en: Expert Meeting on Air Quality and the Impacts on the Crown Region of Central Mexico field campaigns. Mexico City, Mexico. Noviembre 10-11, 2014.
- Velasco, E., Lamb, B., Westberg, H., Allwine, E., Sosa, G., Arriaga-Colina, J. L., & Rogers, T. M. (2007) Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 7, 329–353.
- Velasco, E., Lamb, B., Westberg, H., Allwine, E., Sosa, G., Arriaga-Colina, J. L., & Rogers, T. M. (2007) Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 7, 329–353.
- Velasco, E., Márquez, C., Bueno, E., Bernabé, R., Sánchez, A., Fentanes, O., Wöhrnschimmel, H., Cárdenas, B., Kamilla, A., Wakamatsu, S., (2008). Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 3061–3079.
- Velasco, E., Márquez, C., Bueno, E., Bernabé, R., Sánchez, A., Fentanes, O., Wöhrnschimmel, H., Cárdenas, B., Kamilla, A., Wakamatsu, S., (2008). Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 3061–3079.
- Wöhrnschimmel, H., Magaña, M., Stahel, W. A., Blanco, S., Acuna, S., Pérez, J. M., Gonzalez, S., V. Gutierrez, V., Wakamatsu, S., Cárdenas, B. (2010). Measurements and receptor modeling of volatile organic compounds in Southeastern Mexico City, 2000–2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(18), 9027-9037.
- Wöhrnschimmel, H., Magaña, M., Stahel, W. A., Blanco, S., Acuna, S., Pérez, J. M., Gonzalez, S., V. Gutierrez, V., Wakamatsu, S., Cárdenas, B. (2010). Measurements and receptor modeling of volatile organic compounds in Southeastern Mexico City, 2000–2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(18), 9027-9037.
- Wöhrnschimmel, H., Márquez, C., Mugica, V., Stahel, W.A., Staehelin, J., Cárdenas, B., Blanco, S., (2006). Vertical profiles and receptor modeling of volatile organic compounds over Southeastern Mexico City. *Atmos. Environment*. 40, 5125–5136.
- Wöhrnschimmel, H., Márquez, C., Mugica, V., Stahel, W.A., Staehelin, J., Cárdenas, B., Blanco, S., (2006). Vertical profiles and receptor modeling of volatile organic compounds over Southeastern Mexico City. *Atmos. Environment*. 40, 5125–5136.
- World Meteorological Organization (1995). Scientific assessment of ozone depletion: 1994. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project- Report N° 37, Geneva, Switzerland, February.
- World Meteorological Organization (1995). Scientific assessment of ozone depletion: 1994. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project- Report N° 37, Geneva, Switzerland, February.
- Wu, R., Xie, S., (2017). Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2574–2583.
- Wu, R., Xie, S., (2017). Spatial distribution of ozone formation in China derived from emissions of speciated volatile organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2574–2583.
- Wu, S., Tang, G., Wang, Y., Yang, Y., Yao, D., Zhao, W., & Wang, Y. (2020). Vertically decreased VOC concentration and reactivity in the planetary boundary layer in winter over the North China Plain. *Atmospheric Research*, 104930.
- Wu, S., Tang, G., Wang, Y., Yang, Y., Yao, D., Zhao, W., & Wang, Y. (2020). Vertically decreased VOC concentration and reactivity in the planetary boundary layer in winter over the North China Plain. *Atmospheric Research*, 104930.

- Wu, S., Tang, G., Wang, Y., Yang, Y., Yao, D., Zhao, W., Gao, W., Jie Sun, J., Wang, Y. (2020). Vertically decreased VOC concentration and reactivity in the planetary boundary layer in winter over the North China Plain. *Atmospheric Research*, 240, 104930.
- Wu, S., Tang, G., Wang, Y., Yang, Y., Yao, D., Zhao, W., Gao, W., Jie Sun, J., Wang, Y. (2020). Vertically decreased VOC concentration and reactivity in the planetary boundary layer in winter over the North China Plain. *Atmospheric Research*, 240, 104930.
- Wu, W., Zhao, B., Wang, S., Hao, J., (2017). Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China. *J. Environ. Sci.* 53, 224–237.
- Wu, W., Zhao, B., Wang, S., Hao, J., (2017). Ozone and secondary organic aerosol formation potential from anthropogenic volatile organic compounds emissions in China. *J. Environ. Sci.* 53, 224–237.
- XBee-PRO 900 datasheet, 2014.
- XBee-PRO 900 datasheet, 2014.
- Yang, J. J., Liu, C. C., Chen, W. H., Yuan, C. S., & Lin, C. (2013). Assessing the altitude effect on distributions of volatile organic compounds from different sources by principal component analysis. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(5), 972-985.
- Yang, J. J., Liu, C. C., Chen, W. H., Yuan, C. S., & Lin, C. (2013). Assessing the altitude effect on distributions of volatile organic compounds from different sources by principal component analysis. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 15(5), 972-985.
- Zavala, M., William H. Brune, Erik Velasco, Armando Retama, Luis Adrian Cruz-Alavez, Luisa T. Molina (2020). Changes in ozone production and VOC reactivity in the atmosphere of the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* 238 (2020) 117747.
- Zavala, M., William H. Brune, Erik Velasco, Armando Retama, Luis Adrian Cruz-Alavez, Luisa T. Molina (2020). Changes in ozone production and VOC reactivity in the atmosphere of the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* 238 (2020) 117747.
- Zhang, K., Xiu, G., Zhou, L., Bian, Q., Duan, Y., Fei, D., & Fu, Q. (2018). Vertical distribution of volatile organic compounds within the lower troposphere in late spring of Shanghai. *Atmospheric Environment*, 186, 150-157.
- Zhang, K., Xiu, G., Zhou, L., Bian, Q., Duan, Y., Fei, D., & Fu, Q. (2018). Vertical distribution of volatile organic compounds within the lower troposphere in late spring of Shanghai. *Atmospheric Environment*, 186, 150-157.
- Zheng, J.Y., Shao, M., Chen, W.W., Zhang, L.J., Zhang, Y.H., Streets, D., (2009). Speciated VOC emission inventory and spatical patterns of ozone formation potential in the pearl river delta, China. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8385–8586.
- Zheng, J.Y., Shao, M., Chen, W.W., Zhang, L.J., Zhang, Y.H., Streets, D., (2009). Speciated VOC emission inventory and spatical patterns of ozone formation potential in the pearl river delta, China. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8385–8586.

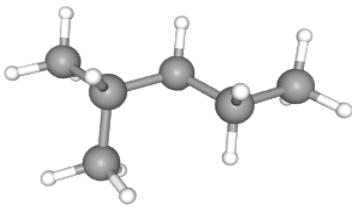
### Páginas Web recomendadas

- Instituto Nacional para el Federalismo y el desarrollo municipal, <http://www.snim.rami.gob.mx/> (última revisión: Diciembre 2018).
- SCT- Secretaría de Comunicaciones y Transportes, 2020. [http://www.sct.gob.mx/fileadmin/DireccionesGrales/DGST/Datos-Viales-2017/15\\_MEXICO.pdf](http://www.sct.gob.mx/fileadmin/DireccionesGrales/DGST/Datos-Viales-2017/15_MEXICO.pdf) (última revisión: Mayo 2020).
- GEM-SMA- Gobierno del Estado de México-Secretaria del Medio Ambiente, 2016.
- <http://rama.edomex.gob.mx/2016> (última revisión: 2021).

# Anexo 1

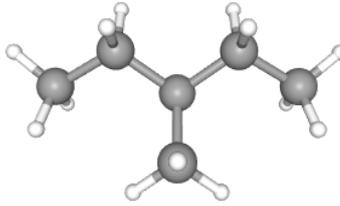
Estructura de los Compuestos Orgánicos Volátiles, su peso molecular [g mol<sup>-1</sup>], sus constantes de velocidad de OH - K<sub>OH</sub> [cm<sup>3</sup> molecu<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>] e incremento de reactividad máxima - MIR<sup>a</sup> [gm O<sub>3</sub> / gm VOC].

2-Metilpentano



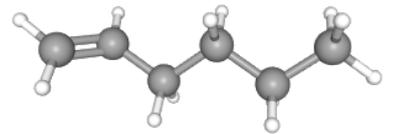
Alcano (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)  
PM: 86.18  
MIR: 1.50  
K<sub>OH</sub>: 5.3 x 10<sup>-12</sup>

3-Metilpentano



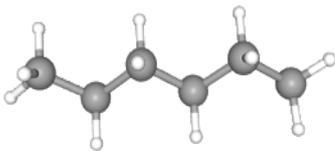
Alcano (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)  
PM: 86.20  
MIR: 1.80  
K<sub>OH</sub>: 5.4 x 10<sup>-12</sup>

1-Hexeno



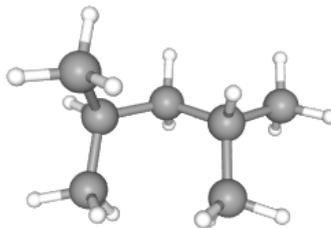
Olefina  
PM: 84.16  
MIR: 5.49  
K<sub>OH</sub>: 37 x 10<sup>-12</sup>

Hexano



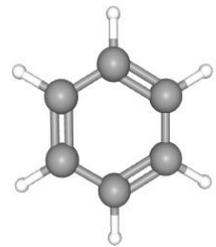
Alcano (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)  
PM: 86.18  
MIR: 1.24  
K<sub>OH</sub>: 5.61 x 10<sup>-12</sup>

2,4-Dimetilpentano



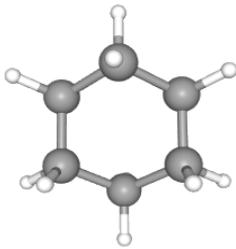
Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)  
PM: 100.20  
MIR: 1.55  
K<sub>OH</sub>: 5.0 x 10<sup>-12</sup>

Benceno



Aromático  
PM: 78.11  
MIR: 0.72  
K<sub>OH</sub>: 1.23 x 10<sup>-12</sup>

**Ciclohexano**



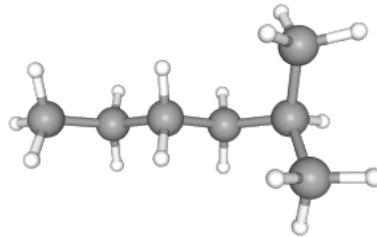
**Alcano (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)**

**PM: 84.16**

**MIR: 1.25**

**K<sub>OH</sub>: 7.21 x 10<sup>-12</sup>**

**2-Metilhexano**



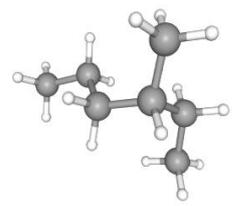
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 128.26**

**MIR: 1.19**

**K<sub>OH</sub>: 6.43 x 10<sup>-12</sup>**

**3-Metilhexano**



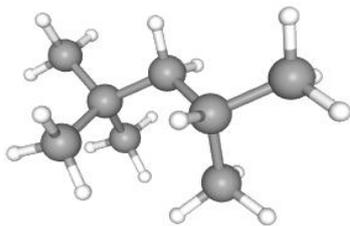
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 100.20**

**MIR: 1.61**

**K<sub>OH</sub>: 6.45 x 10<sup>-12</sup>**

**2,2,4-Trimetilpentano**



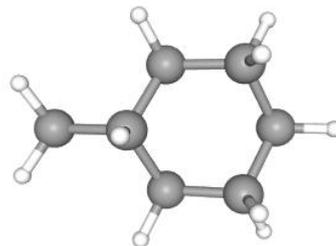
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 114.22**

**MIR: 1.26**

**K<sub>OH</sub>: 3.57 x 10<sup>-12</sup>**

**Metilciclohexano**



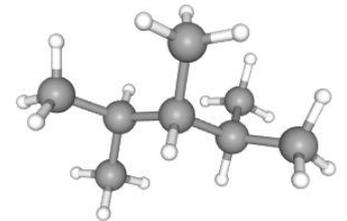
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 98.18**

**MIR: 1.70**

**K<sub>OH</sub>: 10.0 x 10<sup>-12</sup>**

**2,3,4-Trimetilpentano**



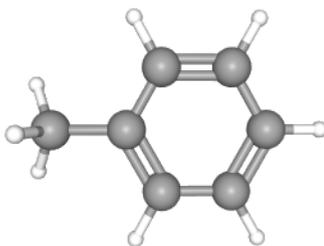
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 114.23**

**MIR: 1.03**

**K<sub>OH</sub>: 7.1 x 10<sup>-12</sup>**

**Tolueno**



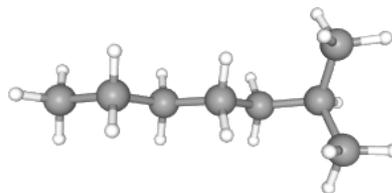
**Aromático**

**PM: 92.14**

**MIR: 4.00**

**K<sub>OH</sub>: 5.97 x 10<sup>-12</sup>**

**2-Metilheptano**



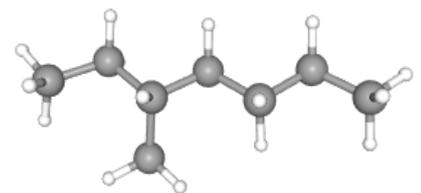
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 114.23**

**MIR: 1.07**

**K<sub>OH</sub>: 6.43 x 10<sup>-12</sup>**

**3-Metilheptano**



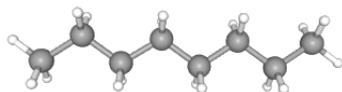
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 114.23**

**MIR: 1.24**

**K<sub>OH</sub>: 6.45 x 10<sup>-12</sup>**

**Octano**



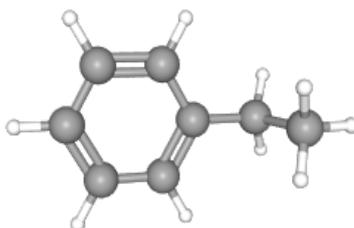
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 114.23**

**MIR: 0.90**

**K<sub>OH</sub>: 8.71 x 10<sup>-12</sup>**

**Etilbenceno**



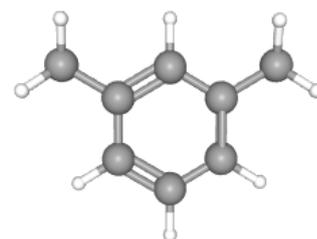
**Aromático**

**PM: 106.17**

**MIR: 3.04**

**K<sub>OH</sub>: 7.10 x 10<sup>-12</sup>**

**m-Xileno**



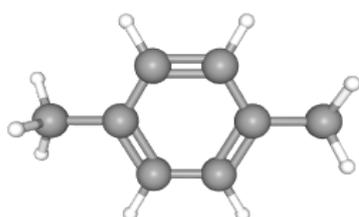
**Aromático**

**PM: 106.16**

**MIR: 9.75**

**K<sub>OH</sub>: 23.6 x 10<sup>-12</sup>**

**p-Xileno**



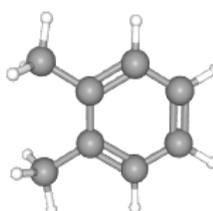
**Aromático**

**PM: 106.16**

**MIR: 5.84**

**K<sub>OH</sub>: 14.3 x 10<sup>-12</sup>**

**o-Xileno**



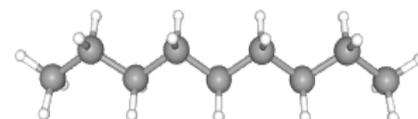
**Aromático**

**PM: 106.16**

**MIR: 7.64**

**K<sub>OH</sub>: 13.7 x 10<sup>-12</sup>**

**Nonano**



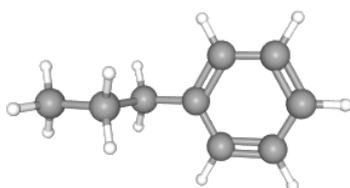
**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 128.2**

**MIR: 0.78**

**K<sub>OH</sub>: 10.0 x 10<sup>-12</sup>**

**n-Propilbenceno**



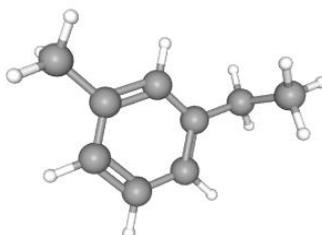
**Aromático**

**PM: 120.20**

**MIR: 2.03**

**K<sub>OH</sub>: 6.00 x 10<sup>-12</sup>**

**Etiltolueno**



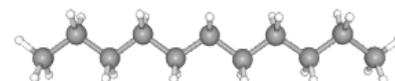
**Aromático**

**PM: 120.19**

**MIR: 4.44**

**K<sub>OH</sub>: 19.2 x 10<sup>-11</sup>**

**Undecano**



**Alcano (C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>)**

**PM: 156.31**

**MIR: 0.61**

**K<sub>OH</sub>: 12.9 x 10<sup>-12</sup>**

<sup>a</sup> El MIR combina las reactividades cinéticas y mecánicas de un compuesto específico para condiciones que maximizan la reactividad predicha de los COV al hacer que los sistemas reactivos sean muy ricos en NO<sub>x</sub>.

<sup>b</sup> Constantes de velocidad a 298 K tomados de Atkinson (1994, 1997) y Le Calve et al. (1997)

<sup>c</sup> De Carter (1997), <http://www.cert.ucr.edu/~carter7bycarter.htm>. El MIR de la mezcla urbana supuesta utilizada en los cálculos fue de 4.06 g de O<sub>3</sub> por gramo de COV emitido.

# Anexo 2

Informe de ensayo de las características y concentraciones de los COV de la mezcla de calibración.



Praxair México, S. de R.L. de C.V.  
Laboratorio de Control de Calidad de  
Producto y Producción de Materiales de  
Referencia  
Planta Santo Domingo  
Autopista Méx-Qro. Km 32.5  
54900 Tultitlán, Edo de México  
Tels: 5899 3000 • 5899 3024  
Fax: 5899 3075

## INFORME DE ENSAYO

CLIENTE: CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA  
UNAM

ATENCION:  
DIRECCION:

FECHA: 2017, marzo 14

No. DE CONTROL: M1705500 cancela al M1685232

PLANTA PRODUCTORA:

Sto. Domingo

CODIGO: SDLS\_2016\_2860948\*1

A la mezcla de calibración solicitada bajo el pedido referido, se le ha efectuado el ensayo de Laboratorio obteniéndose los siguientes resultados.

MENSURANDO	RESULTADO DE ENSAYO	INCERTIDUMBRE
Etileno	1,05 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Acetileno	1,05 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Etano	1,05 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Propileno	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Propano	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Isobutano	1,03 µmol / mol	+/- 0,031 µmol / mol
1-Buteno	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
n-Butano	1,04 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Trans-2-Buteno	1,04 µmol / mol	+/- 0,031 µmol / mol
Cis-2-Buteno	1,10 µmol / mol	+/- 0,033 µmol / mol
Isopentano	1,09 µmol / mol	+/- 0,033 µmol / mol
1-Penteno	1,08 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
n-Pentano	1,05 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Isopreno	0,95 µmol / mol	+/- 0,029 µmol / mol
Trans-2-Penteno	1,03 µmol / mol	+/- 0,031 µmol / mol
Cis-2-Penteno	0,94 µmol / mol	+/- 0,028 µmol / mol
Neohexano	1,09 µmol / mol	+/- 0,033 µmol / mol
Ciclopentano	1,02 µmol / mol	+/- 0,031 µmol / mol
2-3-Dimetilbutano	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
2-Metilpentano	1,04 µmol / mol	+/- 0,031 µmol / mol
Metilpentano	1,08 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
1-Hexeno	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
n-Hexano	1,08 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Metilciclopentano	1,03 µmol / mol	+/- 0,031 µmol / mol
2,4-Dimetilpentano	1,08 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Benceno	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Ciclohexano	1,07 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
2-Metilhexano	1,02 µmol / mol	+/- 0,031 µmol / mol
2,3-Dimetilpentano	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
3-Metilhexano	1,05 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Isooctano	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
n-Heptano	1,05 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
Metilciclohexano	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol
2,3,4-Trimetilpentano	1,01 µmol / mol	+/- 0,03 µmol / mol
Tolueno	1,06 µmol / mol	+/- 0,032 µmol / mol

No. DE CONTROL: M1705500 cancela al M1685232

MENSURANDO	RESULTADO DE ENSAYO	INCERTIDUMBRE
2-Metilheptano	1,02 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,031 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
3-Metilheptano	1,04 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,031 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
n-Octano	1,04 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,031 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
Etilbenceno	1,05 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,032 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
p-Xileno	0,52 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,016 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
m-Xileno	0,52 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,016 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
Estireno	1,03 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,031 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
o-Xileno	1,02 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,031 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
Nonano	1,02 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,031 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
Isopropilbenceno	1,01 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,03 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
n-Propilbenceno	0,98 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,029 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
m-Etiltolueno	1,02 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,031 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
p-Etiltolueno	0,97 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,029 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
1,3,5-Trimetilbenceno	1,03 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,031 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
o-Etiltolueno	1,00 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,03 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
1,2,4-Trimetilbenceno	1,05 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,032 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
Decano	1,00 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,03 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
1,2,3-Trimetilbenceno	1,00 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,03 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
m-Dietilbenceno	0,97 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,029 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
p-Dietilbenceno	0,93 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,028 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
n-Undecano	0,96 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,029 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
Dodecano	0,91 $\mu\text{mol} / \text{mol}$	+/- 0,027 $\mu\text{mol} / \text{mol}$
Nitrógeno	Balance	

La concentración está expresada en unidades del Sistema Internacional. La unidad  $\mu\text{mol} / \text{mol}$  es equivalente a ppm y  $\text{cmol} / \text{mol}$  es equivalente a %mol / mol.

METODO DE LLENADO  
GRAVIMETRICO

CADUCIDAD  
2017, septiembre 16

METODO DE LLENADO  
GRAVIMETRICO

CADUCIDAD  
2017, septiembre 16

MEZCLA GRADO:  
ESTÁNDAR CERTIFICADO

No. DE CILINDRO  
AB-105810

No. LOTE  
L-610237

TRAZABILIDAD: Mezcla facturada gravimetricamente con escalas calibradas trazables en peso al NIST 24086385

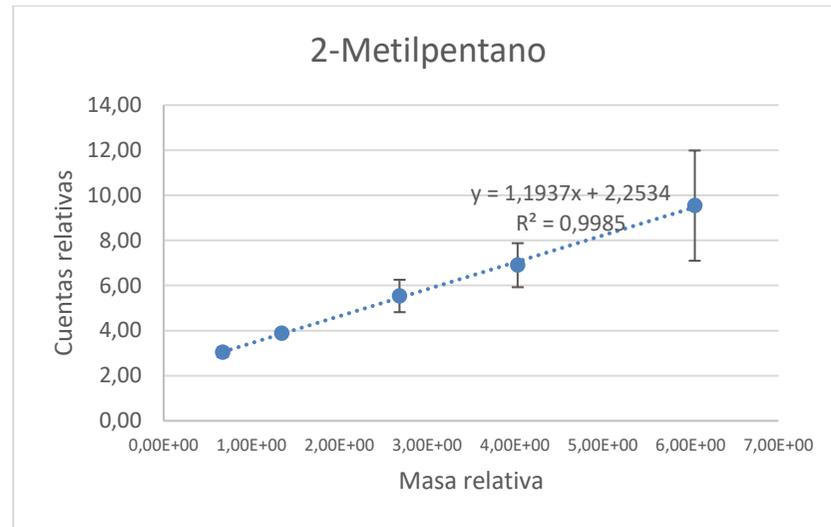
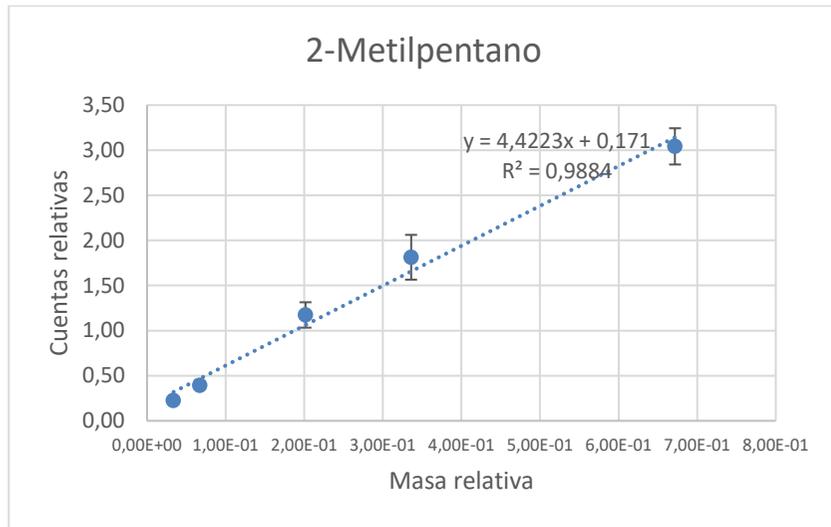
TIPO DE CILINDRO: " ELB "  
PRESION: 11,722 MPa ( 1 700 psig )  
VOLUMEN: 0,8 l  
CONEXION: CGA-180

APROBADO POR

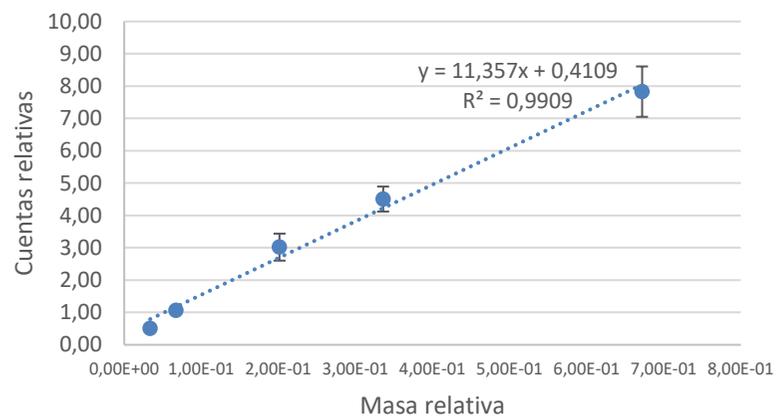
Ing. Yuriko Okamoto L.  
Jefe de Laboratorio

# Anexo 3

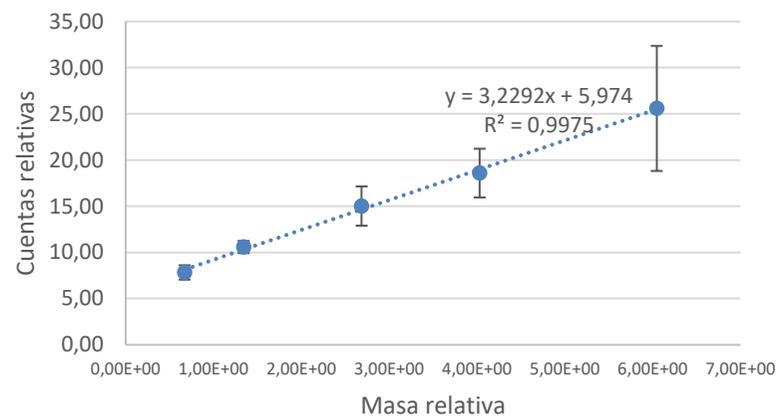
Curvas de calibración de los compuestos determinados.



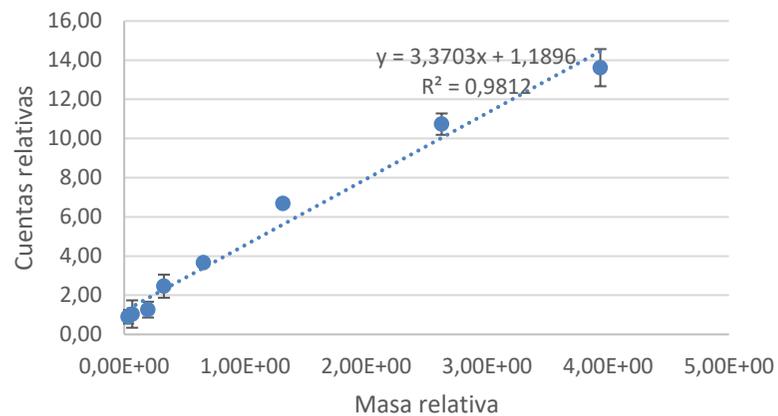
### 3-Metilpentano



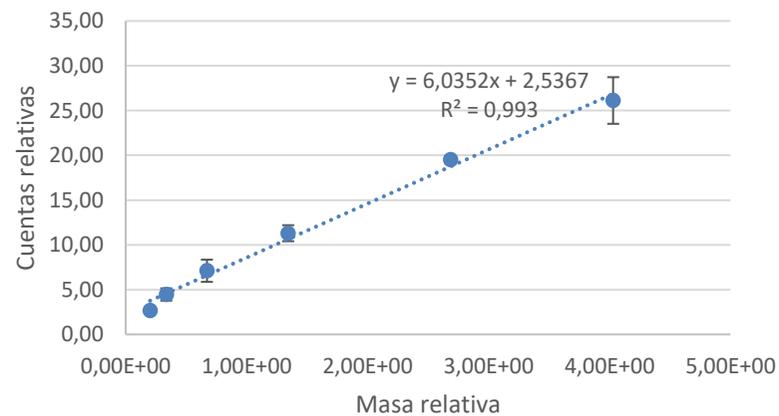
### 3-Metilpentano

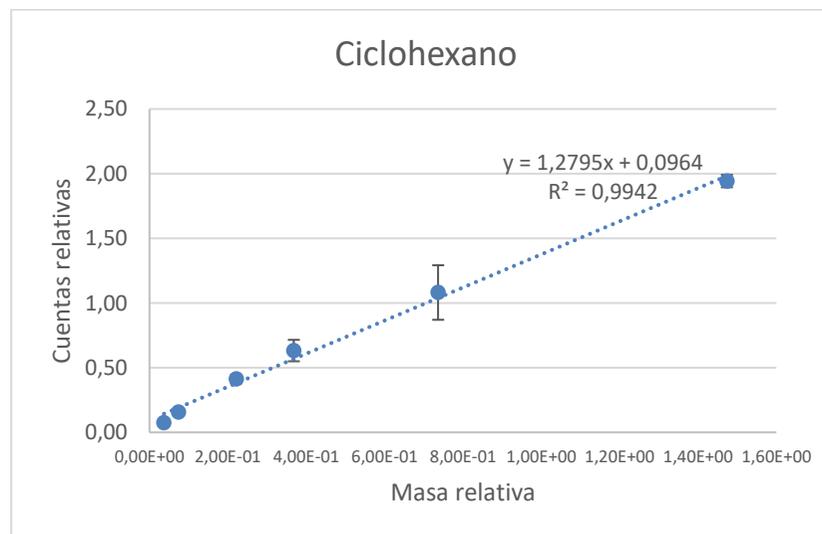
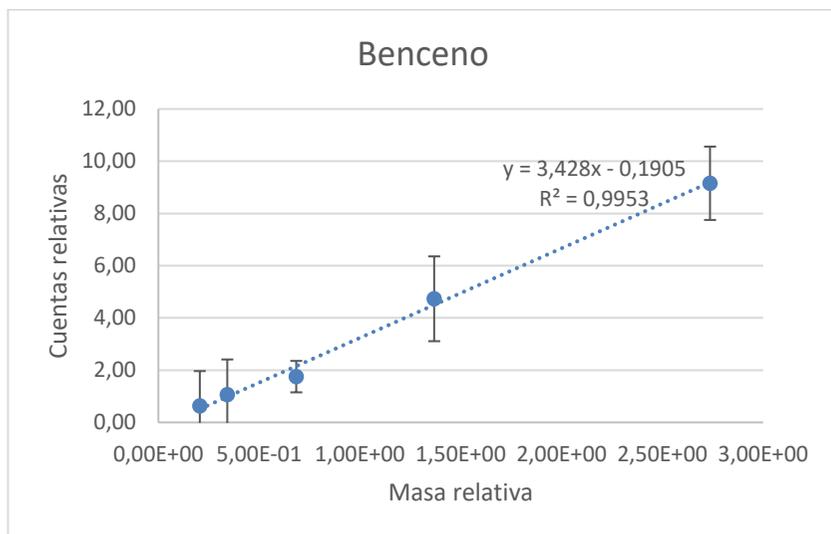
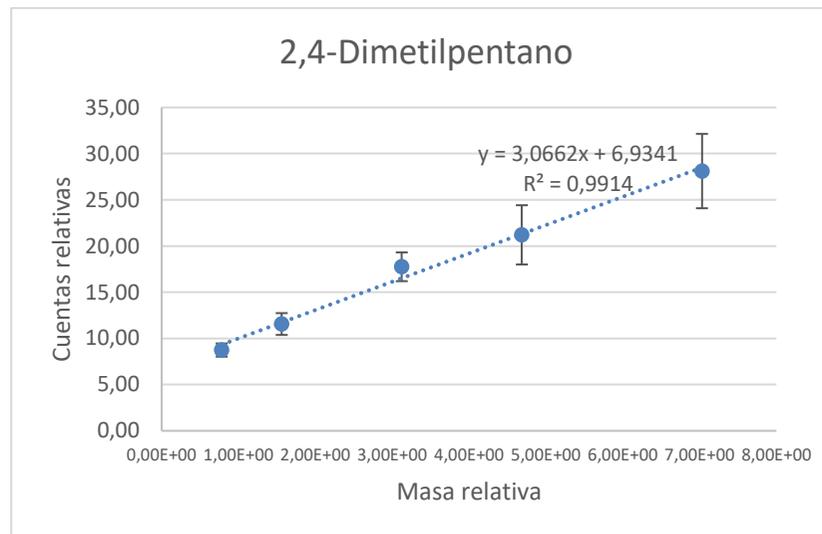
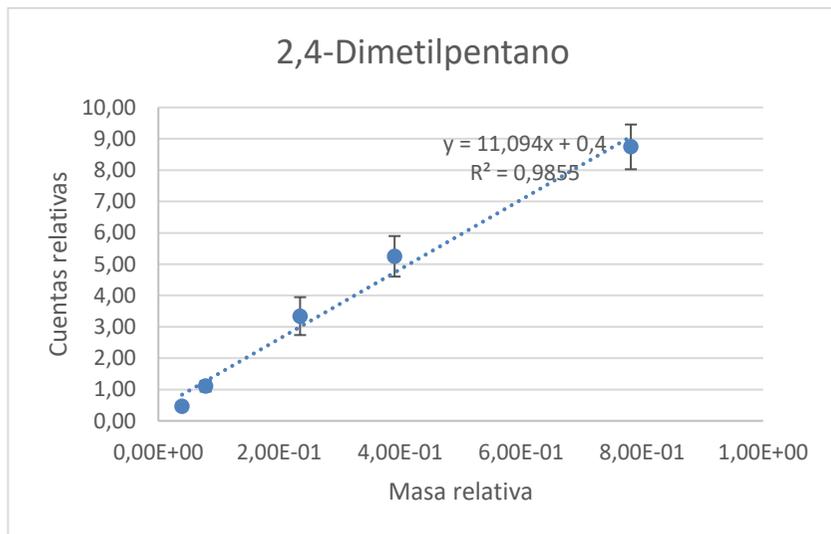


### 1-Hexeno

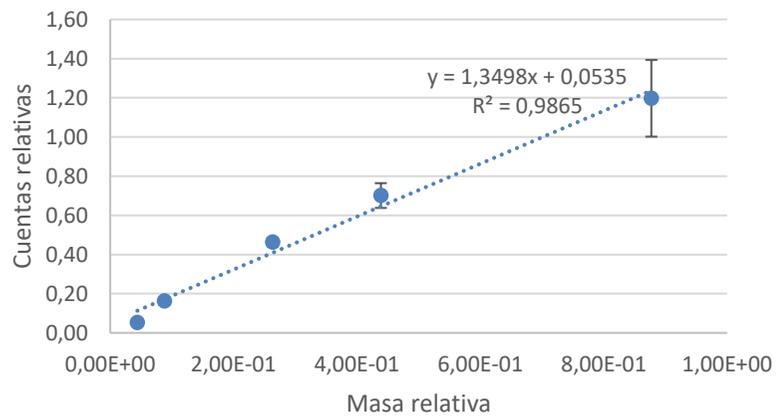


### Hexano

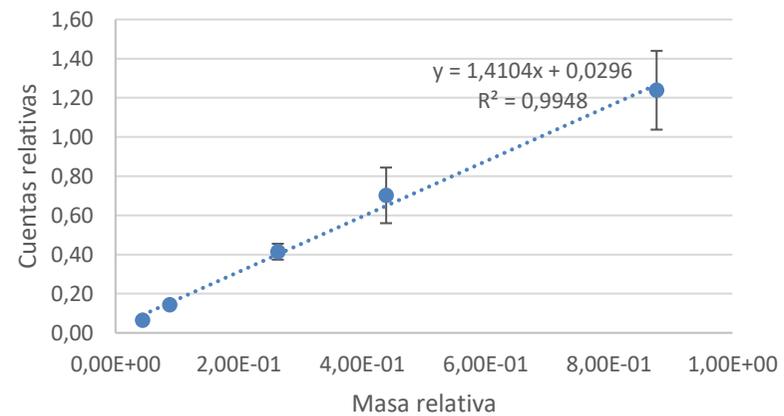




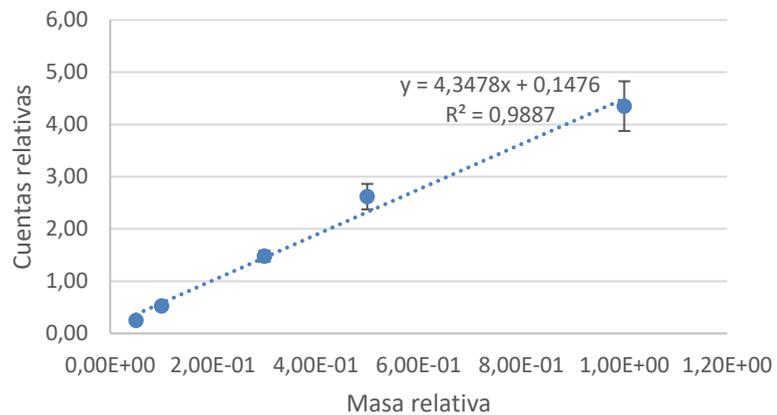
### 2,3-Dimetilpentano



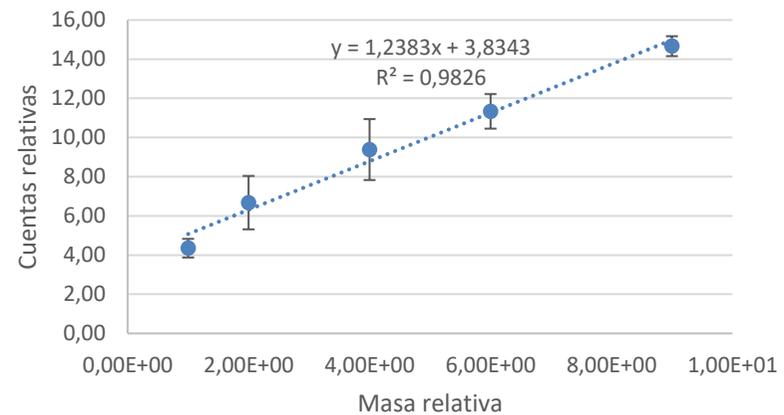
### 3-Metilhexano



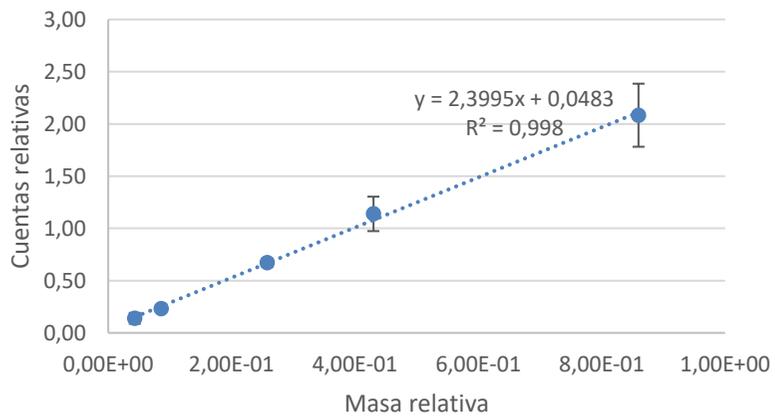
### 2,2,4-Trimetilpentano



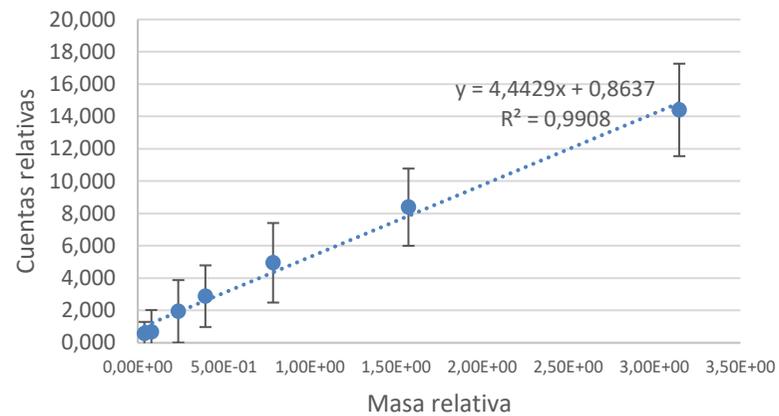
### 2,2,4-Trimetilpentano



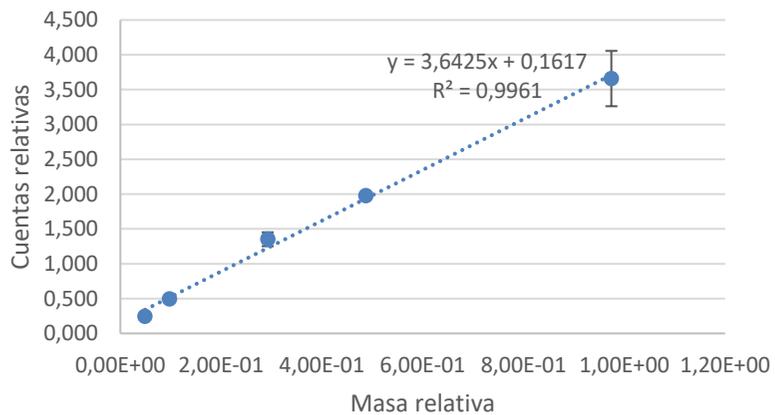
### Metilciclohexano



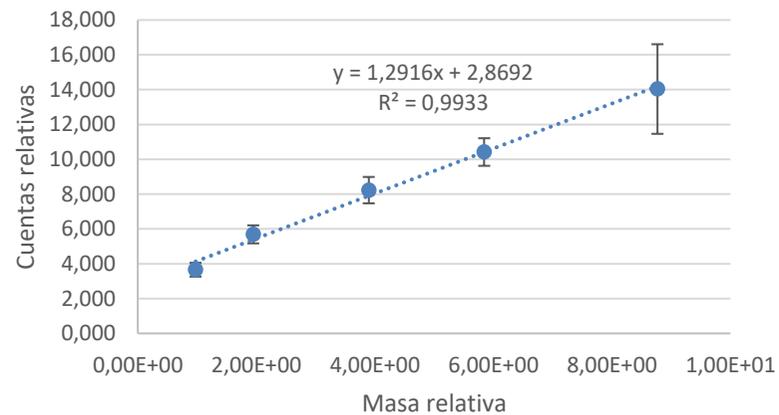
### Tolueno



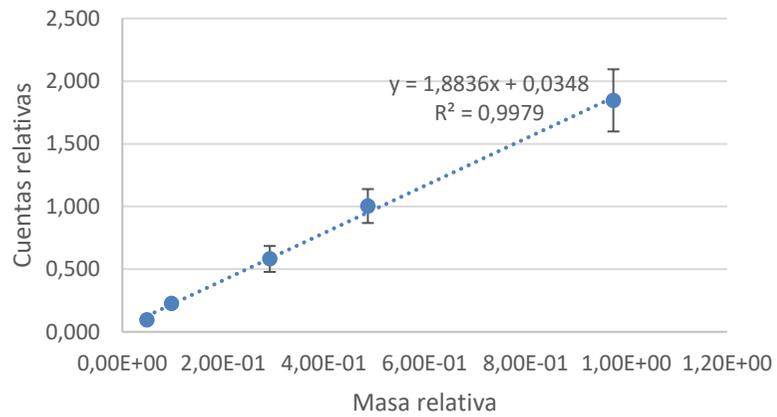
### 2,3,4-Trimetilpentano



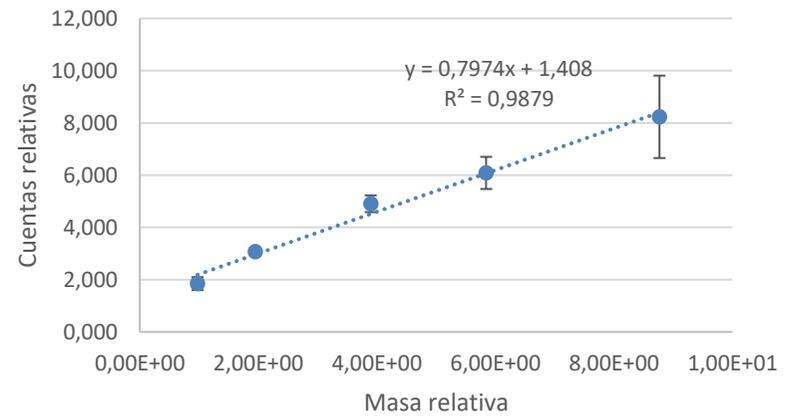
### 2,3,4-Trimetilpentano



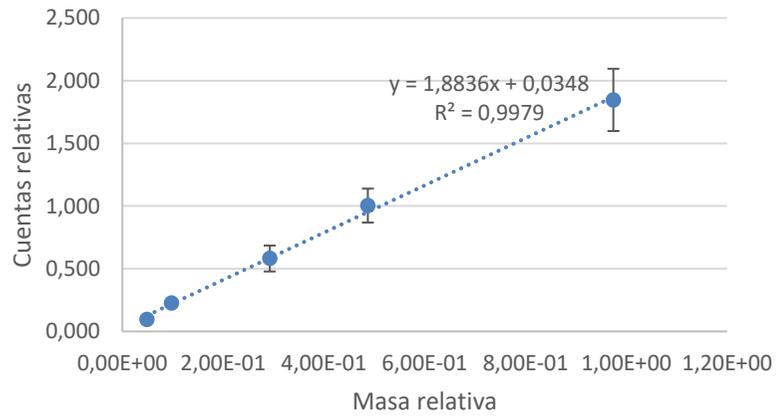
### 2-Metilheptano



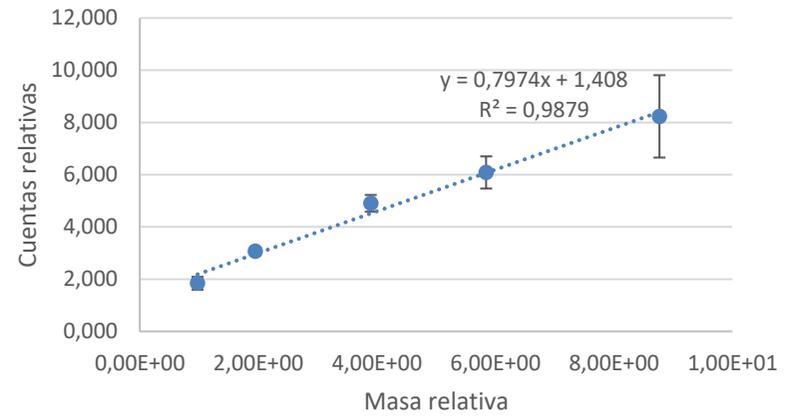
### 2-Metilheptano

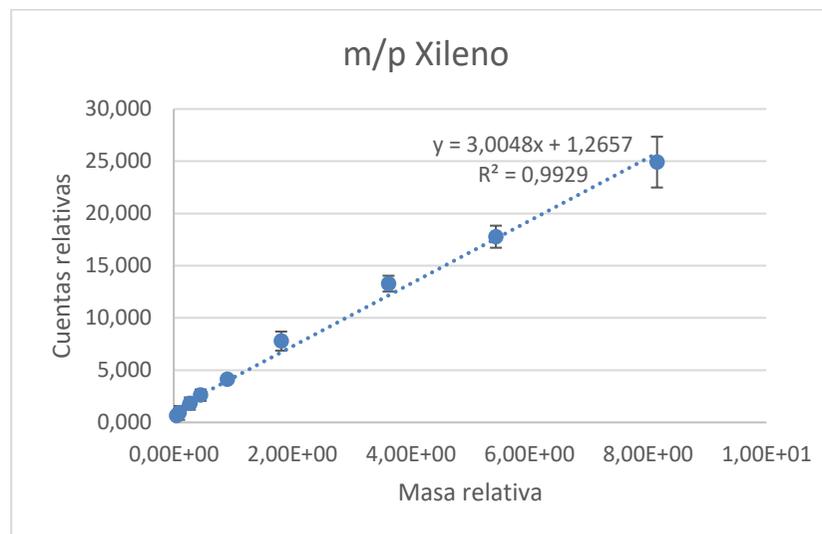
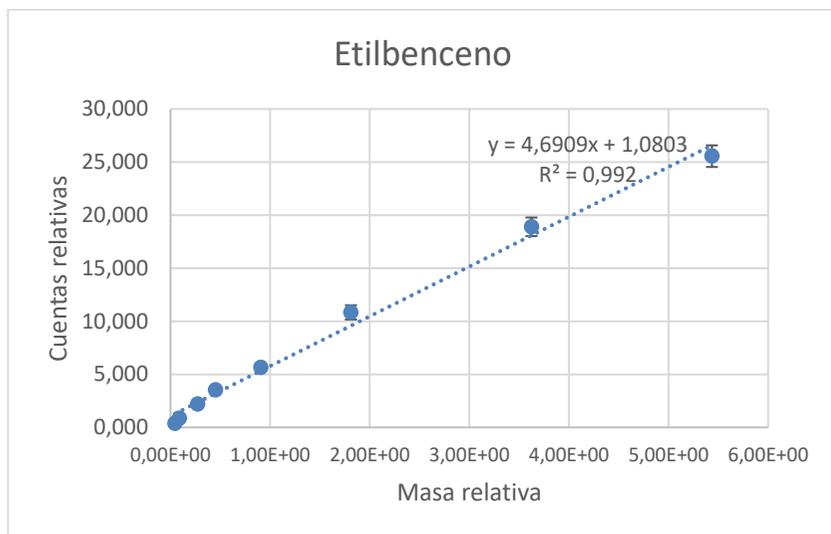
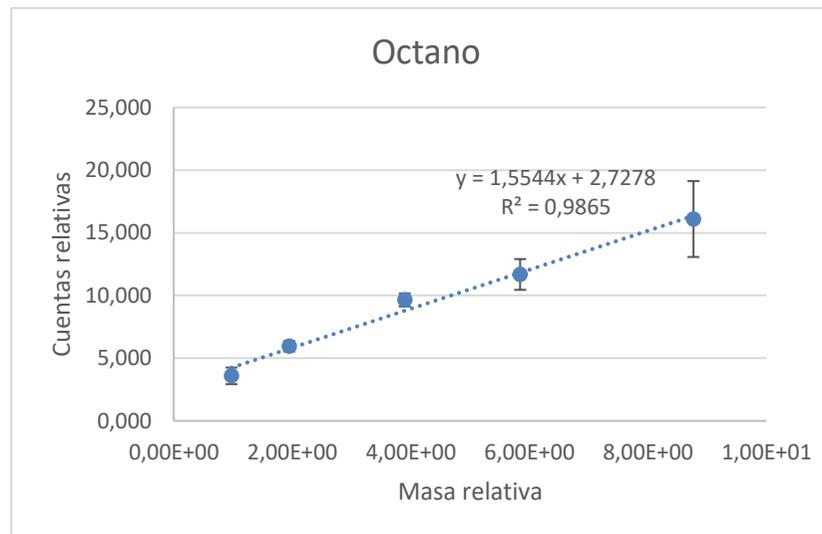
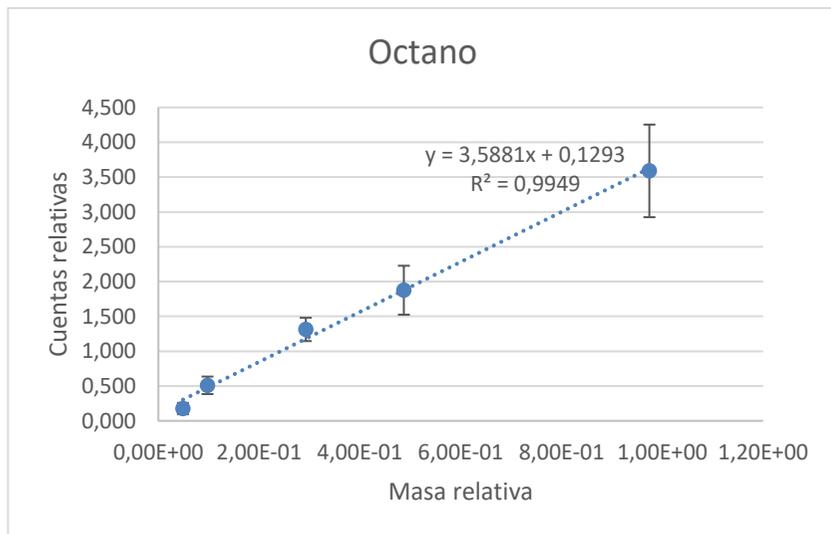


### 3-Metilheptano

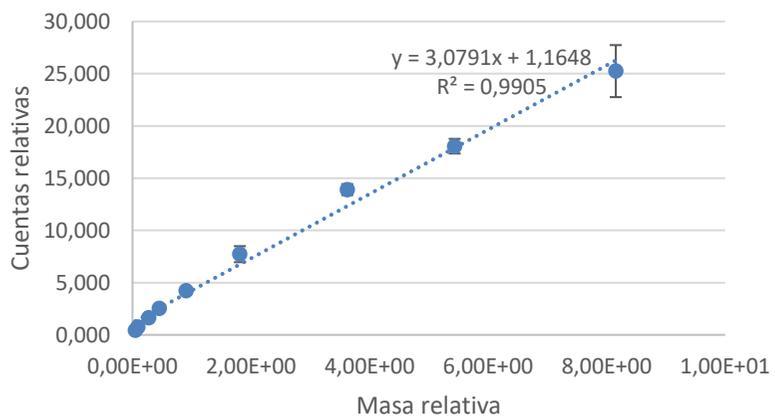


### 3-Metilheptano

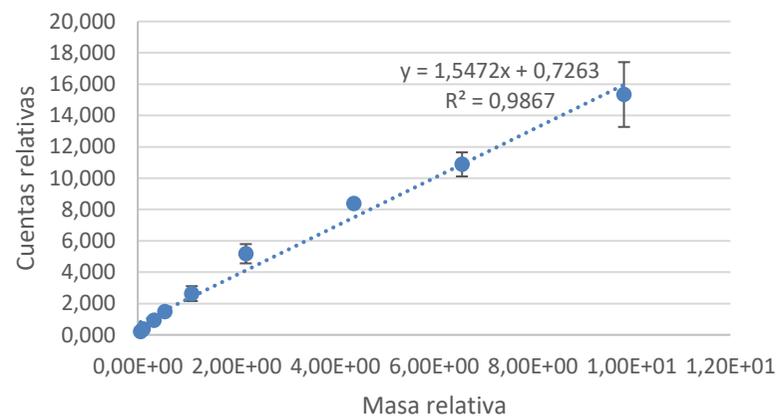




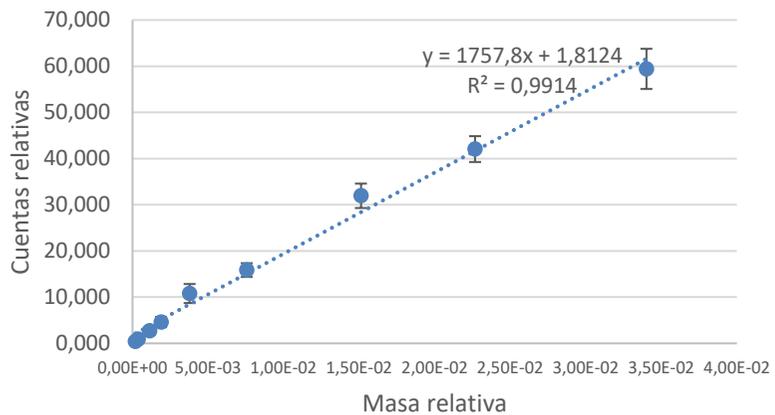
o-Xileno



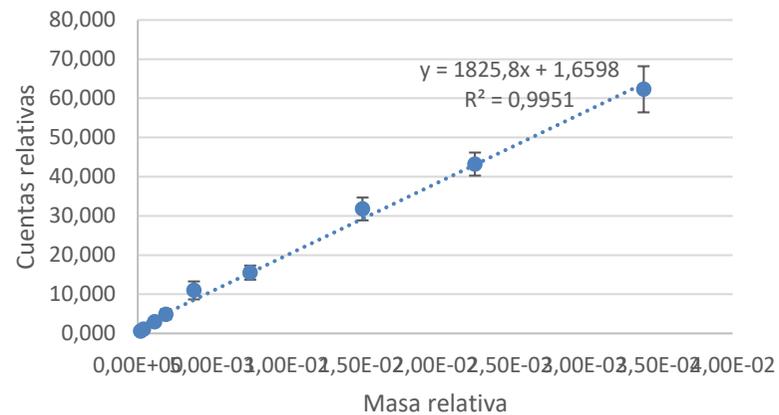
Nonano



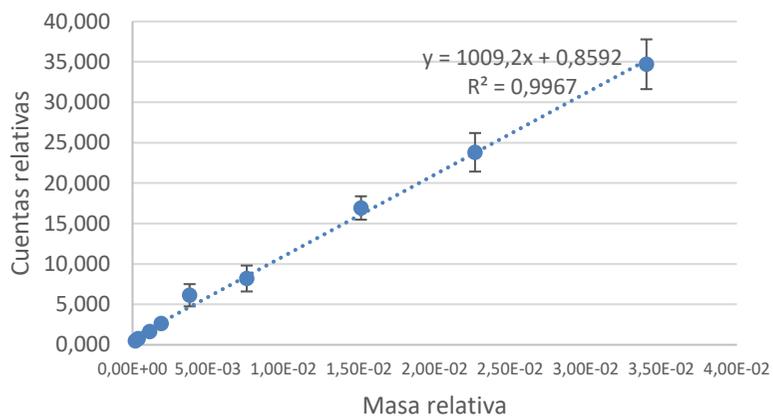
n-propilbenceno



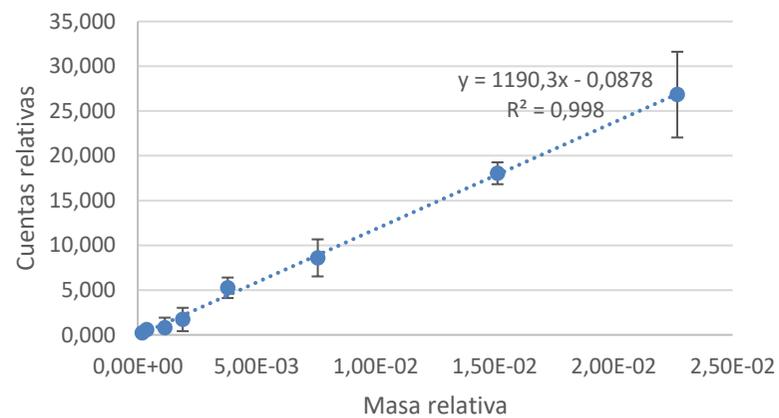
m/p-etiltolueno



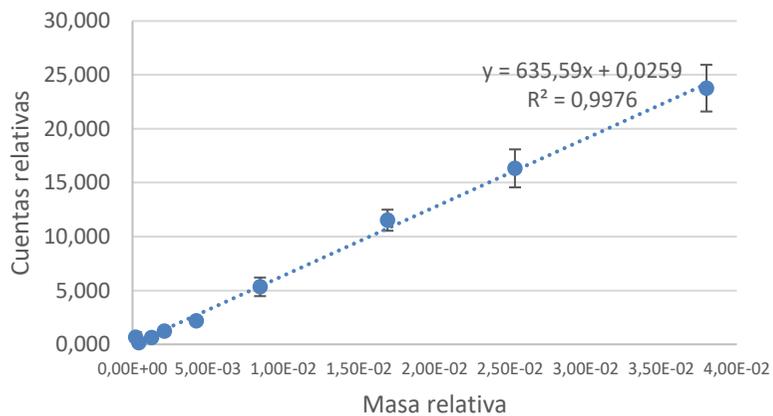
### 1,2,4-trimetilbenceno



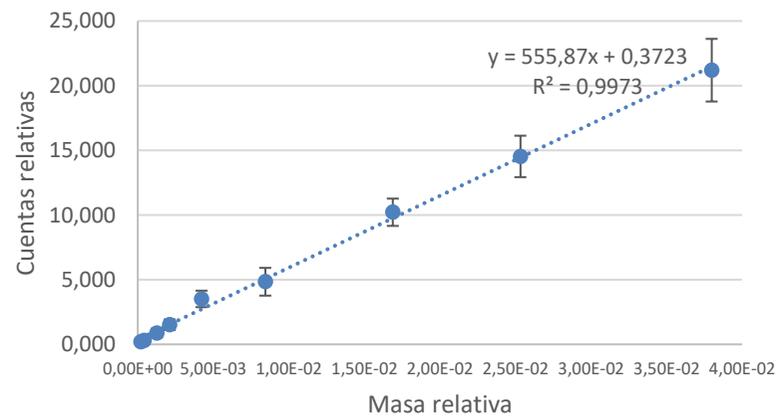
### 1,2,3-trimetilbenceno



### m-dietilbenceno



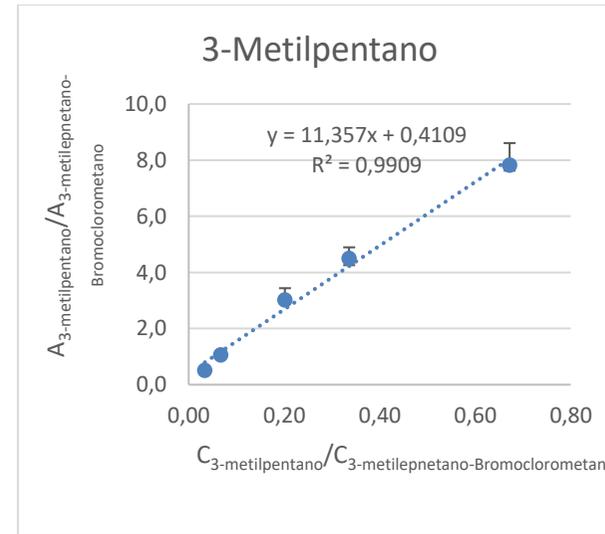
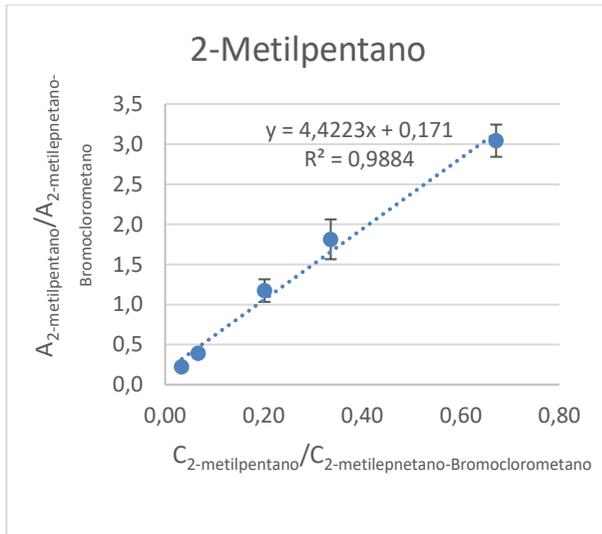
### p-dietilbenceno

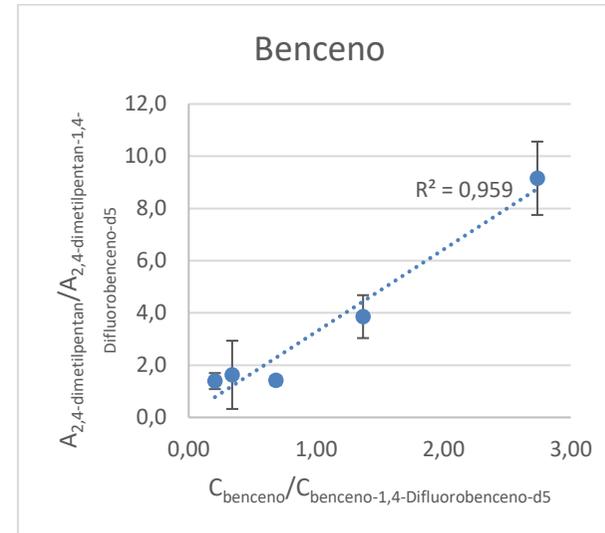
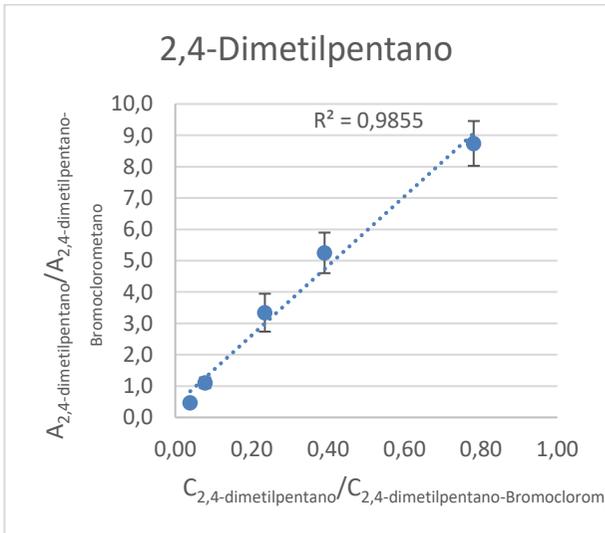
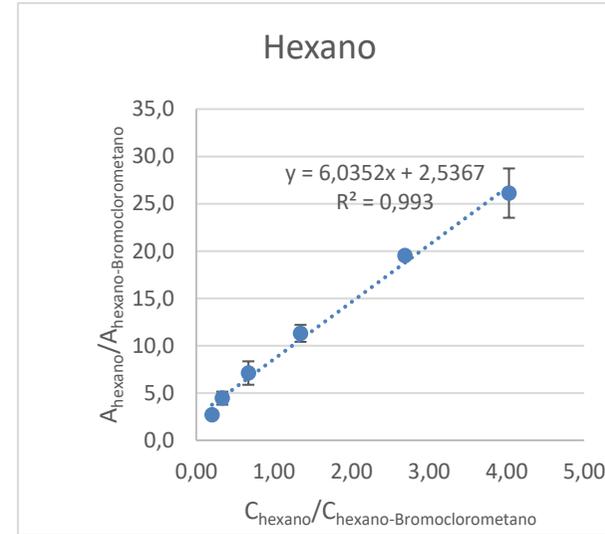
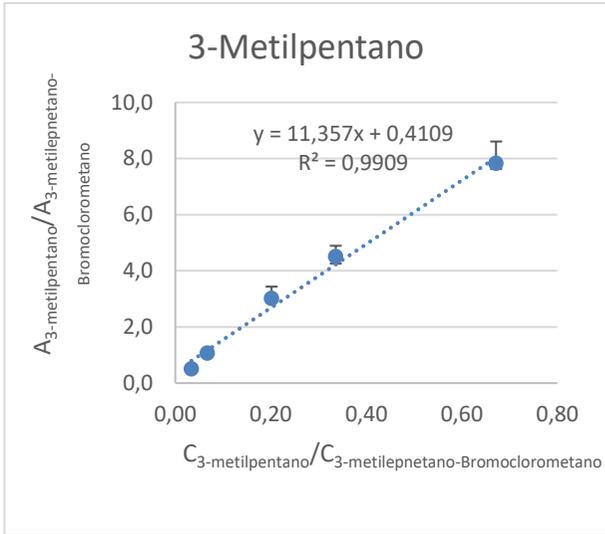


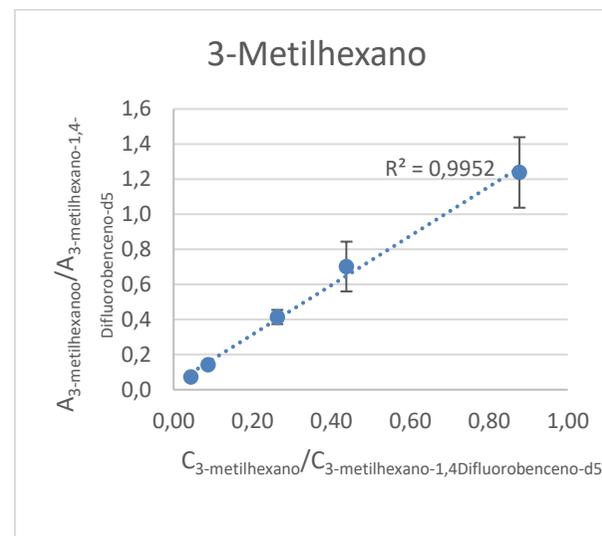
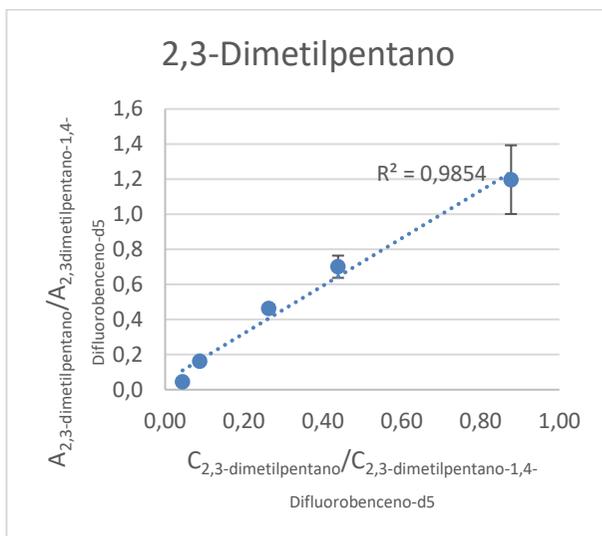
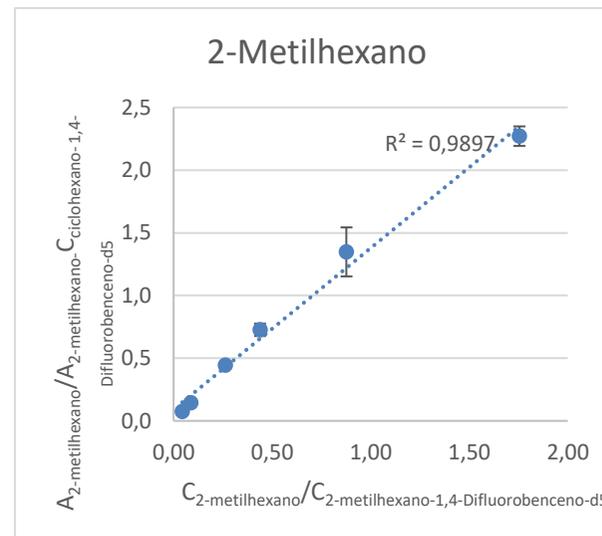
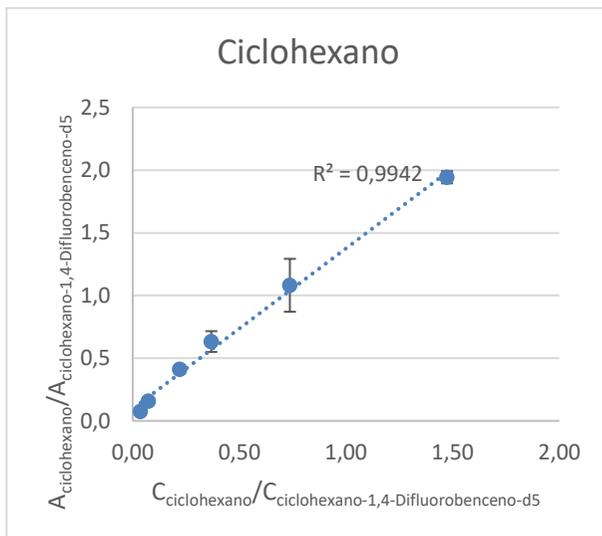


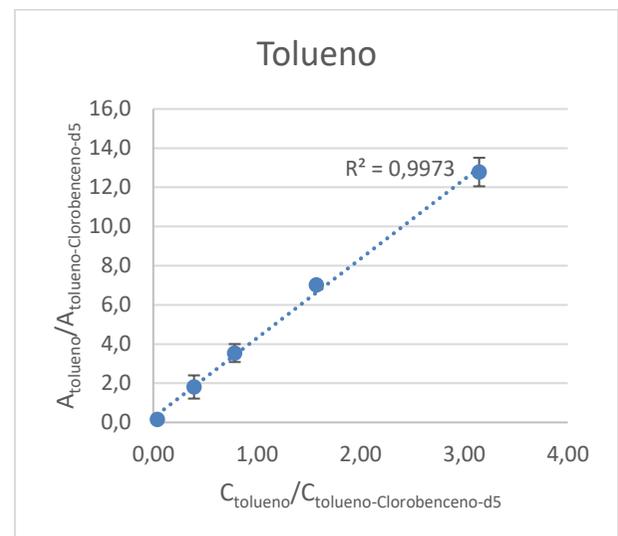
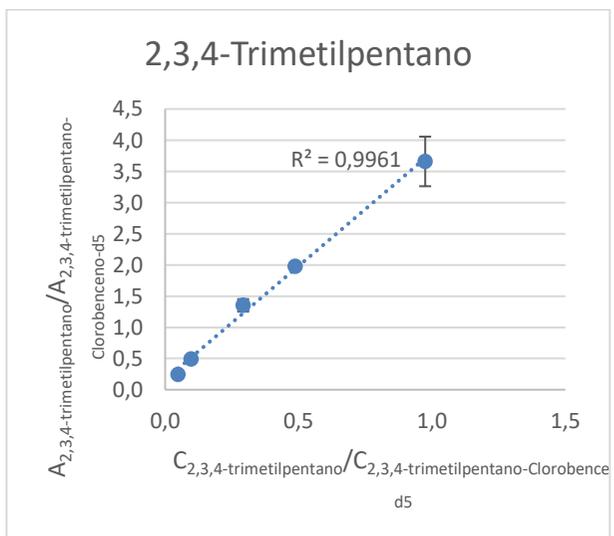
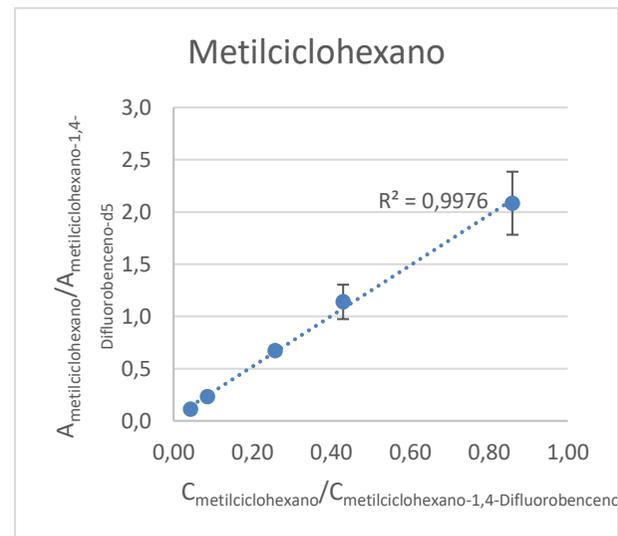
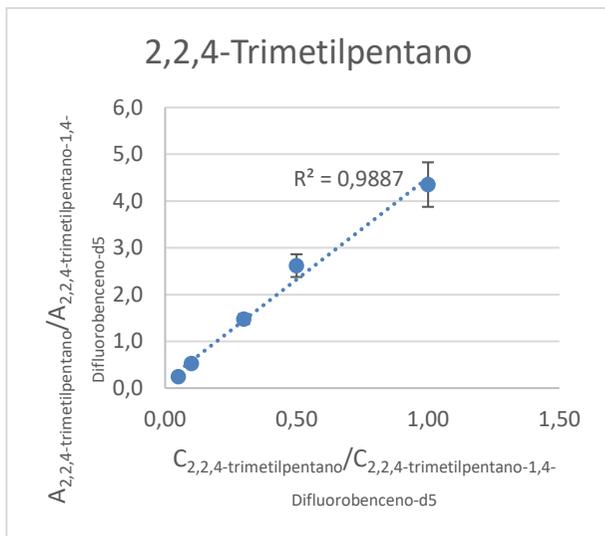
# Anexo 4

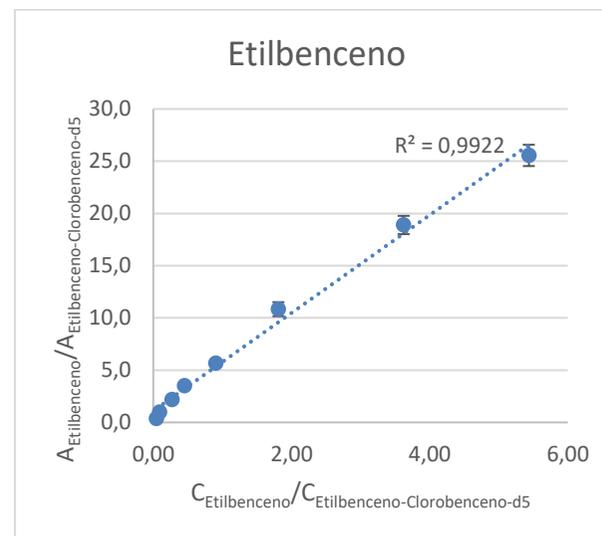
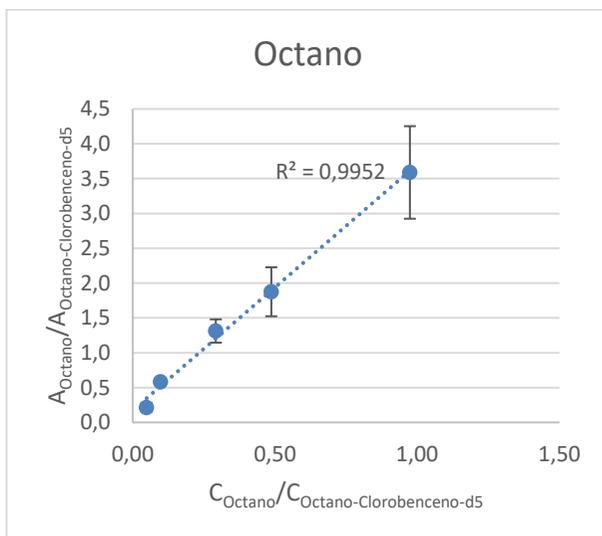
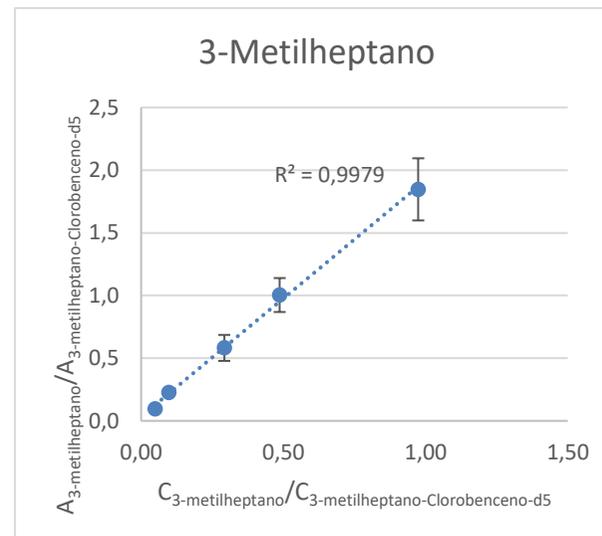
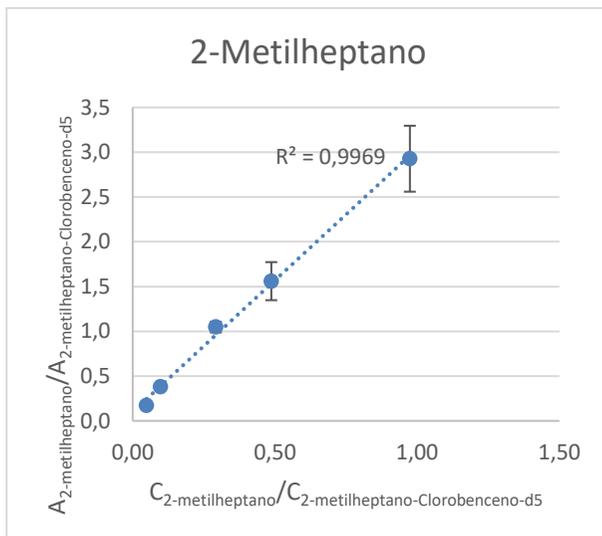
Curvas de calibración instrumentales fortificadas con 1mL de estándar interno de bromoclorometano, 1,4-difluorobenceno-d5 y clorobenceno-d5.

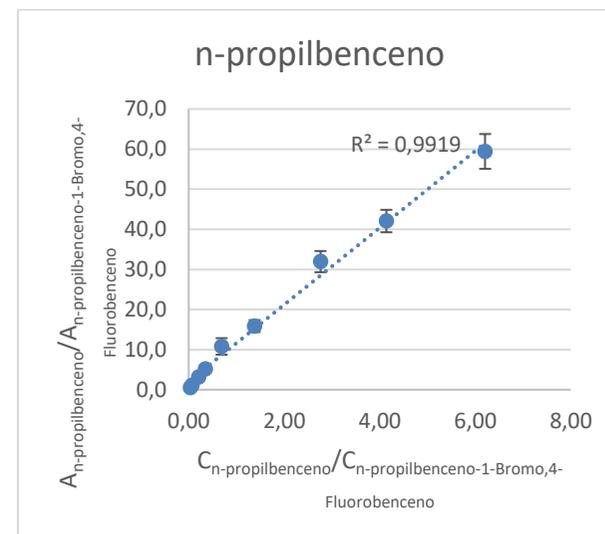
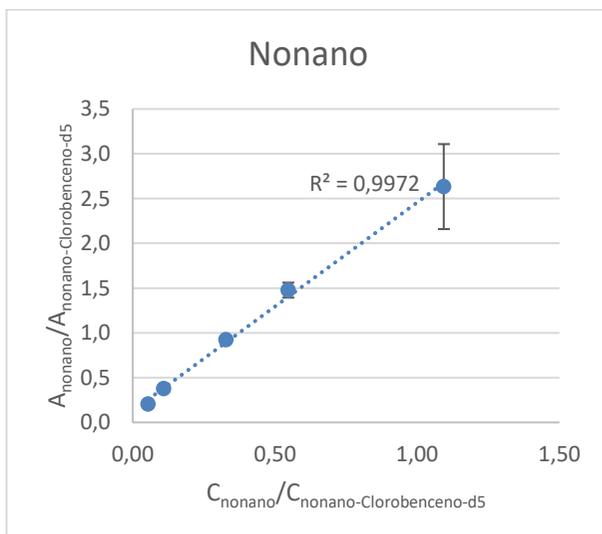
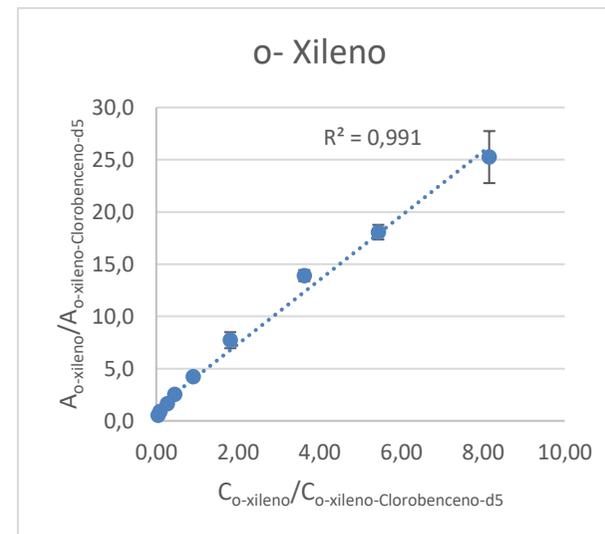
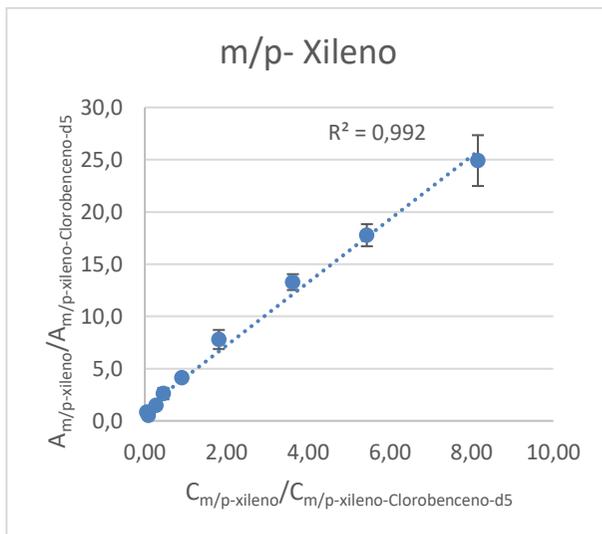


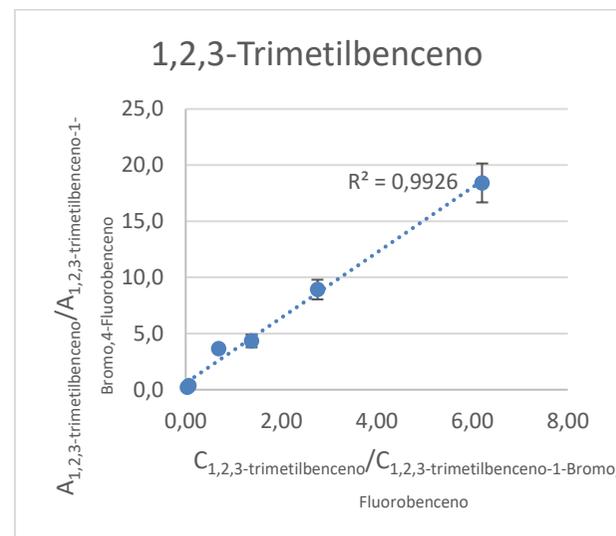
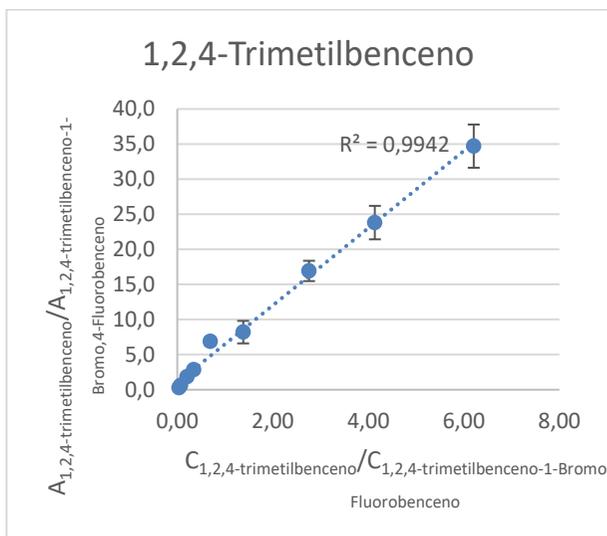
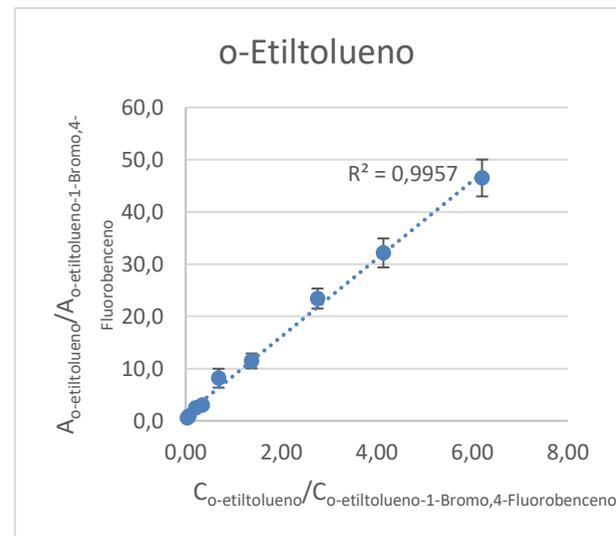
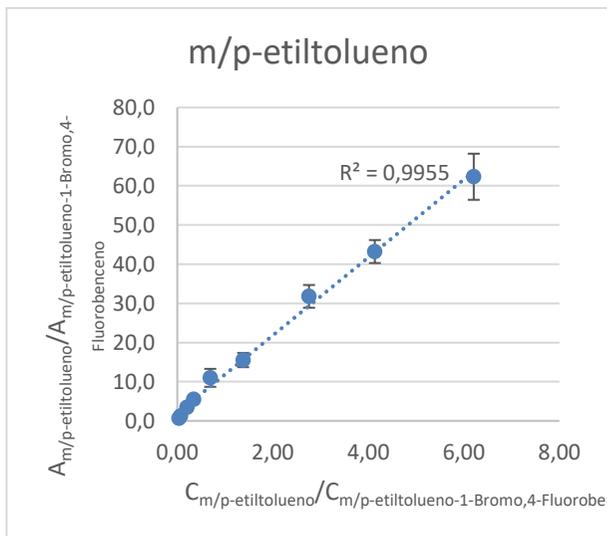


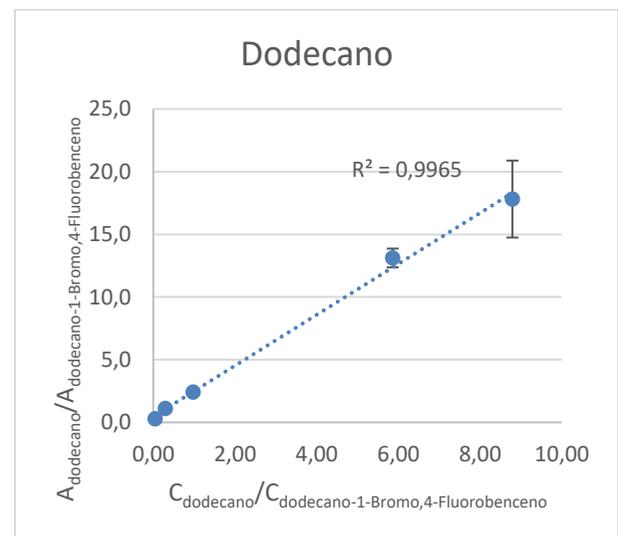
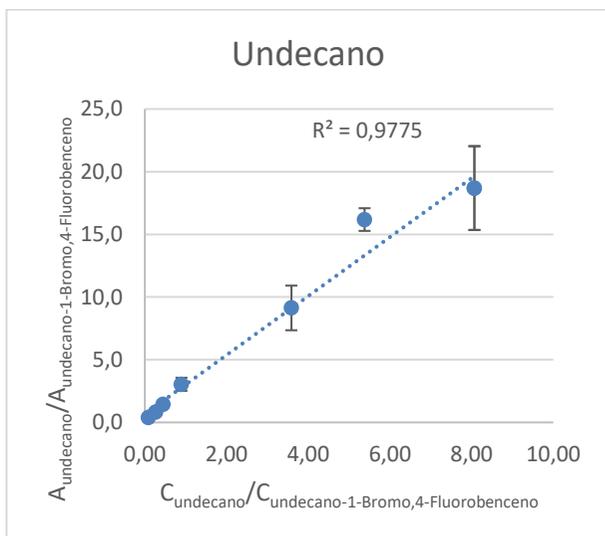
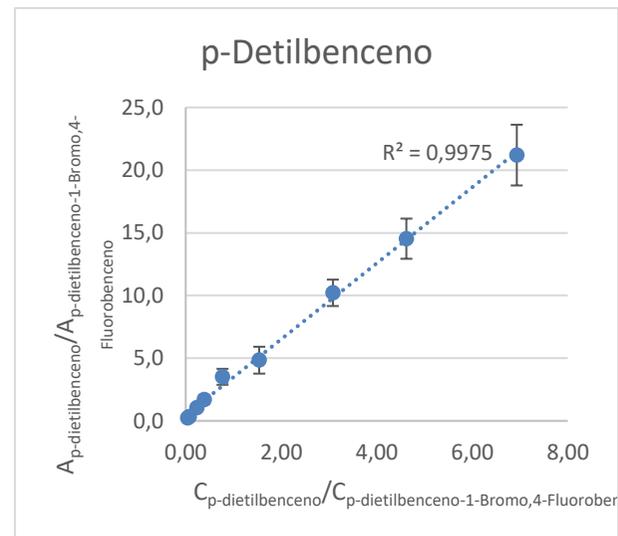
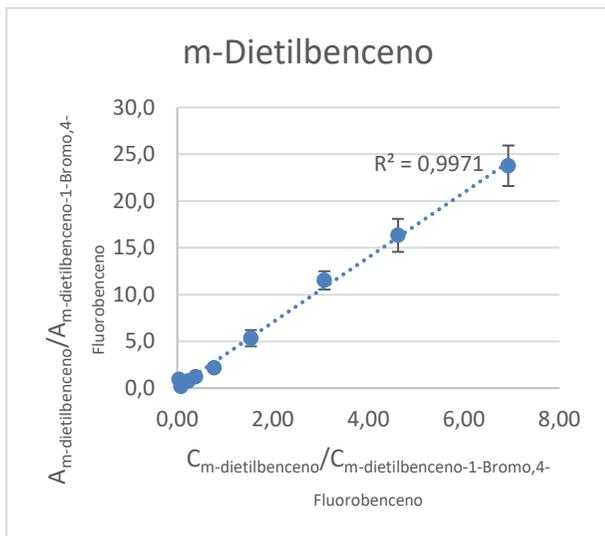












# Anexo 5

Concentraciones de COV determinadas a los niveles superficie, 50m y 100m para los diferentes periodos de muestreo de la campaña de monitoreo de noviembre de 2017.

<b>2-Metilpentano</b>				
Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LOH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0308	0,0830	0,0040
	12:00 [1]	0,0445	0,1198	0,0058
	12:00 [0]	0,0429	0,1155	0,0056
	14:00 [2]	0,0800	0,2154	0,0104
	14:00 [1]	0,1008	0,2712	0,0132
	14:00 [0]	0,0803	0,2160	0,0105
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0508	0,1367	0,0066
	09:30 [1]	0,0497	0,1338	0,0065
	09:30 [0]	0,0279	0,0750	0,0036
	13:00 [2]	0,0368	0,0990	0,0048
	13:00 [1]	0,0156	0,0420	0,0020
	13:00 [0]	0,0220	0,0593	0,0029
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0965	0,2596	0,0126
	10:00 [1]	0,0379	0,1020	0,0049
	10:00 [0]	0,0413	0,1112	0,0054
	13:00 [2]	0,1276	0,3432	0,0166
	13:00 [1]	0,0560	0,1508	0,0073
	13:00 [0]	0,0521	0,1402	0,0068
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0320	0,0861	0,0042
	10:00 [1]	0,0378	0,1016	0,0049
	10:00 [0]	0,0217	0,0585	0,0028
	14:00 [2]	0,1496	0,4027	0,0195
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0810	0,2179	0,0106
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0742	0,1998	0,0097
	09:30 [1]	0,0871	0,2343	0,0114
	09:30 [0]	0,0523	0,1407	0,0068
	12:00 [2]	0,1638	0,4407	0,0214
	12:00 [1]	0,1499	0,4032	0,0196
	12:00 [0]	0,1613	0,4339	0,0210
	14:00 [2]	0,2500	0,6726	0,0326
	14:00 [1]	0,1872	0,5036	0,0244
	14:00 [0]	0,1685	0,4534	0,0220

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

### 3-Metilpentano

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0121	0,0327	0,0016
	12:00 [1]	0,0215	0,0580	0,0029
	12:00 [0]	0,0206	0,0555	0,0027
	14:00 [2]	0,0413	0,1112	0,0055
	14:00 [1]	0,0456	0,1227	0,0061
	14:00 [0]	0,0345	0,0930	0,0046
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0309	0,0833	0,0041
	09:30 [1]	0,0124	0,0334	0,0016
	09:30 [0]	0,0065	0,0175	0,0009
	13:00 [2]	0,0092	0,0248	0,0012
	13:00 [1]	0,0016	0,0043	0,0002
	13:00 [0]	0,0036	0,0098	0,0005
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0312	0,0840	0,0041
	10:00 [1]	0,0164	0,0441	0,0022
	10:00 [0]	0,0143	0,0384	0,0019
	13:00 [2]	0,0565	0,1523	0,0075
	13:00 [1]	0,0222	0,0598	0,0030
	13:00 [0]	0,0180	0,0485	0,0024
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0139	0,0376	0,0019
	10:00 [1]	0,0137	0,0369	0,0018
	10:00 [0]	0,0071	0,0191	0,0009
	14:00 [2]	0,0683	0,1839	0,0091
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0384	0,1035	0,0051
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0159	0,0429	0,0021
	09:30 [1]	0,0301	0,0812	0,0040
	09:30 [0]	0,0201	0,0541	0,0027
	12:00 [2]	0,0753	0,2027	0,0100
	12:00 [1]	0,0653	0,1758	0,0087
	12:00 [0]	0,0735	0,1981	0,0098
	14:00 [2]	0,1204	0,3245	0,0160
	14:00 [1]	0,0827	0,2227	0,0110
	14:00 [0]	0,0773	0,2083	0,0103

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**1-Hexeno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0656	0,1647	0,0088
	12:00 [1]	0,1340	0,0088	0,0088
	12:00 [0]	0,1395	0,0091	0,0091
	14:00 [2]	0,1393	0,0091	0,0091
	14:00 [1]	0,1282	0,0084	0,0084
	14:00 [0]	0,0877	0,0058	0,0058
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,3032	0,0199	0,0199
	09:30 [1]	0,2298	0,0151	0,0151
	09:30 [0]	0,1356	0,0089	0,0089
	13:00 [2]	0,4330	0,0284	0,0284
	13:00 [1]	0,0789	0,0052	0,0052
	13:00 [0]	0,1933	0,0127	0,0127
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,4922	0,0323	0,0323
	10:00 [1]	0,1406	0,0092	0,0092
	10:00 [0]	0,1558	0,0102	0,0102
	13:00 [2]	0,6167	0,0404	0,0404
	13:00 [1]	0,2466	0,0162	0,0162
	13:00 [0]	0,2042	0,0134	0,0134
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,2231	0,0146	0,0146
	10:00 [1]	0,3269	0,0214	0,0214
	10:00 [0]	0,0915	0,0060	0,0060
	14:00 [2]	0,2684	0,0176	0,0176
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,1072	0,0070	0,0070
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,2637	0,0173	0,0173
	09:30 [1]	0,2638	0,0173	0,0173
	09:30 [0]	0,1606	0,0105	0,0105
	12:00 [2]	0,1441	0,0094	0,0094
	12:00 [1]	0,4083	0,0268	0,0268
	12:00 [0]	0,1545	0,0101	0,0101
	14:00 [2]	0,1163	0,0076	0,0076
	14:00 [1]	0,1575	0,0103	0,0103
	14:00 [0]	0,0838	0,0055	0,0055

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**Hexano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0229	0,0403	0,0032
	12:00 [1]	0,0334	0,0588	0,0046
	12:00 [0]	0,0357	0,0627	0,0049
	14:00 [2]	0,0670	0,1178	0,0093
	14:00 [1]	0,1721	0,3024	0,0238
	14:00 [0]	0,1150	0,2022	0,0159
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,1423	0,2502	0,0197
	09:30 [1]	0,0103	0,0181	0,0014
	09:30 [0]	0,0081	0,0143	0,0011
	13:00 [2]	0,0350	0,0614	0,0048
	13:00 [1]	0,0194	0,0340	0,0027
VIERNES 24-nov-17	13:00 [0]	0,2073	0,3644	0,0286
	10:00 [2]	0,0953	0,1675	0,0132
	10:00 [1]	0,0431	0,0757	0,0059
	10:00 [0]	0,0231	0,0405	0,0032
	13:00 [2]	0,2250	0,3955	0,0311
	13:00 [1]	0,0569	0,1000	0,0079
LUNES 27-nov-17	13:00 [0]	0,0178	0,0313	0,0025
	10:00 [2]	0,0210	0,0369	0,0029
	10:00 [1]	0,0473	0,0832	0,0065
	10:00 [0]	0,0111	0,0194	0,0015
	14:00 [2]	0,1360	0,2390	0,0188
MARTES 28-nov-17	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0697	0,1225	0,0096
	09:30 [2]	0,0324	0,0569	0,0045
	09:30 [1]	0,0875	0,1539	0,0121
	09:30 [0]	0,0144	0,0253	0,0020
	12:00 [2]	0,2950	0,5186	0,0407
	12:00 [1]	0,2022	0,3555	0,0279
	12:00 [0]	0,2725	0,4791	0,0376
	14:00 [2]	0,4310	0,7577	0,0595
	14:00 [1]	0,3618	0,6360	0,0500
14:00 [0]	0,2987	0,5251	0,0413	

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**2,4-Dimetilpentano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0063	0,0184	0,0008
	12:00 [1]	0,0073	0,0212	0,0009
	12:00 [0]	0,0067	0,0197	0,0008
	14:00 [2]	0,0140	0,0410	0,0017
	14:00 [1]	0,0189	0,0552	0,0023
	14:00 [0]	0,0152	0,0444	0,0019
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0112	0,0327	0,0014
	09:30 [1]	0,0011	0,0031	0,0001
	09:30 [0]	0,0014	0,0041	0,0002
	13:00 [2]	0,0007	0,0019	0,0001
	13:00 [1]	0,0021	0,0063	0,0003
	13:00 [0]	0,0104	0,0303	0,0013
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0108	0,0315	0,0013
	10:00 [1]	0,0063	0,0183	0,0008
	10:00 [0]	0,0061	0,0177	0,0007
	13:00 [2]	0,0053	0,0155	0,0007
	13:00 [1]	0,0110	0,0322	0,0014
	13:00 [0]	0,0075	0,0218	0,0009
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0125	0,0367	0,0015
	10:00 [1]	0,0144	0,0422	0,0018
	10:00 [0]	0,0101	0,0296	0,0012
	14:00 [2]	0,0227	0,0664	0,0028
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0153	0,0448	0,0019
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0059	0,0172	0,0007
	09:30 [1]	0,0127	0,0371	0,0016
	09:30 [0]	0,0078	0,0227	0,0010
	12:00 [2]	0,0269	0,0785	0,0033
	12:00 [1]	0,0224	0,0655	0,0028
	12:00 [0]	0,0210	0,0614	0,0026
	14:00 [2]	0,0432	0,1262	0,0053
	14:00 [1]	0,0284	0,0831	0,0035
	14:00 [0]	0,0202	0,0589	0,0025

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**Benceno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,1693	0,1157	0,0051
	12:00 [1]	0,2373	0,1621	0,0072
	12:00 [0]	0,2550	0,1743	0,0077
	14:00 [2]	0,2593	0,1772	0,0079
	14:00 [1]	0,3751	0,2563	0,0114
	14:00 [0]	0,2723	0,1861	0,0082
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,3345	0,2286	0,0101
	09:30 [1]	0,2985	0,2040	0,0090
	09:30 [0]	0,1416	0,0968	0,0043
	13:00 [2]	0,1528	0,1044	0,0046
	13:00 [1]	0,1694	0,1158	0,0051
	13:00 [0]	0,4207	0,2875	0,0127
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,3910	0,2672	0,0118
	10:00 [1]	0,1755	0,1199	0,0053
	10:00 [0]	0,0840	0,0574	0,0025
	13:00 [2]	0,2708	0,1851	0,0082
	13:00 [1]	0,3297	0,2253	0,0100
	13:00 [0]	0,2531	0,1730	0,0077
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,2117	0,1447	0,0064
	10:00 [1]	0,1810	0,1237	0,0055
	10:00 [0]	0,1642	0,1122	0,0050
	14:00 [2]	0,3402	0,2325	0,0103
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,1976	0,1350	0,0060
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,1421	0,0971	0,0043
	09:30 [1]	0,2407	0,1645	0,0073
	09:30 [0]	0,2103	0,1437	0,0064
	12:00 [2]	0,5012	0,3425	0,0152
	12:00 [1]	0,3378	0,2309	0,0102
	12:00 [0]	0,3380	0,2310	0,0102
	14:00 [2]	0,6187	0,4228	0,0187
	14:00 [1]	0,4328	0,2958	0,0131
	14:00 [0]	0,3862	0,2639	0,0117

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**Ciclohexano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0059	0,0131	0,0010
	12:00 [1]	0,0217	0,0486	0,0038
	12:00 [0]	0,0213	0,0477	0,0038
	14:00 [2]	0,0216	0,0484	0,0038
	14:00 [1]	0,0271	0,0609	0,0048
	14:00 [0]	0,0226	0,0508	0,0040
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0253	0,0566	0,0045
	09:30 [1]	0,0120	0,0269	0,0021
	09:30 [0]	0,0128	0,0286	0,0023
	13:00 [2]	0,0156	0,0350	0,0028
	13:00 [1]	0,0079	0,0177	0,0014
	13:00 [0]	0,0318	0,0714	0,0056
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0216	0,0484	0,0038
	10:00 [1]	0,0182	0,0408	0,0032
	10:00 [0]	0,0121	0,0271	0,0021
	13:00 [2]	0,0423	0,0948	0,0075
	13:00 [1]	0,0215	0,0481	0,0038
	13:00 [0]	0,0185	0,0414	0,0033
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0186	0,0417	0,0033
	10:00 [1]	0,0157	0,0351	0,0028
	10:00 [0]	0,0120	0,0268	0,0021
	14:00 [2]	0,0360	0,0807	0,0064
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0200	0,0449	0,0036
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0132	0,0296	0,0023
	09:30 [1]	0,0330	0,0740	0,0059
	09:30 [0]	0,0185	0,0416	0,0033
	12:00 [2]	0,0286	0,0642	0,0051
	12:00 [1]	0,0195	0,0437	0,0035
	12:00 [0]	0,0289	0,0647	0,0051
	14:00 [2]	0,0380	0,0853	0,0068
	14:00 [1]	0,0310	0,0696	0,0055
	14:00 [0]	0,0315	0,0707	0,0056

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**2-Metilhexano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0090	0,0260	0,0014
	12:00 [1]	0,0144	0,0415	0,0023
	12:00 [0]	0,0141	0,0407	0,0022
	14:00 [2]	0,0133	0,0384	0,0021
	14:00 [1]	0,1268	0,3657	0,0201
	14:00 [0]	0,0186	0,0535	0,0029
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0034	0,0099	0,0005
	09:30 [1]	0,0056	0,0163	0,0009
	09:30 [0]	0,0034	0,0097	0,0005
	13:00 [2]	0,0038	0,0110	0,0006
	13:00 [1]	0,0023	0,0065	0,0004
	13:00 [0]	0,0036	0,0103	0,0006
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0144	0,0415	0,0023
	10:00 [1]	0,0081	0,0233	0,0013
	10:00 [0]	0,0067	0,0193	0,0011
	13:00 [2]	0,0238	0,0687	0,0038
	13:00 [1]	0,0113	0,0326	0,0018
	13:00 [0]	0,0099	0,0285	0,0016
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0124	0,0357	0,0020
	10:00 [1]	0,0103	0,0297	0,0016
	10:00 [0]	0,0084	0,0241	0,0013
	14:00 [2]	0,0268	0,0772	0,0042
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0178	0,0512	0,0028
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0129	0,0372	0,0020
	09:30 [1]	0,0109	0,0315	0,0017
	09:30 [0]	0,0101	0,0292	0,0016
	12:00 [2]	0,0339	0,0978	0,0054
	12:00 [1]	0,0342	0,0988	0,0054
	12:00 [0]	0,0374	0,1080	0,0059
	14:00 [2]	0,0555	0,1602	0,0088
	14:00 [1]	0,0410	0,1184	0,0065
	14:00 [0]	0,0381	0,1098	0,0060

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**2,3-Dimetilpentano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0052	0,0141	0,0007
	12:00 [1]	0,0050	0,0138	0,0007
	12:00 [0]	0,0103	0,0283	0,0014
	14:00 [2]	0,0165	0,0450	0,0022
	14:00 [1]	0,0770	0,2106	0,0102
	14:00 [0]	0,0196	0,0535	0,0026
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0115	0,0315	0,0015
	09:30 [1]	0,0056	0,0152	0,0007
	09:30 [0]	0,0091	0,0250	0,0012
	13:00 [2]	0,0084	0,0231	0,0011
	13:00 [1]	0,0080	0,0218	0,0011
	13:00 [0]	0,0083	0,0228	0,0011
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0212	0,0579	0,0028
	10:00 [1]	0,0062	0,0168	0,0008
	10:00 [0]	0,0083	0,0226	0,0011
	13:00 [2]	0,0454	0,1241	0,0060
	13:00 [1]	0,0105	0,0286	0,0014
	13:00 [0]	0,0089	0,0242	0,0012
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0188	0,0514	0,0025
	10:00 [1]	0,0206	0,0564	0,0027
	10:00 [0]	0,0065	0,0179	0,0009
	14:00 [2]	0,0205	0,0562	0,0027
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0062	0,0168	0,0008
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0145	0,0395	0,0019
	09:30 [1]	0,0231	0,0632	0,0031
	09:30 [0]	0,0061	0,0166	0,0008
	12:00 [2]	0,0128	0,0351	0,0017
	12:00 [1]	0,0147	0,0402	0,0020
	12:00 [0]	0,0109	0,0297	0,0014
	14:00 [2]	0,0215	0,0587	0,0029
	14:00 [1]	0,0160	0,0438	0,0021
	14:00 [0]	0,0174	0,0476	0,0023

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

### 3-Metilhexano

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0097	0,0282	0,0015
	12:00 [1]	0,0151	0,0442	0,0024
	12:00 [0]	0,0159	0,0464	0,0025
	14:00 [2]	0,0138	0,0404	0,0022
	14:00 [1]	0,1453	0,4247	0,0231
	14:00 [0]	0,0180	0,0527	0,0029
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0053	0,0155	0,0008
	09:30 [1]	0,0068	0,0198	0,0011
	09:30 [0]	0,0036	0,0106	0,0006
	13:00 [2]	0,0035	0,0102	0,0006
	13:00 [1]	0,0020	0,0058	0,0003
	13:00 [0]	0,0032	0,0094	0,0005
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0183	0,0535	0,0029
	10:00 [1]	0,0087	0,0255	0,0014
	10:00 [0]	0,0056	0,0163	0,0009
	13:00 [2]	0,0362	0,1057	0,0057
	13:00 [1]	0,0121	0,0354	0,0019
	13:00 [0]	0,0083	0,0242	0,0013
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0140	0,0410	0,0022
	10:00 [1]	0,0110	0,0322	0,0017
	10:00 [0]	0,0077	0,0226	0,0012
	14:00 [2]	0,0266	0,0777	0,0042
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0169	0,0495	0,0027
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0145	0,0422	0,0023
	09:30 [1]	0,0122	0,0357	0,0019
	09:30 [0]	0,0105	0,0307	0,0017
	12:00 [2]	0,0351	0,1026	0,0056
	12:00 [1]	0,0282	0,0823	0,0045
	12:00 [0]	0,0318	0,0930	0,0051
	14:00 [2]	0,0493	0,1442	0,0078
	14:00 [1]	0,0361	0,1056	0,0057
	14:00 [0]	0,0317	0,0925	0,0050

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**2,2,4-  
Trimetilpentano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	L <sub>OH</sub> (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0176	0,0390	0,0015
	12:00 [1]	0,0008	0,0018	0,0001
	12:00 [0]	0,0005	0,0012	0,0000
	14:00 [2]	0,0125	0,0278	0,0011
	14:00 [1]	0,0799	0,1768	0,0070
	14:00 [0]	0,0037	0,0081	0,0003
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0169	0,0374	0,0015
	09:30 [1]	0,0226	0,0500	0,0020
	09:30 [0]	0,0199	0,0439	0,0017
	13:00 [2]	0,0358	0,0792	0,0031
	13:00 [1]	0,0083	0,0183	0,0007
VIERNES 24-nov-17	13:00 [0]	0,0116	0,0256	0,0010
	10:00 [2]	0,0482	0,1067	0,0042
	10:00 [1]	0,0132	0,0291	0,0012
	10:00 [0]	0,0205	0,0453	0,0018
	13:00 [2]	0,1034	0,2288	0,0091
LUNES 27-nov-17	13:00 [1]	0,0233	0,0517	0,0021
	13:00 [0]	0,0201	0,0444	0,0018
	10:00 [2]	0,0250	0,0552	0,0022
	10:00 [1]	0,0258	0,0572	0,0023
	10:00 [0]	0,0127	0,0281	0,0011
MARTES 28-nov-17	14:00 [2]	0,0291	0,0645	0,0026
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0136	0,0302	0,0012
	09:30 [2]	0,0196	0,0433	0,0017
	09:30 [1]	0,0337	0,0746	0,0030
	09:30 [0]	0,0242	0,0536	0,0021
	12:00 [2]	0,0245	0,0542	0,0022
	12:00 [1]	0,0584	0,1293	0,0051
12:00 [0]	0,0187	0,0414	0,0016	
	14:00 [2]	0,0378	0,0837	0,0033
	14:00 [1]	0,0081	0,0180	0,0007
	14:00 [0]	0,0201	0,0444	0,0018
Código	[0]: Superficie [1]: 50 m [2]: 100 m			

**Metilciclohexano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0091	0,0335	0,0022
	12:00 [1]	0,0084	0,0311	0,0021
	12:00 [0]	0,0084	0,0311	0,0021
	14:00 [2]	0,0152	0,0558	0,0037
	14:00 [1]	0,0373	0,1372	0,0092
	14:00 [0]	0,0093	0,0341	0,0023
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0076	0,0279	0,0019
	09:30 [1]	0,0124	0,0457	0,0031
	09:30 [0]	0,0141	0,0519	0,0035
	13:00 [2]	0,0046	0,0167	0,0011
	13:00 [1]	0,0024	0,0087	0,0006
	13:00 [0]	0,0189	0,0695	0,0047
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0178	0,0656	0,0044
	10:00 [1]	0,0076	0,0279	0,0019
	10:00 [0]	0,0026	0,0095	0,0006
	13:00 [2]	0,0925	0,3403	0,0228
	13:00 [1]	0,0102	0,0376	0,0025
	13:00 [0]	0,0084	0,0310	0,0021
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0127	0,0466	0,0031
	10:00 [1]	0,0123	0,0454	0,0030
	10:00 [0]	0,0067	0,0245	0,0016
	14:00 [2]	0,0168	0,0620	0,0041
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0095	0,0349	0,0023
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0091	0,0335	0,0022
	09:30 [1]	0,0183	0,0672	0,0045
	09:30 [0]	0,0059	0,0215	0,0014
	12:00 [2]	0,0194	0,0714	0,0048
	12:00 [1]	0,0090	0,0330	0,0022
	12:00 [0]	0,0157	0,0578	0,0039
	14:00 [2]	0,0258	0,0949	0,0063
	14:00 [1]	0,0184	0,0678	0,0045
	14:00 [0]	0,0207	0,0761	0,0051

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**2,3,4-  
Trimetilpentano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0176	0,0670	0,0031
	12:00 [1]	0,0152	0,0580	0,0027
	12:00 [0]	0,0159	0,0604	0,0028
	14:00 [2]	0,0125	0,0478	0,0022
	14:00 [1]	0,0125	0,0477	0,0022
	14:00 [0]	0,0216	0,0821	0,0038
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0194	0,0739	0,0034
	09:30 [1]	0,0138	0,0526	0,0024
	09:30 [0]	0,0093	0,0354	0,0016
	13:00 [2]	0,0474	0,1806	0,0083
	13:00 [1]	0,0053	0,0200	0,0009
VIERNES 24-nov-17	13:00 [0]	0,0153	0,0582	0,0027
	10:00 [2]	0,0212	0,0807	0,0037
	10:00 [1]	0,0071	0,0270	0,0012
	10:00 [0]	0,0067	0,0254	0,0012
	13:00 [2]	0,0347	0,1322	0,0061
LUNES 27-nov-17	13:00 [1]	0,0181	0,0690	0,0032
	13:00 [0]	0,0136	0,0519	0,0024
	10:00 [2]	0,0242	0,0920	0,0042
	10:00 [1]	0,0411	0,1566	0,0072
	10:00 [0]	0,0108	0,0410	0,0019
MARTES 28-nov-17	14:00 [2]	0,0454	0,1729	0,0079
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0204	0,0777	0,0036
	09:30 [2]	0,0186	0,0707	0,0032
	09:30 [1]	0,0387	0,1471	0,0068
	09:30 [0]	0,0100	0,0382	0,0018
	12:00 [2]	0,0133	0,0507	0,0023
	12:00 [1]	0,0400	0,1523	0,0070
12:00 [0]	0,0089	0,0339	0,0016	
	14:00 [2]	0,0569	0,2167	0,0100
	14:00 [1]	0,0356	0,1354	0,0062
	14:00 [0]	0,0313	0,1190	0,0055
Código	[0]: Superficie [1]: 50 m [2]: 100 m			

**Tolueno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0434	0,2248	0,0064
	12:00 [1]	0,2046	1,0598	0,0301
	12:00 [0]	0,2456	1,2726	0,0361
	14:00 [2]	0,2101	1,0882	0,0309
	14:00 [1]	0,5079	2,6311	0,0746
	14:00 [0]	0,3842	1,9906	0,0565
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,4789	2,4811	0,0704
	09:30 [1]	0,1363	0,7060	0,0200
	09:30 [0]	0,0442	0,2289	0,0065
	13:00 [2]	0,1200	0,6217	0,0176
	13:00 [1]	0,0466	0,2417	0,0069
VIERNES 24-nov-17	13:00 [0]	0,6400	3,3156	0,0941
	10:00 [2]	0,5820	3,0151	0,0855
	10:00 [1]	0,1614	0,8361	0,0237
	10:00 [0]	0,1563	0,8098	0,0230
	13:00 [2]	0,5042	2,6119	0,0741
	13:00 [1]	0,3488	1,8071	0,0513
LUNES 27-nov-17	13:00 [0]	0,2712	1,4050	0,0399
	10:00 [2]	0,1884	0,9759	0,0277
	10:00 [1]	0,1260	0,6527	0,0185
	10:00 [0]	0,1011	0,5238	0,0149
MARTES 28-nov-17	14:00 [2]	0,6411	3,3213	0,0942
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,4621	2,3939	0,0679
	09:30 [2]	0,1421	0,7362	0,0209
	09:30 [1]	0,4007	2,0758	0,0589
	09:30 [0]	0,2709	1,4036	0,0398
	12:00 [2]	0,6921	3,5857	0,1017
	12:00 [1]	0,5060	2,6213	0,0744
	12:00 [0]	0,6027	3,1226	0,0886
	14:00 [2]	1,1602	6,0104	0,1705
14:00 [1]	0,6918	3,5842	0,1017	
	14:00 [0]	0,6704	3,4732	0,0985

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**2-Metilheptano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0066	0,0151	0,0010
	12:00 [1]	0,0124	0,0283	0,0020
	12:00 [0]	0,0202	0,0462	0,0032
	14:00 [2]	0,0077	0,0175	0,0012
	14:00 [1]	0,0121	0,0277	0,0019
	14:00 [0]	0,0087	0,0199	0,0014
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0096	0,0220	0,0015
	09:30 [1]	0,0076	0,0172	0,0012
	09:30 [0]	0,0019	0,0044	0,0003
	13:00 [2]	0,0070	0,0160	0,0011
	13:00 [1]	0,0040	0,0092	0,0006
	13:00 [0]	0,0043	0,0097	0,0007
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0159	0,0363	0,0025
	10:00 [1]	0,0075	0,0170	0,0012
	10:00 [0]	0,0043	0,0099	0,0007
	13:00 [2]	0,0228	0,0520	0,0036
	13:00 [1]	0,0145	0,0331	0,0023
	13:00 [0]	0,0081	0,0184	0,0013
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0174	0,0397	0,0028
	10:00 [1]	0,0176	0,0401	0,0028
	10:00 [0]	0,0051	0,0116	0,0008
	14:00 [2]	0,0186	0,0425	0,0029
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0076	0,0173	0,0012
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0110	0,0250	0,0017
	09:30 [1]	0,0172	0,0393	0,0027
	09:30 [0]	0,0061	0,0139	0,0010
	12:00 [2]	0,0131	0,0299	0,0021
	12:00 [1]	0,0093	0,0213	0,0015
	12:00 [0]	0,0110	0,0251	0,0017
	14:00 [2]	0,0188	0,0430	0,0030
	14:00 [1]	0,0118	0,0269	0,0019
	14:00 [0]	0,0090	0,0206	0,0014

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**3-Metilheptano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0029	0,0069	0,0005
	12:00 [1]	0,0090	0,0212	0,0014
	12:00 [0]	0,0090	0,0211	0,0014
	14:00 [2]	0,0063	0,0148	0,0010
	14:00 [1]	0,0119	0,0281	0,0019
	14:00 [0]	0,0093	0,0220	0,0015
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0036	0,0084	0,0006
	09:30 [1]	0,0055	0,0130	0,0009
	09:30 [0]	0,0006	0,0013	0,0001
	13:00 [2]	0,0028	0,0067	0,0005
	13:00 [1]	0,0007	0,0017	0,0001
	13:00 [0]	0,0026	0,0061	0,0004
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0039	0,0092	0,0006
	10:00 [1]	0,0046	0,0107	0,0007
	10:00 [0]	0,0048	0,0113	0,0008
	13:00 [2]	0,0129	0,0305	0,0021
	13:00 [1]	0,0081	0,0190	0,0013
	13:00 [0]	0,0058	0,0137	0,0009
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0082	0,0192	0,0013
	10:00 [1]	0,0069	0,0163	0,0011
	10:00 [0]	0,0067	0,0159	0,0011
	14:00 [2]	0,0136	0,0320	0,0022
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0092	0,0216	0,0015
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0064	0,0150	0,0010
	09:30 [1]	0,0119	0,0280	0,0019
	09:30 [0]	0,0092	0,0216	0,0015
	12:00 [2]	0,0204	0,0481	0,0032
	12:00 [1]	0,0093	0,0219	0,0015
	12:00 [0]	0,0177	0,0418	0,0028
	14:00 [2]	0,0261	0,0615	0,0041
	14:00 [1]	0,0162	0,0382	0,0026
	14:00 [0]	0,0151	0,0357	0,0024

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**Octano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0113	0,0162	0,0024
	12:00 [1]	0,0288	0,0411	0,0062
	12:00 [0]	0,0672	0,0959	0,0144
	14:00 [2]	0,0188	0,0269	0,0040
	14:00 [1]	0,0197	0,0281	0,0042
	14:00 [0]	0,0126	0,0180	0,0027
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0295	0,0421	0,0063
	09:30 [1]	0,0218	0,0311	0,0047
	09:30 [0]	0,0199	0,0284	0,0043
	13:00 [2]	0,0077	0,0110	0,0016
	13:00 [1]	0,0105	0,0149	0,0022
	13:00 [0]	0,0084	0,0120	0,0018
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0578	0,0825	0,0124
	10:00 [1]	0,0464	0,0663	0,0100
	10:00 [0]	0,0215	0,0307	0,0046
	13:00 [2]	0,0353	0,0504	0,0076
	13:00 [1]	0,0366	0,0523	0,0079
	13:00 [0]	0,0163	0,0233	0,0035
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0641	0,0915	0,0137
	10:00 [1]	0,0605	0,0863	0,0130
	10:00 [0]	0,0122	0,0174	0,0026
	14:00 [2]	0,0617	0,0881	0,0132
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0244	0,0349	0,0052
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0918	0,1310	0,0197
	09:30 [1]	0,0379	0,0541	0,0081
	09:30 [0]	0,0141	0,0201	0,0030
	12:00 [2]	0,0408	0,0583	0,0088
	12:00 [1]	0,0183	0,0262	0,0039
	12:00 [0]	0,0396	0,0565	0,0085
	14:00 [2]	0,0723	0,1033	0,0155
	14:00 [1]	0,0526	0,0751	0,0113
	14:00 [0]	0,0454	0,0648	0,0097

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**Etilbenceno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0107	0,0638	0,0019
	12:00 [1]	0,0283	0,1687	0,0049
	12:00 [0]	0,0328	0,1960	0,0057
	14:00 [2]	0,0223	0,1328	0,0039
	14:00 [1]	0,0639	0,3813	0,0112
	14:00 [0]	0,0493	0,2940	0,0086
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0521	0,3109	0,0091
	09:30 [1]	0,0021	0,0126	0,0004
	09:30 [0]	0,0011	0,0063	0,0002
	13:00 [2]	0,0094	0,0561	0,0016
	13:00 [1]	0,0013	0,0079	0,0002
	13:00 [0]	0,0427	0,2549	0,0075
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0679	0,4052	0,0119
	10:00 [1]	0,0122	0,0726	0,0021
	10:00 [0]	0,0083	0,0496	0,0015
	13:00 [2]	0,0369	0,2205	0,0065
	13:00 [1]	0,0332	0,1982	0,0058
	13:00 [0]	0,0252	0,1503	0,0044
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0099	0,0592	0,0017
	10:00 [1]	0,0110	0,0656	0,0019
	10:00 [0]	0,0094	0,0560	0,0016
	14:00 [2]	0,0619	0,3695	0,0108
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0467	0,2785	0,0082
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0040	0,0239	0,0007
	09:30 [1]	0,0291	0,1739	0,0051
	09:30 [0]	0,0213	0,1271	0,0037
	12:00 [2]	0,0798	0,4763	0,0139
	12:00 [1]	0,0543	0,3238	0,0095
	12:00 [0]	0,0640	0,3822	0,0112
	14:00 [2]	0,1258	0,7511	0,0220
	14:00 [1]	0,0720	0,4299	0,0126
	14:00 [0]	0,0668	0,3985	0,0117

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**m/p- Xileno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0292	0,5481	0,0131
	12:00 [1]	0,0634	1,1920	0,0286
	12:00 [0]	0,0813	1,5277	0,0366
	14:00 [2]	0,0518	0,9741	0,0234
	14:00 [1]	0,1722	3,2350	0,0776
	14:00 [0]	0,1370	2,5739	0,0617
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,1237	2,3240	0,0557
	09:30 [1]	0,0108	0,2034	0,0049
	09:30 [0]	0,0113	0,2130	0,0051
	13:00 [2]	0,0419	0,7865	0,0189
	13:00 [1]	0,0251	0,4723	0,0113
	13:00 [0]	0,1604	3,0141	0,0723
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0925	1,7377	0,0417
	10:00 [1]	0,0498	0,9352	0,0224
	10:00 [0]	0,0293	0,5507	0,0132
	13:00 [2]	0,1294	2,4322	0,0583
	13:00 [1]	0,0704	1,3226	0,0317
	13:00 [0]	0,0352	0,6612	0,0159
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,1022	1,9194	0,0460
	10:00 [1]	0,0537	1,0099	0,0242
	10:00 [0]	0,0750	1,4085	0,0338
	14:00 [2]	0,1438	2,7019	0,0648
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,1058	1,9884	0,0477
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0078	0,1468	0,0035
	09:30 [1]	0,1446	2,7160	0,0651
	09:30 [0]	0,0735	1,3809	0,0331
	12:00 [2]	0,1860	3,4955	0,0838
	12:00 [1]	0,1355	2,5455	0,0610
	12:00 [0]	0,1523	2,8618	0,0686
	14:00 [2]	0,2761	5,1869	0,1244
	14:00 [1]	0,1561	2,9338	0,0703
	14:00 [0]	0,1462	2,7469	0,0659

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**o- Xileno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0110	0,1582	0,0037
	12:00 [1]	0,0367	0,5273	0,0123
	12:00 [0]	0,0471	0,6768	0,0158
	14:00 [2]	0,0238	0,3424	0,0080
	14:00 [1]	0,0847	1,2167	0,0284
	14:00 [0]	0,0679	0,9760	0,0227
	JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0514	0,7390
09:30 [1]		0,0028	0,0403	0,0009
09:30 [0]		0,0036	0,0510	0,0012
13:00 [2]		0,0041	0,0584	0,0014
13:00 [1]		0,0052	0,0741	0,0017
13:00 [0]		0,0793	1,1395	0,0266
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0365	0,5239	0,0122
	10:00 [1]	0,0080	0,1147	0,0027
	10:00 [0]	0,0055	0,0785	0,0018
	13:00 [2]	0,0641	0,9206	0,0215
	13:00 [1]	0,0184	0,2637	0,0061
	13:00 [0]	0,0043	0,0618	0,0014
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0257	0,3692	0,0086
	10:00 [1]	0,0113	0,1630	0,0038
	10:00 [0]	0,0130	0,1875	0,0044
	14:00 [2]	0,0618	0,8881	0,0207
	14:00 [1]			
MARTES 28-nov-17	14:00 [0]	0,0425	0,6101	0,0142
	09:30 [2]	0,0045	0,0647	0,0015
	09:30 [1]	0,0286	0,4113	0,0096
	09:30 [0]	0,0219	0,3143	0,0073
	12:00 [2]	0,1004	1,4423	0,0336
	12:00 [1]	0,0590	0,8478	0,0198
	12:00 [0]	0,0788	1,1317	0,0264
	14:00 [2]	0,1454	2,0891	0,0487
	14:00 [1]	0,0829	1,1915	0,0278
	14:00 [0]	0,0805	1,1573	0,0270

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**Nonano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0845	0,1354	0,0208
	12:00 [1]	0,0815	0,1305	0,0201
	12:00 [0]	0,1679	0,2690	0,0413
	14:00 [2]	0,0721	0,1155	0,0177
	14:00 [1]	0,0619	0,0992	0,0152
	14:00 [0]	0,0480	0,0770	0,0118
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,1082	0,1733	0,0266
	09:30 [1]	0,0587	0,0941	0,0145
	09:30 [0]	0,0958	0,1536	0,0236
	13:00 [2]	0,0334	0,0536	0,0082
	13:00 [1]	0,0647	0,1036	0,0159
	13:00 [0]	0,0283	0,0454	0,0070
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,1103	0,1767	0,0271
	10:00 [1]	0,0911	0,1460	0,0224
	10:00 [0]	0,0711	0,1139	0,0175
	13:00 [2]	0,0617	0,0988	0,0152
	13:00 [1]	0,0715	0,1146	0,0176
	13:00 [0]	0,0373	0,0598	0,0092
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,1686	0,2702	0,0415
	10:00 [1]	0,1686	0,2702	0,0415
	10:00 [0]	0,0545	0,0873	0,0134
	14:00 [2]	0,2931	0,4697	0,0722
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,1001	0,1604	0,0246
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,3003	0,4812	0,0739
	09:30 [1]	0,0698	0,1118	0,0172
	09:30 [0]	0,0253	0,0405	0,0062
	12:00 [2]	0,1301	0,2085	0,0320
	12:00 [1]	0,0442	0,0708	0,0109
	12:00 [0]	0,1860	0,2980	0,0458
	14:00 [2]	0,2383	0,3819	0,0587
	14:00 [1]	0,2356	0,3775	0,0580
	14:00 [0]	0,1272	0,2039	0,0313

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**n-propilbenceno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0033	0,0175	0,0005
	12:00 [1]	0,0106	0,0556	0,0016
	12:00 [0]	0,0148	0,0779	0,0022
	14:00 [2]	0,0060	0,0318	0,0009
	14:00 [1]	0,0150	0,0789	0,0022
	14:00 [0]	0,0103	0,0540	0,0015
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0081	0,0428	0,0012
	09:30 [1]	0,0040	0,0210	0,0006
	09:30 [0]	0,0034	0,0177	0,0005
	13:00 [2]	0,0035	0,0186	0,0005
	13:00 [1]	0,0029	0,0155	0,0004
	13:00 [0]	0,0048	0,0252	0,0007
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0146	0,0770	0,0022
	10:00 [1]	0,0010	0,0051	0,0001
	10:00 [0]	0,0018	0,0097	0,0003
	13:00 [2]	0,0108	0,0566	0,0016
	13:00 [1]	0,0032	0,0170	0,0005
	13:00 [0]	0,0045	0,0235	0,0007
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0119	0,0628	0,0018
	10:00 [1]	0,0045	0,0235	0,0007
	10:00 [0]	0,0086	0,0450	0,0013
	14:00 [2]	0,0160	0,0842	0,0024
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0090	0,0472	0,0013
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0053	0,0281	0,0008
	09:30 [1]	0,0083	0,0439	0,0012
	09:30 [0]	0,0017	0,0088	0,0002
	12:00 [2]	0,0164	0,0862	0,0024
	12:00 [1]	0,0096	0,0505	0,0014
	12:00 [0]	0,0137	0,0720	0,0020
	14:00 [2]	0,0283	0,1487	0,0042
	14:00 [1]	0,0146	0,0766	0,0022
	14:00 [0]	0,0137	0,0723	0,0020

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**m/p-etiltolueno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0076	0,1107	0,0029
	12:00 [1]	0,0147	0,2141	0,0055
	12:00 [0]	0,0292	0,4235	0,0109
	14:00 [2]	0,0077	0,1113	0,0029
	14:00 [1]	0,0338	0,4912	0,0127
	14:00 [0]	0,0246	0,3577	0,0092
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0233	0,3388	0,0087
	09:30 [1]	0,0102	0,1484	0,0038
	09:30 [0]	0,0029	0,0416	0,0011
	13:00 [2]	0,0076	0,1111	0,0029
	13:00 [1]	0,0076	0,1099	0,0028
	13:00 [0]	0,0307	0,4452	0,0115
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0097	0,1408	0,0036
	10:00 [1]	0,0118	0,1711	0,0044
	10:00 [0]	0,0083	0,1208	0,0031
	13:00 [2]	0,0070	0,1023	0,0026
	13:00 [1]	0,0233	0,3386	0,0087
	13:00 [0]	0,0042	0,0603	0,0016
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0212	0,3077	0,0079
	10:00 [1]	0,0106	0,1534	0,0040
	10:00 [0]	0,0240	0,3485	0,0090
	14:00 [2]	0,0274	0,3977	0,0102
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0213	0,3096	0,0080
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0090	0,1310	0,0034
	09:30 [1]	0,0285	0,4133	0,0106
	09:30 [0]	0,0134	0,1942	0,0050
	12:00 [2]	0,0377	0,5470	0,0141
	12:00 [1]	0,0245	0,3563	0,0092
	12:00 [0]	0,0298	0,4335	0,0112
	14:00 [2]	0,0537	0,7805	0,0201
	14:00 [1]	0,0254	0,3693	0,0095
	14:00 [0]	0,0300	0,4353	0,0112

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**o-Etiltolueno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0016	0,0224	0,0005
	12:00 [1]	0,0085	0,1171	0,0025
	12:00 [0]	0,0328	0,4518	0,0096
	14:00 [2]	0,0039	0,0543	0,0012
	14:00 [1]	0,0181	0,2495	0,0053
	14:00 [0]	0,0108	0,1494	0,0032
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0088	0,1209	0,0026
	09:30 [1]	0,0026	0,0365	0,0008
	09:30 [0]	0,0011	0,0146	0,0003
	13:00 [2]	0,0016	0,0225	0,0005
	13:00 [1]	0,0013	0,0180	0,0004
	13:00 [0]	0,0093	0,1285	0,0027
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0052	0,0712	0,0015
	10:00 [1]	0,0011	0,0155	0,0003
	10:00 [0]	0,0008	0,0109	0,0002
	13:00 [2]	0,0029	0,0393	0,0008
	13:00 [1]	0,0037	0,0515	0,0011
	13:00 [0]	0,0016	0,0224	0,0005
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0117	0,1609	0,0034
	10:00 [1]	0,0110	0,1515	0,0032
	10:00 [0]	0,0072	0,0986	0,0021
	14:00 [2]	0,0123	0,1698	0,0036
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0084	0,1153	0,0025
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0030	0,0410	0,0009
	09:30 [1]	0,0038	0,0523	0,0011
	09:30 [0]	0,0041	0,0567	0,0012
	12:00 [2]	0,0190	0,2619	0,0056
	12:00 [1]	0,0052	0,0715	0,0015
	12:00 [0]	0,0148	0,2039	0,0043
	14:00 [2]	0,0262	0,3613	0,0077
	14:00 [1]	0,0104	0,1429	0,0030
	14:00 [0]	0,0139	0,1910	0,0041

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**1,2,4-  
Trimetilbenceno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0303	0,6667	0,0238
	12:00 [1]	0,0444	0,9778	0,0350
	12:00 [0]	0,0781	1,7219	0,0616
	14:00 [2]	0,0414	0,9118	0,0326
	14:00 [1]	0,0719	1,5835	0,0566
	14:00 [0]	0,0619	1,3644	0,0488
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0129	0,2843	0,0102
	09:30 [1]	0,0168	0,3705	0,0132
	09:30 [0]	0,0233	0,5142	0,0184
	13:00 [2]	0,0310	0,6830	0,0244
	13:00 [1]	0,0247	0,5435	0,0194
	13:00 [0]	0,0090	0,1980	0,0071
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0577	1,2714	0,0455
	10:00 [1]	0,0220	0,4839	0,0173
	10:00 [0]	0,0221	0,4871	0,0174
	13:00 [2]	0,0451	0,9932	0,0355
	13:00 [1]	0,0262	0,5782	0,0207
	13:00 [0]	0,0170	0,3744	0,0134
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0596	1,3142	0,0470
	10:00 [1]	0,0493	1,0866	0,0388
	10:00 [0]	0,0580	1,2781	0,0457
	14:00 [2]	0,0463	1,0197	0,0365
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0217	0,4790	0,0171
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0232	0,5107	0,0183
	09:30 [1]	0,0636	1,4007	0,0501
	09:30 [0]	0,0354	0,7809	0,0279
	12:00 [2]	0,0541	1,1924	0,0426
	12:00 [1]	0,0286	0,6294	0,0225
	12:00 [0]	0,0497	1,0947	0,0391
	14:00 [2]	0,0574	1,2651	0,0452
	14:00 [1]	0,0302	0,6661	0,0238
	14:00 [0]	0,0407	0,8972	0,0321

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**1,2,3-  
Trimetilbenceno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0067	0,1691	0,0093
	12:00 [1]	0,0240	0,6076	0,0335
	12:00 [0]	0,0461	1,1664	0,0644
	14:00 [2]	0,0220	0,5573	0,0308
	14:00 [1]	0,0469	1,1866	0,0655
	14:00 [0]	0,0341	0,8629	0,0476
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0032	0,0800	0,0044
	09:30 [1]	0,0067	0,1690	0,0093
	09:30 [0]	0,0022	0,0556	0,0031
	13:00 [2]	0,0097	0,2465	0,0136
	13:00 [1]	0,0069	0,1758	0,0097
	13:00 [0]	0,0015	0,0391	0,0022
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0210	0,5315	0,0293
	10:00 [1]	0,0121	0,3058	0,0169
	10:00 [0]	0,0056	0,1410	0,0078
	13:00 [2]	0,0204	0,5166	0,0285
	13:00 [1]	0,0165	0,4172	0,0230
	13:00 [0]	0,0061	0,1553	0,0086
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0271	0,6856	0,0378
	10:00 [1]	0,0119	0,3015	0,0166
	10:00 [0]	0,0114	0,2883	0,0159
	14:00 [2]	0,0153	0,3881	0,0214
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0042	0,1067	0,0059
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0065	0,1640	0,0091
	09:30 [1]	0,0417	1,0558	0,0583
	09:30 [0]	0,0099	0,2493	0,0138
	12:00 [2]	0,0122	0,3077	0,0170
	12:00 [1]	0,0286	0,7224	0,0399
	12:00 [0]	0,0123	0,3100	0,0171
	14:00 [2]	0,0200	0,5062	0,0279
	14:00 [1]	0,0080	0,2024	0,0112
	14:00 [0]	0,0096	0,2424	0,0134

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**m-Dietilbenceno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0055	0,1088	0,0019
	12:00 [1]	0,0261	0,5130	0,0090
	12:00 [0]	0,0353	0,6943	0,0122
	14:00 [2]	0,0354	0,6959	0,0122
	14:00 [1]	0,0268	0,5272	0,0092
	14:00 [0]	0,0277	0,5452	0,0096
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0052	0,1016	0,0018
	09:30 [1]	0,0039	0,0774	0,0014
	09:30 [0]	0,0044	0,0863	0,0015
	13:00 [2]	0,0014	0,0275	0,0005
	13:00 [1]	0,0336	0,6610	0,0116
	13:00 [0]	0,0270	0,5314	0,0093
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0217	0,4270	0,0075
	10:00 [1]	0,0049	0,0965	0,0017
	10:00 [0]	0,0054	0,1069	0,0019
	13:00 [2]	0,0183	0,3587	0,0063
	13:00 [1]	0,0070	0,1372	0,0024
	13:00 [0]	0,0081	0,1595	0,0028
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0104	0,2047	0,0036
	10:00 [1]	0,0096	0,1890	0,0033
	10:00 [0]	0,0090	0,1777	0,0031
	14:00 [2]	0,0088	0,1736	0,0030
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0051	0,1005	0,0018
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0085	0,1678	0,0029
	09:30 [1]	0,0108	0,2132	0,0037
	09:30 [0]	0,0061	0,1206	0,0021
	12:00 [2]	0,0047	0,0917	0,0016
	12:00 [1]	0,0132	0,2602	0,0046
	12:00 [0]	0,0050	0,0983	0,0017
	14:00 [2]	0,0007	0,0143	0,0003
	14:00 [1]	0,0051	0,1002	0,0018
	14:00 [0]	0,0027	0,0533	0,0009

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**p-Dietilbenceno**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,0073	0,0897	0,0040
	12:00 [1]	0,0127	0,1562	0,0069
	12:00 [0]	0,0414	0,5078	0,0224
	14:00 [2]	0,0125	0,1535	0,0068
	14:00 [1]	0,0210	0,2575	0,0114
	14:00 [0]	0,0173	0,2129	0,0094
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,0029	0,0359	0,0016
	09:30 [1]	0,0020	0,0242	0,0011
	09:30 [0]	0,0027	0,0333	0,0015
	13:00 [2]	0,0019	0,0230	0,0010
	13:00 [1]	0,0027	0,0333	0,0015
	13:00 [0]	0,0022	0,0264	0,0012
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,0320	0,3925	0,0173
	10:00 [1]	0,0071	0,0876	0,0039
	10:00 [0]	0,0044	0,0541	0,0024
	13:00 [2]	0,0043	0,0525	0,0023
	13:00 [1]	0,0070	0,0865	0,0038
	13:00 [0]	0,0033	0,0399	0,0018
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,0122	0,1501	0,0066
	10:00 [1]	0,0110	0,1351	0,0060
	10:00 [0]	0,0112	0,1374	0,0061
	14:00 [2]	0,0313	0,3840	0,0169
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,0079	0,0971	0,0043
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,0060	0,0735	0,0032
	09:30 [1]	0,0119	0,1459	0,0064
	09:30 [0]	0,0088	0,1078	0,0048
	12:00 [2]	0,0112	0,1379	0,0061
	12:00 [1]	0,0417	0,5119	0,0226
	12:00 [0]	0,0113	0,1389	0,0061
	14:00 [2]	0,0185	0,2269	0,0100
	14:00 [1]	0,0074	0,0907	0,0040
	14:00 [0]	0,0088	0,1086	0,0048

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

**Undecano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,1879	0,2570	0,0509
	12:00 [1]	0,4935	0,6749	0,1336
	12:00 [0]	1,5088	2,0635	0,4086
	14:00 [2]	0,3313	0,4531	0,0897
	14:00 [1]	0,5136	0,7023	0,1391
	14:00 [0]	0,4895	0,6695	0,1326
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,4162	0,5692	0,1127
	09:30 [1]	0,2513	0,3437	0,0681
	09:30 [0]	0,4123	0,5639	0,1116
	13:00 [2]	0,0723	0,0989	0,0196
	13:00 [1]	0,1047	0,1432	0,0284
	13:00 [0]	0,4529	0,6194	0,1227
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,7438	1,0172	0,2014
	10:00 [1]	0,2292	0,3135	0,0621
	10:00 [0]	0,4649	0,6358	0,1259
	13:00 [2]	0,6289	0,8601	0,1703
	13:00 [1]	0,4323	0,5913	0,1171
	13:00 [0]	0,5312	0,7265	0,1439
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,3441	0,4707	0,0932
	10:00 [1]	0,4776	0,6532	0,1293
	10:00 [0]	0,3555	0,4862	0,0963
	14:00 [2]	0,7911	1,0820	0,2142
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,2316	0,3167	0,0627
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,3981	0,5444	0,1078
	09:30 [1]	0,3379	0,4621	0,0915
	09:30 [0]	0,2345	0,3207	0,0635
	12:00 [2]	0,3637	0,4975	0,0985
	12:00 [1]	0,1090	0,1491	0,0295
	12:00 [0]	0,6317	0,8639	0,1711
	14:00 [2]	0,4877	0,6670	0,1321
	14:00 [1]	0,3712	0,5076	0,1005
	14:00 [0]	0,3739	0,5114	0,1013

Código [0]: Superficie  
 [1]: 50 m  
 [2]: 100 m

**Dodecano**

Fecha	Hora de inicio del muestreo	Concentración (ppb)	OFP (ppb O <sub>3</sub> )	LoH (s <sup>-1</sup> )
MIERCOLES 22-nov-17	12:00 [2]	0,3366	0,4538	0,1152
	12:00 [1]	0,3213	0,4332	0,1100
	12:00 [0]	0,8608	1,1605	0,2945
	14:00 [2]	0,3606	0,4862	0,1234
	14:00 [1]	0,3272	0,4411	0,1120
	14:00 [0]	0,3815	0,5144	0,1306
JUEVES 23-nov-17	09:30 [2]	0,6778	0,9139	0,2319
	09:30 [1]	0,4740	0,6391	0,1622
	09:30 [0]	0,5113	0,6894	0,1750
	13:00 [2]	0,4011	0,5408	0,1373
	13:00 [1]	0,7637	1,0297	0,2613
	13:00 [0]	0,3327	0,4485	0,1138
VIERNES 24-nov-17	10:00 [2]	0,3871	0,5219	0,1325
	10:00 [1]	0,1202	0,1621	0,0411
	10:00 [0]	0,3825	0,5157	0,1309
	13:00 [2]	0,3418	0,4608	0,1170
	13:00 [1]	0,3853	0,5194	0,1318
	13:00 [0]	0,3696	0,4983	0,1265
LUNES 27-nov-17	10:00 [2]	0,2334	0,3147	0,0799
	10:00 [1]	0,5772	0,7781	0,1975
	10:00 [0]	0,4648	0,6266	0,1590
	14:00 [2]	0,3131	0,4222	0,1072
	14:00 [1]			
	14:00 [0]	0,2888	0,3893	0,0988
MARTES 28-nov-17	09:30 [2]	0,5444	0,7340	0,1863
	09:30 [1]	0,7231	0,9749	0,2474
	09:30 [0]	0,2964	0,3996	0,1014
	12:00 [2]	0,2081	0,2805	0,0712
	12:00 [1]	0,3147	0,4243	0,1077
	12:00 [0]	0,4160	0,5608	0,1423
	14:00 [2]	0,2368	0,3192	0,0810
	14:00 [1]	0,3505	0,4726	0,1200
	14:00 [0]	0,3265	0,4401	0,1117

Código [0]: Superficie  
[1]: 50 m  
[2]: 100 m

## Anexo 6

Promedio, máximo, mínimo y mediana de las concentraciones de COV determinadas de la campaña de monitoreo de noviembre de 2017.

	Concentración (ppb <sub>v</sub> )			
	Promedio	Máximo	Mínimo	Mediana
Undecano	0,43	1,51	0,072	0,41
dodecano	0,41	0,86	0,120	0,37
Tolueno	0,37	1,16	0,043	0,31
Benceno	0,28	0,62	0,084	0,26
Hexano	0,11	0,43	0,008	0,06
1-Hexeno	0,21	0,62	0,066	0,16
2-Metilpentano	0,08	0,25	0,016	0,05
3-Metilpentano	0,03	0,12	0,002	0,02
2,4-Dimetilpentano	0,01	0,04	0,001	0,01
Ciclohexano	0,02	0,04	0,006	0,02
2-Metilhexano	0,02	0,13	0,002	0,01
2,3-Dimetilpentano	0,02	0,08	0,005	0,01
3-Metilhexano	0,02	0,15	0,002	0,01
2,2,4-Trimetilpentano	0,03	0,10	0,001	0,02
Metilciclohexano	0,02	0,09	0,002	0,01
2,3,4-Trimetilpentano	0,02	0,06	0,005	0,02
2-Metilheptano	0,01	0,02	0,002	0,01
3-Metilheptano	0,01	0,03	0,001	0,01
Octano	0,03	0,09	0,008	0,03
Etilbenceno	0,04	0,13	0,001	0,03
m/p- Xileno	0,10	0,28	0,008	0,09
o- Xileno	0,04	0,15	0,003	0,03
Nonano	0,11	0,30	0,025	0,08
n-propilbenceno	0,01	0,03	0,001	0,01
m/p-etiltolueno	0,02	0,05	0,003	0,02
o-Etiltolueno	0,01	0,03	0,001	0,01
1,2,4-Trimetilbenceno	0,04	0,08	0,009	0,04
1,2,3-Trimetilbenceno	0,02	0,05	0,002	0,01
m-Dietilbenceno	0,01	0,04	0,001	0,01
p-Dietilbenceno	0,01	0,04	0,002	0,01

Promedio, máximo, mínimo y mediana del PFO de los COV determinados de la campaña de monitoreo de noviembre de 2017.

	Promedio	Mínimo	Máximo	mediana
ppb <sub>v</sub> O <sub>3</sub>				
<b>Tolueno</b>	1,90	0,22	6,01	1,61
<b>m/p- Xileno</b>	1,80	0,15	5,19	1,63
<b>1,2,4-Trimetilbenceno</b>	0,86	0,20	1,72	0,84
<b>Undecano</b>	0,59	0,10	2,06	0,55
<b>o- Xileno</b>	0,59	0,04	2,09	0,47
<b>Dodecano</b>	0,55	0,16	1,16	0,49
<b>1,2,3-Trimetilbenceno</b>	0,40	0,04	1,19	0,30
<b>m/p-etiltolueno</b>	0,28	0,04	0,78	0,31
<b>m-Dietilbenceno</b>	0,24	0,01	0,70	0,16
<b>2-Metilpentano</b>	0,22	0,04	0,67	0,15
<b>Etilbenceno</b>	0,22	0,01	0,75	0,18
<b>Hexano</b>	0,20	0,01	0,76	0,11
<b>Benceno</b>	0,19	0,06	0,42	0,18
<b>Nonano</b>	0,17	0,04	0,48	0,13
<b>p-Dietilbenceno</b>	0,15	0,02	0,51	0,11
<b>o-Etiltolueno</b>	0,11	0,01	0,45	0,09
<b>3-Metilpentano</b>	0,09	0,00	0,32	0,06
<b>2,3,4-Trimetilpentano</b>	0,08	0,02	0,22	0,07
<b>3-Metilhexano</b>	0,06	0,01	0,42	0,04
<b>2-Metilhexano</b>	0,06	0,01	0,37	0,04
<b>2,2,4-Trimetilpentano</b>	0,06	0,00	0,23	0,04
<b>Metilciclohexano</b>	0,06	0,01	0,34	0,04
<b>Ciclohexano</b>	0,05	0,01	0,09	0,05
<b>Octano</b>	0,05	0,01	0,13	0,04
<b>n-propilbenceno</b>	0,05	0,01	0,15	0,04
<b>2,3-Dimetilpentano</b>	0,04	0,01	0,21	0,03
<b>2,4-Dimetilpentano</b>	0,04	0,00	0,13	0,03
<b>2-Metilheptano</b>	0,02	0,00	0,05	0,02
<b>3-Metilheptano</b>	0,02	0,00	0,06	0,02
<b>1-Hexeno</b>	0,02	0,01	0,16	0,01

Promedio, máximo, mínimo y mediana de la  $L_{OH}$  de los COV determinados de la campaña de monitoreo de noviembre de 2017.

	Promedio	Mínimo	Máximo	mediana
	$s^{-1}$			
Dodecano	0,1393	0,0411	0,2945	0,1249
Undecano	0,1165	0,0196	0,4086	0,1097
Tolueno	0,0539	0,0064	0,1705	0,0456
m/p- Xileno	0,0433	0,0035	0,1244	0,0391
1,2,4-Trimetilbenceno	0,0309	0,0071	0,0616	0,0300
Nonano	0,0268	0,0062	0,0739	0,0204
1,2,3-Trimetilbenceno	0,0223	0,0022	0,0655	0,0168
Hexano	0,0156	0,0011	0,0595	0,0086
1-Hexeno	0,0139	0,0052	0,0404	0,0103
o- Xileno	0,0137	0,0009	0,0487	0,0109
2-Metilpentano	0,0106	0,0020	0,0326	0,0071
Benceno	0,0084	0,0025	0,0187	0,0078
Octano	0,0074	0,0016	0,0197	0,0063
m/p-etiltolueno	0,0073	0,0011	0,0201	0,0080
p-Dietilbenceno	0,0065	0,0010	0,0226	0,0048
Etilbenceno	0,0063	0,0002	0,0220	0,0054
3-Metilpentano	0,0046	0,0002	0,0160	0,0029
m-Dietilbenceno	0,0043	0,0003	0,0122	0,0029
Ciclohexano	0,0039	0,0010	0,0075	0,0038
2,3,4-Trimetilpentano	0,0038	0,0009	0,0100	0,0031
Metilciclohexano	0,0037	0,0006	0,0228	0,0028
3-Metilheptano	0,0014	0,0001	0,0041	0,0013
2-Metilhexano	0,0032	0,0004	0,0201	0,0020
o-Etiltolueno	0,0024	0,0002	0,0096	0,0018
2,2,4-Trimetilpentano	0,0022	0,0000	0,0091	0,0018
2,3-Dimetilpentano	0,0021	0,0007	0,0102	0,0015
2-Metilheptano	0,0017	0,0003	0,0036	0,0015
2,4-Dimetilpentano	0,0016	0,0001	0,0053	0,0013
3-Metilhexano	0,0033	0,0003	0,0231	0,0022
n-propilbenceno	0,0013	0,0001	0,0042	0,0012