



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOFÍSICA  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA COMPLEJIDAD

ALERTAS TEMPRANAS PARA CONTINGENCIAS AMBIENTALES  
EN LA CDMX MEDIANTE DATOS METEOROLÓGICOS  
Y DE COMPOSICIÓN ATMOSFÉRICA

**TESIS**

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

PRESENTA:  
**RAFAEL SILVA QUIROZ**

DRA. ANA LEONOR RIVERA LÓPEZ  
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

DR. CARLOS GAY GARCÍA  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

DR. ALEJANDRO FRANK HOEFLICH  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA COMPLEJIDAD

CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE DE 2022



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

# Resumen

La contaminación atmosférica es de carácter multifactorial; se ve influida entre otros factores por las emisiones de los automóviles en circulación, la eficiencia del combustible, los desechos industriales, el consumo de gas en los hogares, así como por las condiciones orográficas y meteorológicas que determinan la circulación del aire. En este trabajo se analizan los datos meteorológicos y de composición atmosférica en la Ciudad de México (CDMX) reportados por las autoridades mexicanas. La cantidad de ozono troposférico presenta una periodicidad diaria (alcanzando un pico alrededor de las 14:00 asociado con el incremento en la radiación ultravioleta), variabilidad estacional (debido al cambio de radiación solar incidente a lo largo del año) y fluctuaciones no periódicas, las cuales a partir del 2004 se han mantenido con un promedio constante. Durante la temporada de clima seco en la CDMX, de marzo a mayo (MAM), hay una mayor incidencia de contingencias ambientales caracterizadas por un aumento repentino de los niveles de ozono troposférico. Debido a esto, en este trabajo nos centramos en estudiar el período MAM de cada año desde 2004 hasta 2019. Se encuentra que los días de contingencia ambiental se caracterizan por una atmósfera estable: la magnitud de la velocidad del viento superficial es casi nula, con baja humedad relativa y pequeñas fluctuaciones de temperatura. En días con una presión atmosférica elevada, debido a las condiciones orográficas de la CDMX, se genera una inversión térmica de subsidencia debido a un bloqueo atmosférico, la cual produce una atmósfera estable. En este trabajo se muestra que estas condiciones meteorológicas, debido a la altitud y orografía de la CDMX (que promueven una atmósfera estable con pocas fluctuaciones en temperatura creciente, poco viento y humedad escasa) aunado a que la atmósfera de la CDMX contiene grandes cantidades de precursores del ozono (óxidos de nitrógeno), elevan los niveles a aquellos establecidos para declarar una contingencia ambiental.

# Abstract

Air pollution is multifactorial in nature. It is influenced among other factors by the emissions of cars in circulation, fuel efficiency, industrial waste, the consumption of gas in homes, as well as the orographic and meteorological conditions that determine air circulation. This thesis analyzes the meteorological and atmospheric composition data in Mexico City (CDMX) reported by the Mexican authorities. The amount of tropospheric ozone has a daily periodicity (reaching a peak around 2:00 pm associated with the increase in ultraviolet radiation), seasonal variability (due to the change of solar radiation incident throughout the year) and non-periodic fluctuations, which since 2004 have been maintained with a constant average. During the dry weather season in Mexico City, from March to May (MAM), there is a higher incidence of environmental contingencies characterized by a sudden increase in tropospheric ozone levels. Because of this, in this work we focus on studying the MAM period of each year from 2004 to 2019. It is found that the days of environmental contingency are characterized by a stable atmosphere: the magnitude of the surface wind speed is almost null, with low relative humidity and small temperature fluctuations. On days with a high atmospheric pressure, due to the orographic conditions of the CDMX, a subsidence thermal inversion is generated due to an atmospheric blockage leading to a stable atmosphere. This work shows that these weather conditions, due to the altitude and orography of Mexico City (promotes a stable atmosphere with low fluctuations in growing temperature, small winds and scarce humidity) together with the fact that the atmosphere of the CDMX contains large amounts of ozone precursors (nitrogen oxides), raise the levels to those established to declare an environmental contingency.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>II</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Metodología</b>	<b>5</b>
2.1. Datos meteorológicos y de contaminantes . . . . .	5
2.2. Técnicas de análisis . . . . .	6
2.2.1. Análisis en el dominio del tiempo . . . . .	6
2.2.2. Análisis espectral . . . . .	8
2.2.3. Análisis adaptativo a los datos . . . . .	8
2.2.4. Diferencias estadísticamente significativas . . . . .	9
2.2.5. Machine Learning . . . . .	10
<b>3. Antecedentes</b>	<b>12</b>
3.1. Atmósfera estable . . . . .	12
3.2. Ozono en la troposfera . . . . .	13
3.3. Sistemas Complejos y su análisis con modelos . . . . .	14
3.3.1. Ruidos con espectros de leyes de potencia . . . . .	15
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>19</b>
4.1. Definición de contingencia ambiental . . . . .	19
4.2. Evaluación de medidas ambientales . . . . .	20
4.3. Factores meteorológicos implicados en las contingencias ambientales .	25
4.3.1. Patrones Sinópticos . . . . .	27
4.4. Días de contingencia ambiental y de control . . . . .	31
4.4.1. Machine Learning: un enfoque alternativo . . . . .	34
<b>5. Conclusiones</b>	<b>44</b>

# Capítulo 1

## Introducción

Los procesos de urbanización mantienen una relación directa con las condiciones climáticas locales: inicialmente los asentamientos urbanos se desarrollaron en torno a zonas con las mejores condiciones orográficas, hidrológicas y climáticas. El crecimiento de las zonas urbanas modifica el clima local mediante el cambio del uso del suelo, la emisión de gases de efecto invernadero, la modificación de las corrientes de viento; dando lugar al llamado efecto isla de calor [Deilami et al., 2018]. Es además consensuado en la comunidad científica que la contaminación ambiental tiene un impacto directo en la salud de la población [Lefohn et al., 2018] elevando la mortalidad poblacional [Anenberg et al., 2009] al ocasionar problemas respiratorios [Brauer et al., 2012; Rivera Palacios & Hernández, 2013], cardíacos [Buteau & Golberg, 2016; Tirosh & Schnell, 2016; Wang et al., 2018] y vasculares [Aaron et al., 2016], entre otros [Patz et al., 2005].

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), de la cual es parte la Ciudad de México (CDMX), es considerada una de las regiones más densamente pobladas y extensas del mundo. Esta zona está clasificada como una ciudad alfa [Scheffer et al., 2008], denominación que toma en cuenta varios parámetros como la cantidad de habitantes, nivel de educación, sistemas de transporte, infraestructura urbana y la movilidad. Desde 1970, junto con el crecimiento urbano, la CDMX evolucionó hacia una isla de calor [Jauregui, 1997] incrementando la cantidad de contaminantes atmosféricos, específicamente los gases de efecto invernadero (GEI), producto directo de las actividades humanas [WMO, 1996]. Debido a la importancia de la contaminación ambiental en la CDMX surge el presente estudio.

El contaminante que predomina actualmente en la ZMVM es el ozono, seguido de las partículas suspendidas [SEDEMA]. Del primero es importante mencionar que ha tenido una dinámica que ha cambiado a lo largo del tiempo como se detallará en las secciones siguientes, pasando por periodos de altas concentraciones atmosféricas, periodos estables y eventos de valores por encima de la norma, siendo éstos últimos los estudiados en este trabajo y que han sido denominados por las autoridades ambientales como contingencias ambientales. Estos eventos se caracterizan por un aumento repentino, en cuestión de pocas horas, de los niveles de ozono al grado de rebasar los estándares permitidos.

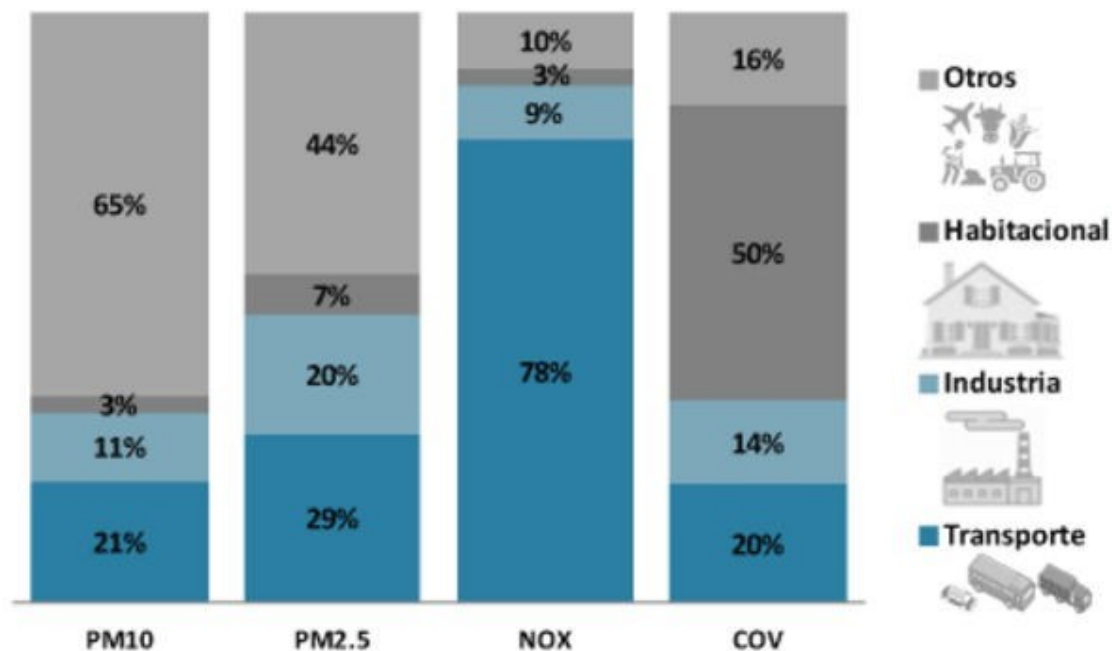


Figura 1.1: Contribución de emisiones contaminantes por sector (adaptado de datos de la SEDEMA-CDMX).

De acuerdo con los inventarios proporcionados por la Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA), en la ZMVM, el transporte es el mayor emisor de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), uno de los principales precursores del ozono (ver Fig. 1.1). El ozono también tiene como precursor a los compuestos orgánicos volátiles (COV), que aunque una quinta parte de ellos son generados por el transporte, los mayores emisores provienen de la quema de materia orgánica de las zonas habitacionales, la agricultura y la industria (Fig. 1.1). Cabe señalar que a pesar de su contribución a la contaminación como factor de daño a la salud humana, todavía no es totalmente claro cuáles son las fuentes responsables de las partículas suspendidas menores a 10  $\mu\text{m}$  (PM<sub>10</sub>) o a 2.5  $\mu\text{m}$  (PM<sub>2.5</sub>) (Fig. 1.1). De acuerdo a estudios realizados por la SEDEMA, la mayor cantidad de emisiones se producen en la zona metropolitana que rodea a la CDMX (ver Fig. 1.2).

Los datos de monitoreo ambiental están disponibles por parte de la SEDEMA a través de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en la página web <http://www.aire.cdmx.gob.mx>. La base de datos RAMA contiene información de la composición atmosférica desde 1986 hasta el presente [RAMA]. Inicialmente RAMA contaba con 9 estaciones que medían PM<sub>10</sub>, ozono (O<sub>3</sub>) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Actualmente el número de estaciones ha aumentado a 34, midiendo además dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) y PM<sub>2.5</sub>.

Respecto a las variables meteorológicas, existe un monitoreo histórico de la temperatura (T), humedad relativa (RH), rapidez del viento (WSP) y dirección del viento (WDR) disponibles a través de la Red Meteorológica de observatorios (REDMET) en la página web <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBi%27>. REDMET inicio operaciones con 5 estaciones en 1986 hasta contar con 26 estaciones

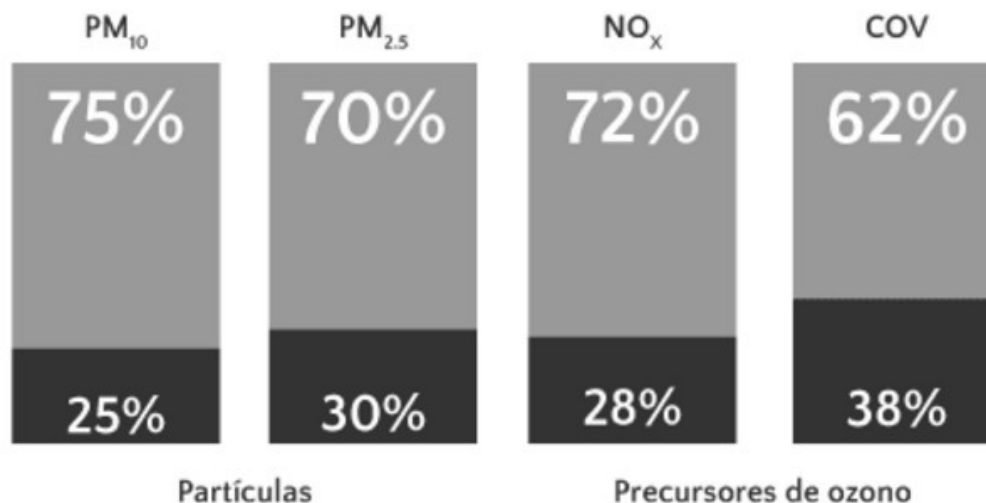


Figura 1.2: Contribución de emisiones de las fuentes contaminantes por jurisdicción. En gris oscuro se muestra la contribución de la CDMX, mientras que en gris claro esta la contribución del resto de la ZMVM (adaptado de SEDEMA-CDMX).

en la actualidad [REDMET].

En la presente tesis se propone analizar el problema de las contingencias ambientales como un **sistema complejo**, donde las componentes a interactuar son variables meteorológicas y contaminantes atmosféricos. El estudiar las contingencias como un sistema complejo pretende ser una alternativa al enfoque tradicional que se le ha dado hasta el momento al problema, el cual emplea un modelo meteorológico (basado en la física y química que describen la atmósfera), como el modelo WRF-Chem [Zhang et al., 2009]. El modelo WRF-Chem se basan en ecuaciones diferenciales y relaciones de parámetros de composición atmosférica y meteorológicos por lo que hay que adaptarlo a las condiciones locales, y requiere una alta capacidad de computo. La ventaja de este enfoque es que en el proceso de validación probablemente se llega a comprender por qué se producen picos de ozono en unos lugares y no en otros con las mismas condiciones, ya que a partir de emisiones se obtiene la distribución de concentraciones. El inconveniente es que para resolver estas ecuaciones diferenciales hay demasiadas variables involucradas y su solución se modifica drásticamente al cambiar las condiciones iniciales debido a que la dinámica del sistema está al borde del caos [Velarde & Robledo, 2018]. En este trabajo usamos un enfoque diferente basado en el análisis de las series de tiempo de los distintos parámetros que se miden de composición atmosférica y meteorológicos en busca de alertas tempranas de contingencias ambientales.

La pregunta de investigación es si es posible determinar que en un futuro cercano ocurrirá una contingencia ambiental a partir de datos medidos de composición atmosférica y meteorológicos. Nuestra hipótesis es que en días de contingencia ambiental hay un cambio en la dinámica del sistema que puede medirse con parámetros obtenidos de los momentos estadísticos, la densidad espectral de potencia y las correlaciones



entre los datos meteorológicos y de composición atmosférica.

La organización del trabajo es la siguiente: iniciamos presentando la metodología empleada aquí para el análisis de los datos meteorológicos y de composición atmosférica (capítulo 2), seguimos con el capítulo 3 de antecedentes donde se explican brevemente como se genera una atmósfera estable por una inversión térmica de subsidencia, los mecanismos para producción de ozono, y se plantea cómo determinar alertas tempranas en modelos computacionales basados en ruidos y en el modelo de Ising, para continuar con los resultados del análisis de parámetros meteorológicos y de composición atmosférica y la discusión de los mismos en el capítulo 4. Finalmente se presentan las conclusiones y en el apéndice 2 nuestra publicación que surge de este trabajo de tesis [Silva-Quiroz et al, 2019].

# Capítulo 2

## Metodología

En este capítulo se discute de donde se obtienen los datos y las diversas metodologías de análisis de las series de tiempo meteorológicas y de composición atmosférica.

### 2.1. Datos meteorológicos y de contaminantes

Para determinar los factores que desencadenan contingencias ambientales en el área metropolitana de la Ciudad de México (CDMX), se analizaron principalmente los datos meteorológicos: temperatura (T), velocidad del viento (WSP) y humedad relativa (RH), así como datos de contaminantes del aire: óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), y ozono (O<sub>3</sub>). Los datos utilizados se obtuvieron de RAMA, la descripción de la metodología de adquisición se detalla en <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php>.

Consideramos solo cinco estaciones RAMA debido a la calidad de los datos (menos del 10 % en datos faltantes) y porque sus registros se remontan a 1986:

- San Agustín (**SAG**) a 2241 msnm, lat. -99.030324, lon. 19.532968,
- Tlalnepantla (**TLA**) a 2311 msnm, lat. -99.204597, lon. 19.529077,
- Merced (**MER**) a 2245 msnm, lat. -99.119594, lon. 19.424610,
- UAM Iztapalapa (**UIZ**) a 2221 msnm, lat. -99.073880, lon. 19.360794,
- Pedregal (**PED**) a 2326 msnm, lat. -99.204136, lon. 19.325146.

Estas estaciones se localizan en el mapa orográfico de la Fig. 2.1. Los datos de estas estaciones tienen resolución horaria.

Además, se analizan patrones sinópticos de las diferencias de alturas geopotenciales a 500 hPa entre los días en que el O<sub>3</sub> sobrepasa el percentil 90 y el resto de los días. Los datos utilizados para calcular estos patrones se obtuvieron a partir del reanálisis de ERA-Interim para el período 2004-2017 [Dee et al., 2011]. Los valores diarios se obtuvieron promediando los datos de 6 horas por hora de alturas geopotenciales a 500 hPa y la temperatura potencial en la tropopausa dinámica a 1° × 1° de resolución horizontal.

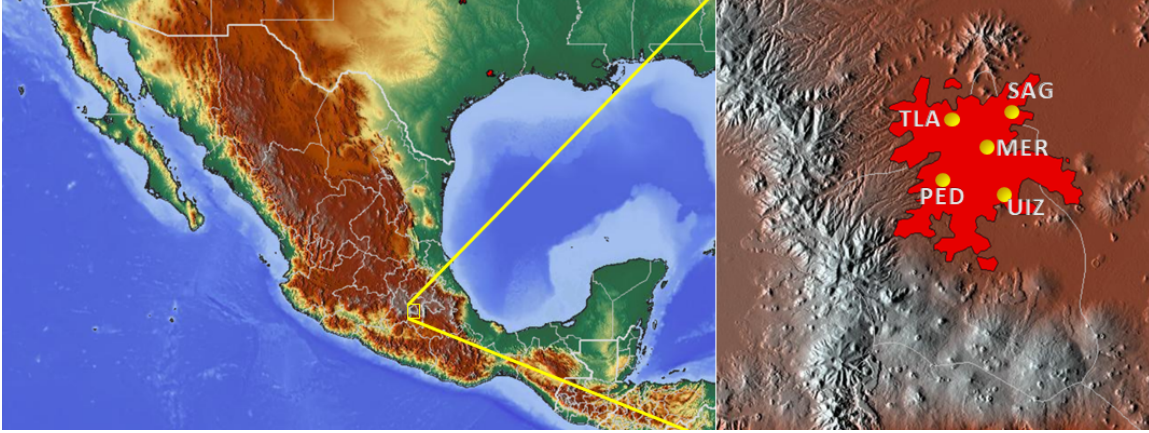


Figura 2.1: Ubicación de las estaciones de monitoreo ambiental de superficie de medición RAMA utilizadas en este trabajo en un mapa orográfico. El área metropolitana se muestra en rojo en la imagen de la derecha con las estaciones como puntos amarillos.

## 2.2. Técnicas de análisis

Entre los distintos métodos de análisis que se pueden encontrar en la literatura para estudiar el comportamiento de sistemas complejos, usamos los descritos en esta sección debido a la utilidad que tienen al analizar series de tiempo fisiológicas, climatológicas y de otros sistemas. [Rivera et al., 2018].

### 2.2.1. Análisis en el dominio del tiempo

- **Momentos estadísticos** Considerando las series de tiempo como un proceso estocástico, es posible estimar la distribución de probabilidad de los eventos para buscar alertas tempranas de cambios en la dinámica [Storch & Zwiers, 2001] al interpretar la serie de tiempo como una función de densidad de probabilidad  $X$ . El  $k$ -ésimo momento alrededor de cero de una función de densidad de probabilidad es el valor esperado de  $X$  y se denomina momento crudo:

$$E_k[X] = \int_{-\infty}^{\infty} x^k f(x) dx. \quad (2.1)$$

El primer momento es el promedio  $\mu$ , medida característica de la tendencia central de la distribución. Los momentos sobre su promedio  $\mu$  se denominan momentos centrales; describen la forma de la función, independientemente de traslaciones. El momento central de orden  $k$  se define como [Hazewinkel, 2001]:

$$E[(x - \mu)^k] = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \mu)^k f(x) dx. \quad (2.2)$$

El segundo momento central es la varianza. La raíz cuadrada positiva de la varianza es la desviación estándar  $\sigma = \sqrt{E[(x - \mu)^2]}$ . Es una medida del "ancho" (dispersión) de la distribución. Es usual ver la variabilidad respecto al valor

promedio para poder comparar datos, para lo cual se usa el coeficiente de variación ( $CV = \frac{\sigma}{\mu}$ ). El  $k$ -ésimo momento central estandarizado es  $E[(x - \mu)^k]/\sigma^k$ . El sesgo  $sk$  es el tercer momento central estandarizado, mide la simetría de la distribución. El cuarto momento central estandarizado es una medida del peso de la cola de la distribución (concavidad), como para una distribución gaussiana vale 3, es usual trabajar con la medida llamada curtosis  $\kappa = E[(x - \mu)^4]/\sigma^4 - 3$ .

Si el sistema se aproxima a un punto crítico cambiarán los momentos estadísticos de la distribución de probabilidad [Rivera et al., 2018; Toledo et al., 2019]. El promedio,  $\mu$ , que es el primer momento usualmente es discontinuo en el punto crítico. El segundo momento (desviación estándar,  $\sigma$ ) se maximiza, en algunos casos, debido a que cerca de un umbral crítico, el sistema se recupera muy lentamente de las perturbaciones (como lo muestra para el modelo de Ising [Morales et al., 2015] o de Kuramoto [Garcia et al., 2016]). Dependiendo de las particularidades del sistema, es posible que las fluctuaciones se vuelvan asimétricas si el sistema se aproxima a las configuraciones con un equilibrio inestable, lo que producirá cambios en el tercer momento de la distribución, el sesgo,  $sk$  [Guttal & Jayaprakash, 2008]. Dado que cerca de la criticalidad, el sistema visitará estados extremos con mayor frecuencia entonces la curtosis,  $\kappa$  cambiará [Dakos et al., 2012].

Para medir qué tan lejos se encuentra la distribución de una gaussiana, además de las pruebas estándar de normalidad, en esta tesis se usa la métrica en el espacio de momentos dada por el parámetro  $\alpha$  [Rivera et al., 2016]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{CV^2 + sk^2 + k^2}}{CV}. \quad (2.3)$$

Una distribución gaussiana es simétrica ( $sk = 0$ ) y mesocúrtica ( $k = 0$ ), por lo que para una gaussiana  $\alpha = 1$ . Conforme más grande es  $\alpha$  respecto a 1, más distinta es la distribución de una gaussiana.

- Análisis de correlaciones** Otra herramienta utilizada con mucha frecuencia en el análisis en el dominio del tiempo son los diagramas de Poincaré [Melillo et al., 2015], los cuales permiten encontrar correlaciones dentro de la propia serie de tiempo. Este tipo de diagramas se construyen graficando la serie de tiempo desplazada una unidad temporal como función de la serie original. El diagrama de Poincaré es un tipo de gráfica de recurrencia utilizada para cuantificar la auto-similitud en procesos y se pueden usar para distinguir distintas dinámicas (el caos de la aleatoriedad) al estudiar un conjunto de datos en un espacio de estado de dimensiones superiores. En pocas palabras, este método nos proporciona información sobre cuán aleatorio es un sistema al observar la dispersión de puntos alrededor de una diagonal. Esta dispersión se mide a través de los ejes  $SD_1$  y  $SD_2$  de la elipse formada.

### 2.2.2. Análisis espectral

- **Función de densidad espectral de potencias** La función de densidad espectral de potencias (Power Spectral Density -PSD) de una señal es una función matemática que nos permite conocer cómo está distribuida la potencia o la energía (según el caso) de dicha señal sobre las distintas frecuencias de las que está formada [Storch & Zwiers, 2001; Stoica & Moses, 2005]. Para evaluarla calculamos la magnitud de la transformada de Fourier de la serie de tiempo. Si graficamos en log-log PSD versus frecuencia, para sistemas críticos, encontraremos una recta que nos habla sobre la invariancia de escala de la señal [Rivera et al., 2016b].

### 2.2.3. Análisis adaptativo a los datos

- **Análisis de espectro singular** El análisis de espectro singular (Singular Spectrum Analysis - SSA) es un método de descomposición de series de tiempo. Algunos autores [Golyandina & Zhigljavsky, 2013; Fossion et al., 2017] explican el método de SSA como un proceso de 3 pasos:
  1. La serie de tiempo (Fig. 2.2 (a)) se transforma en una matriz que representa el espacio de fase subyacente de la serie de tiempo, es decir, se elige una ventana de tamaño  $L$  lo que conlleva a construir subseries de tamaño  $K$ . Esto genera una matriz de dimensiones  $K \times L$ .
  2. Se realiza la factorización de valor singular (Singular Value Decomposition - SVD) en el producto de tres matrices  $U\Sigma V$ , siendo la matriz  $\Sigma$  la correspondiente a los valores singulares  $\sigma_k$  (Fig. 2.2(b)).
  3. Las componentes de la matriz  $U$  usualmente se interpretan como las componentes de la serie de tiempo: tendencia, cuasi periodicidades y fluctuaciones 2.2(d)).

Una diferencia entre el análisis de Fourier y SSA radica en que en el primer método se expresa una serie de tiempo como una suma de funciones de seno y coseno predefinidas, en cambio, SSA es adaptable a los datos o independiente del modelo. Se puede mostrar que la suma de todos los componentes de series de tiempo es idéntica a la serie de tiempo original.

Además de descomponer una serie de tiempo, de la matriz  $\Sigma$  se puede generar el diagrama scree (del inglés, Scree Diagram) que nos permite conocer visualmente las varianzas parciales  $\lambda_k = \sigma_k^2$ , ordenadas según de la más dominante a la menos dominante 2.2(c)). La varianza parcial dominante  $\lambda_1$ , asociada a la primera componente generalmente corresponde a la tendencia. Las periodicidades dominantes se pueden reconocer como *escalones* en el diagrama scree. Las variaciones parciales de orden superior  $\lambda_k$  tienden a tener valores que disminuyen de manera gradual y continua con  $k$ , lo que indica que a estas escalas es imposible distinguir componentes individuales de la serie de tiempo. Esta parte del Scree Diagram se asocia con las fluctuaciones de la serie y como se detallará

en el siguiente capítulo, según el valor de la pendiente  $\beta$  se trata de procesos aleatorios ( $\beta = 0$ ), procesos invariantes de escala ( $\beta = 1$ ) y hasta procesos tipo browniano ( $\beta = 2$ ).

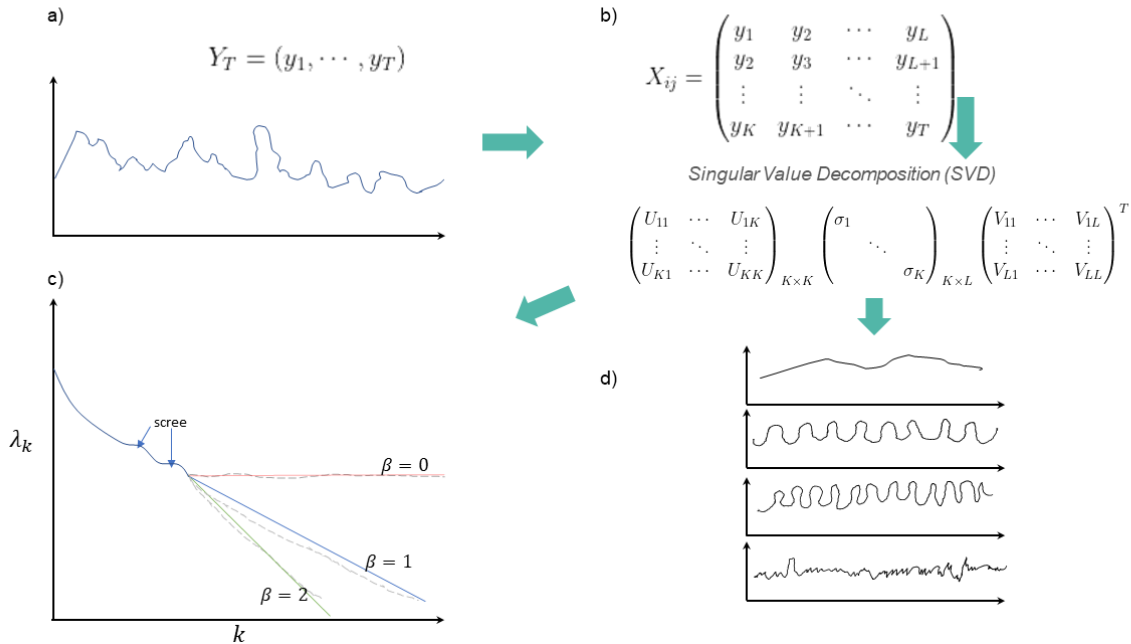


Figura 2.2: Esquemización de los pasos para la generación de un Scree Diagram y la descomposición de una serie de tiempo mediante SSA.

#### 2.2.4. Diferencias estadísticamente significativas

Para probar si hay diferencias estadísticamente significativas entre los parámetros obtenidos usamos que el valor de  $p$  sea menor de 0.05 [Wasserstein & Lazar, 2016]. El valor  $p$  se utiliza en el contexto de la prueba de hipótesis nula para cuantificar la idea de la significación estadística de la evidencia. Se dice que un resultado es estadísticamente significativo si nos permite rechazar la hipótesis nula. Por ejemplo, si una hipótesis nula establece que un cierto estadístico de resumen sigue la distribución normal estándar  $N(0,1)$ , entonces el rechazo de esta hipótesis nula puede significar (i) la media no es cero o (ii) la varianza no es la unidad o (iii) la distribución no es normal, según el tipo de prueba realizada. En esta tesis evaluaremos los valores de  $p$  usando la prueba D'Agostino's K-Squared, la cual se basa en la simetría (sesgo) y curvatura (kurtosis) de la distribución de los datos sin hacer ninguna suposición sobre la normalidad de los mismos. Para la evaluación usamos el software Origin.

### 2.2.5. Machine Learning

Machine Learning engloba diferentes metodologías analíticas que permiten que un sistema, por sí mismo (sin intervención humana y en forma automatizada), aprenda a descubrir patrones, tendencias y relaciones en los datos [Hazewinkel, 2001; Mitchell, 1997]. Recientemente ha surgido un gran interés en utilizar distintas técnicas de machine learning para predecir la calidad del aire a través de niveles de distintos contaminantes en el aire [Eslami et al, 2019; Liu et al, 2020; Shen, 2020], en particular para Ozono [Requia et al, 2020], SO<sub>2</sub> [Masih, 2019], PM<sub>10</sub> [Althuwaynee et al., 2020] y PM<sub>2.5</sub> [Mogollón et al, 2020], aunque para la CDMX el trabajo que encontramos no mostro resultados contundentes [Yáñez-Márquez et al, 2008].

En el presente trabajo se consideraron cuatro algoritmos de aprendizaje automático (Machine Learning): regresión logística (Logistic Regression), árboles de decisión (Decision Tree), bosque aleatorio (Random Forest) y red neuronal multiclase (Multi-class Neural Network). A continuación se describen brevemente cada uno de ellos.

#### 1. Regresión logística

La regresión logística es una técnica ampliamente usada en escenarios de predicción [Hazewinkel, 2001; Neykova & Neytchev, 2019]. Esta técnica tiene como fin encontrar la probabilidad de que suceda un hecho en función de otras variables consideradas altamente influyentes en el fenómeno bajo estudio. De esta manera, se tiene una variable dependiente, por ejemplo  $Y$ , que puede ser dicotómica o politómica. En este trabajo se considera el caso dicotómico, es decir, aquel caso donde la variable puede tomar un valor nulo si el suceso no ocurre y 1 si sí ocurre. La probabilidad de ocurrencia de un evento está dada por la siguiente expresión conocida como función logística [Walter & Duncan, 1967]:

$$p = \frac{1}{1 + \exp(-\alpha - \sum_1^n \beta_k x_k)} \quad (2.4)$$

En esta expresión  $\alpha$  y  $\beta_k$  son parámetros del modelo y  $x_k$  son las variables independientes. Usar esta técnica en lugar de una simple regresión lineal nos evita tener valores extremos para el predictor mayores que uno o menos que cero, pues esto entra en contradicción con la definición de probabilidad.

#### 2. Árboles de decisión

La técnica basada en árboles de decisión es un modelo de predicción el cual dado un conjunto de datos genera un diagrama tipo árbol, donde cada nodo denota un atributo o prueba, cada rama representa una salida de la prueba y cada hoja o nodo terminal representa una clase [Mitchell, 1997; Althuwaynee et al., 2020]. Un árbol aprende al dividir el conjunto inicial de datos en subconjuntos basados en una prueba de valor de atributo. Este proceso es repetido para cada subconjunto en una manera recursiva. Este proceso recursivo es completado cuando el subconjunto en un nodo tiene el mismo valor que la variable objetivo, o cuando la división no añade valor adicional a las predicciones [Mitchell, 1997].

### 3. Bosque aleatorio

El Bosque Aleatorio es una técnica de aprendizaje automático que ha ganado popularidad en la última década [Eslami et al, 2019]. Se consideran como una mejora del método de árboles de decisión, pues estos tienen la tendencia de sobreajustar (overfit). Esto quiere decir que tienden a aprender muy bien los datos de entrenamiento, pero su generalización no es tan buena. Propiamente un bosque aleatorio es un ensamble de árboles de decisión combinados de tal manera que se reduzca la varianza (bagging). Al realizar esto, se tiene que distintos árboles ven distintas proporciones de los datos y que ningún árbol vea todos los datos de entrenamiento. Lo anterior hace que cada árbol se entrene con distintas muestras de datos para un mismo problema. De esta manera, al combinar resultados se tiene una predicción mejor [Breiman, 2001].

### 4. Red neuronal multiclasa

Las redes neuronales multiclasa (o de clases múltiples) es una variante de una red neuronal simple con la diferencia de tener el mismo número de nodos de salida y el número de clases [Masih, 2019]. Una red neuronal es un modelo que emula el funcionamiento del sistema nervioso: las unidades básicas, las neuronas se organizan en capas, que generalmente son una capa de entrada; uno o varias capas ocultas y una capa de salida, en la cual puede haber uno o más nodos de salida. Los datos de entrada se presentan en la primera capa y los valores se propagan desde cada neurona hasta la siguiente capa. Cada neurona se conecta con otra con diferente fuerza o ponderación [Crick, 1989]. Esta ponderación puede incrementar o disminuir el estado de activación de las neuronas adyacentes. De igual manera, a la salida de cada neurona puede existir una función umbral, que cambia el valor del resultado o pone un límite que no se debe sobrepasar antes de propagarse a otra neurona. Este tipo de función se conoce como función de activación. Dicho tipo de redes aprende al evaluar registros individuales, creando una predicción para cada registro y haciendo ajustes a las ponderaciones cuando no es correcta la predicción. Este proceso se repite numerosas veces hasta alcanzar algún criterio de término.



# Capítulo 3

## Antecedentes

En este capítulo describimos las condiciones para tener una atmósfera estable, una breve descripción de cómo se produce el ozono troposférico, y los daños que produce. Incluimos una sección sobre los modelos de sistema complejos que nos permiten entender a partir del análisis de series de tiempo si la dinámica es azarosa (ruido blanco), altamente correlacionada (ruido café), o invariante de escala característica de una transición de fase (para lo cual usamos como punto de referencia el modelo de Ising).

### 3.1. Atmósfera estable

Una atmósfera es estable si ante fuerzas hacia arriba o hacia abajo tiende a volver a su posición inicial cuando cesa la fuerza que causa el movimiento [Andrews, 2010; Murry, 2012]. En cambio, el aire inestable tiende a continuar alejándose del nivel inicial. Las condiciones atmosféricas que caracterizan una atmósfera estable se concentran principalmente en un decremento en la magnitud de la velocidad del viento, así como poca humedad relativa y poca variabilidad en la temperatura. Estas condiciones surgen a menudo en las inversiones térmicas [Andrews, 2010; Murry, 2012].

En el caso de estudio de este trabajo se considera que al descender el aire desde la alta presión, aumenta su temperatura según el gradiente adiabático seco, aunado al hecho de que si en la superficie se está transfiriendo una cantidad suficiente de calor de forma que el gradiente en la superficie es mayor que la tasa adiabática, entonces el aire quedará menos caliente y menos denso que el que lo rodea y llegará hasta la superficie. Esta situación suele generar en las zonas tropicales y subtropicales una capa de inversión desde la superficie y hasta los 850hPa aproximadamente.

En meteorología, una inversión térmica, es una desviación del cambio normal de una propiedad atmosférica con la altitud (ver Fig. 3.1). Normalmente, la temperatura del aire disminuye con un aumento en la altitud. Durante una inversión, el aire más caliente se mantiene por encima del aire más frío: se invierte el perfil de temperatura normal con altitud [NOAA, 2017].

Existen varios tipos de inversiones térmicas, entre ellos están las inversiones nocturnas o por radiación y que son las más comunes. Sin embargo, este tipo de inver-

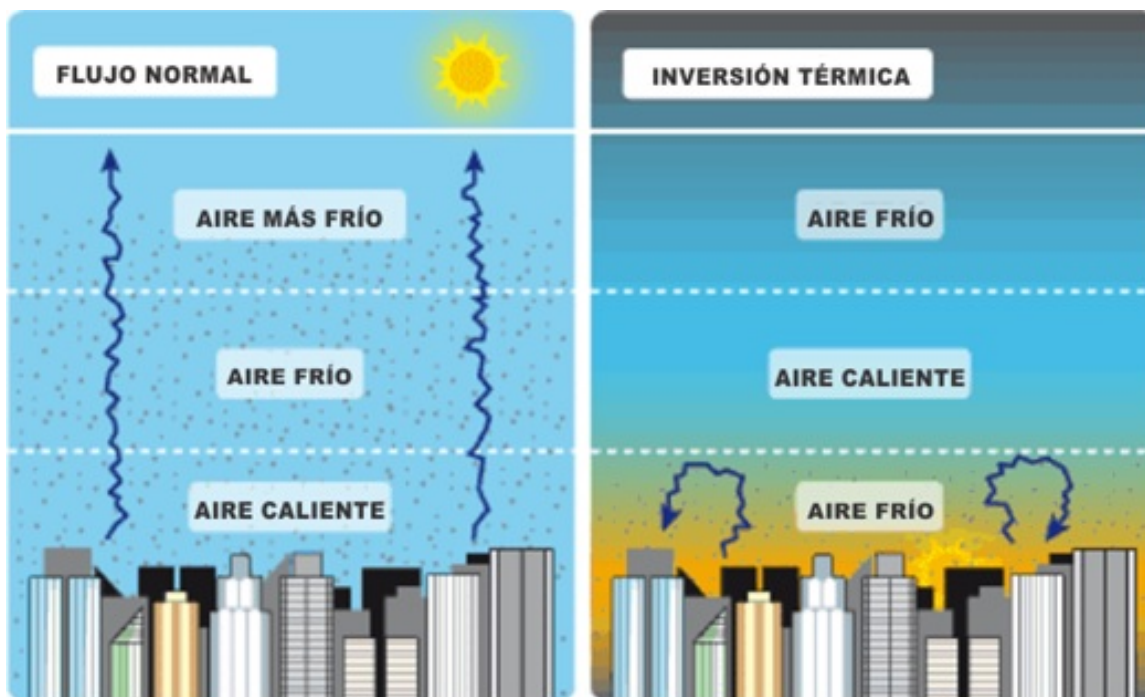


Figura 3.1: Inversión térmica.

siones desaparecen a lo largo del día conforme la temperatura atmosférica aumenta. Otro tipo de inversión térmica es por subsidencia. Un mecanismo para generar dichas inversiones se da cuando una capa desciende en bloque hacia niveles inferiores. Este proceso del aire descendente se le denomina subsidencia.

El aire subsidente se calienta debido a que sufre una compresión adiabática. La parte superior de la capa, que sufre una descendencia o subsidencia más fuerte que la base, se calentará más que esta última. Si la parte superior de la capa subsidente adquiere así una temperatura más elevada que la base, y se forma una inversión de subsidencia. La subsidencia está asociada en muchas ocasiones a zonas de altas presiones (anticiclones). Las inversiones de subsidencia se suelen dar en la troposfera media y baja.

Cuando las inversiones de subsidencia se dan cerca de la superficie terrestre y son persistentes, la magnitud de la velocidad del viento es muy baja. En zonas urbanas e industrializadas se pueden generar situaciones de nieblas y contaminación.

### 3.2. Ozono en la troposfera

El ozono ( $O_3$ ) es un gas que se encuentra en diversas partes de la atmósfera. El de la atmósfera superior, o estratosfera, es un gas esencial que ayuda a proteger a la Tierra de los dañinos rayos ultravioletas del sol. En contraste, el ozono cerca de la superficie, en la troposfera, perjudica tanto a la salud humana como al medio ambiente. El ozono troposférico (también llamado “ozono ambiental” u “ozono de bajo nivel”) se produce cuando los óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ) y los compuestos orgánicos volátiles (COV) de

fuentes como la quema de combustible reaccionan mediante procesos fotoquímicos a la luz del sol.



Las centrales eléctricas, el escape de los vehículos automotores, los vapores de la gasolina y los solventes químicos son las fuentes principales de estas emisiones. El ozono también se forma en niveles bajos proveniente de emisiones naturales de COV, NO<sub>x</sub> y CO (precursores de ozono). Las fuentes naturales de los precursores de ozono incluyen las emisiones de plantas y suelos, los incendios forestales y los rayos durante las tormentas eléctricas. En el hemisferio norte los niveles de ozono suelen ser más elevados por las tardes de los meses en que las temperaturas son altas y la influencia de la luz solar directa es más intensa.

El ozono troposférico, componente básico del smog, se considera un problema porque incluso en muy pequeñas cantidades en el aire tiene efectos nocivos en la salud humana [Anenberg et al., 2009; Brauer et al., 2012; Patz et al., 2005], en particular los sistemas cardiovascular y respiratorio [WHO, 2016; Buteau & Golgberg, 2016; Grigg, 2018]. La exposición al ozono se ha vinculado con la mortalidad prematura y una gama de cuestiones de morbilidad, como admisiones en hospitales y síntomas de asma [Frey & Suki, 2008; Turner et al., 2015; Rivera Palacios & Hernández, 2013]. El ozono troposférico también daña la vegetación, la productividad de los cultivos, las flores, los matorrales y los bosques [de Bauer & Hernández, 2007; Lefohn et al., 2018] e inclusive tiene efectos en el clima local [Ebi & McGregor, 2008].

Vale la pena señalar que otros componentes atmosféricos también pueden tener efectos nocivos para la salud [Liang et al., 2018], por ejemplo, los NO<sub>x</sub> son causa de cancer, enfermedades cardiovasculares y respiratorias [Latza et al., 2009; Reddington et al., 2019], los CO<sub>x</sub> problemas cardíacos [Tirosh & Schnell, 2016] y las partículas suspendidas pueden causar daños respiratorios [Aaron et al., 2016], asma [Falcon-Rodriguez et al., 2017], cancer [Latza et al., 2009], problemas cardiovasculares [Peng, et al., 2009] y del sistema inmune [Liao et al., 2011]. La contaminación atmosférica también afecta los ecosistemas, por ejemplo, el NO<sub>2</sub> promueve la formación de ácido nítrico y lluvias acidas que afectan la vegetación y los cuerpos de agua [Jin-Tai et al., 2013], mientras que las partículas PM<sub>2.5</sub> modifican el clima regional [Rosenfeld et al., 2019].

### 3.3. Sistemas Complejos y su análisis con modelos

Las Ciencias de la Complejidad tienen como meta entender el comportamiento de sistemas que se caracterizan por que están formados por una gran cantidad de componentes que interactúan generalmente de maneras no lineales, con estructuras jerárquicas interconectadas, son auto-organizados, adaptables, y presentan comportamientos emergentes (que surgen de su dinámica colectiva que no se puede predecir a partir de sus componentes) e invariancia de escala (una estructura fractal que puede ser espacial y temporal, por ejemplo, series de tiempo estocásticas que exhiben correlaciones de largo alcance) [Aschwanden et al., 2016; Gershenson & Fernández, 2012; Toledo et al., 2019]. El enfoque holístico de esta disciplina es muy reciente, apenas

surgió en la segunda mitad del siglo XX, con trabajos clave que sentaron las bases de esta tesis [Bak et al., 1987; Jensen, 1998; Kauffman, 1993; Mandelbrot, 1989; Lorenz, 1963; Taleb, 2007].

Una de las propiedades más importantes y que es común en los sistemas complejos es la presencia de umbrales críticos en su dinámica [Scheffer et al., 2009; Toledo et al., 2019] en la cual el sistema cambia abruptamente (en relación con sus propias escalas de tiempo de largo alcance) de un estado a otro. En general, en los sistemas complejos, estos cambios abruptos ocurren cerca puntos de bifurcación. Propiamente en dicha bifurcación, el estado del sistema se vuelve inestable y el sistema va hacia un estado estable alternativo (con frecuencia radicalmente diferente). Los estados estables se relacionan a menudo a un mínimo en el potencial de energía y están separados por una barrera de potencial asociada con estados inestables. El punto en el cual la bifurcación inicia se conoce como punto crítico. Hay varios ejemplos de esto en muchos campos: en medicina en la variabilidad del ritmo cardíaco [Rivera et al., 2018], ataques de asma [Frey & Suki, 2008] o epilépticos [Meisel, 2012]; en las finanzas, en las proximidades de los choques de mercado [Taleb, 2007]; en los sistemas terrestres, pueden ocurrir temblores [Bak & Tang, 1989], cambios abruptos en el clima [Jensen, 1998] o en los ecosistemas [Ramírez et al., 2018].

Recientemente ha habido un creciente interés en comprender cómo se comporta un sistema complejo en la vecindad de cambios catastróficos, en parte para predecir y posiblemente controlar el tiempo y la evolución de tales transiciones [Kleinen et al., 2003; Carpenter & Brock, 2006; Guttal & Jayaprakash, 2008; Dakos et al., 2008; Dakos et al., 2012; Rivera et al., 2018]. Con este fin es útil ver la evolución temporal de una variable representativa del sistema (esto se conoce como una serie de tiempo). Cuando la serie de tiempo se modela como un proceso estocástico, es posible estimar la distribución de probabilidad subyacente que la origina y, en principio, si el sistema se aproxima a un punto crítico, cambiarán los momentos de esta distribución de probabilidad, proporcionando una manera de entender la dinámica del sistema [Kleinen et al., 2003; Carpenter & Brock, 2006; Guttal & Jayaprakash, 2008; Morales et al., 2015; Toledo et al., 2019].

### 3.3.1. Ruidos con espectros de leyes de potencia

Para entender cómo se ven en series de tiempo distintas dinámicas conviene usar modelos numéricos muy controlados. Entre los modelos más utilizados en la literatura están los distintos ruidos que en el análisis espectral siguen leyes de potencia [Boyat & Joshi, 2015; Corona et al. 2013; Gardner, 1978]. Los ruidos que presentamos en esta sección siguen un comportamiento en función de la frecuencia  $f$  dado por:

$$PSD \approx f^\beta . \quad (3.2)$$

El parámetro  $\beta$  usado para referir los diferentes ruidos, es el valor del exponente obtenido al ajustar una recta en la curva de función densidad del espectro de potencias (Power Spectrum Density, PSD) en escala log-log. Una dinámica estocástica se asocia al llamado “ruido blanco” que tiene  $\beta = 0$ , un sistema determinista totalmente tiene

$\beta$	$\mu$	$\sigma$	$sk$	$\kappa$	$\alpha$
0.0	$0.50 \pm 0.03$	$0.130 \pm 0.008$	$0.00 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.05$	$1.02 \pm 0.03$
-0.5	$0.50 \pm 0.03$	$0.131 \pm 0.006$	$0.00 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.04$	$1.02 \pm 0.02$
-1.0	$0.50 \pm 0.04$	$0.139 \pm 0.008$	$0.0 \pm 0.2$	$0.0 \pm 0.2$	$1.3 \pm 0.3$
-1.5	$0.50 \pm 0.07$	$0.19 \pm 0.02$	$0.0 \pm 0.5$	$-0.2 \pm 0.6$	$2 \pm 1$
-2.0	$0.49 \pm 0.08$	$0.24 \pm 0.02$	$0.1 \pm 0.6$	$-0.5 \pm 0.6$	$2.2 \pm 0.8$

Tabla 3.1: Análisis estadístico de los ruidos con espectros de ley de potencia.

$\beta = -\infty$ . Entre esas dinámicas extremas se encuentran el ruido invariante de escala, con  $\beta = -1$  (también llamado “ruido rosa”), el cual caracteriza transiciones de fase [Keshner, 1982] y el “ruido café o browniano” con  $\beta = -2$  que describe la dinámica de una caminata aleatoria determinada por el paso anterior (altamente correlacionada).

La Fig. 3.2 muestra en distintas representaciones diferentes ruidos con espectros de leyes de potencia que representan el paso de una dinámica aleatoria a una browniana, desde  $\beta = 0$  (ruido blanco),  $-0.5$ ,  $-1$  (ruido rosa),  $-1.5$  hasta  $-2$  (ruido café). En la primera fila de la Fig. 3.2 se muestra un ejemplo típico de la serie de tiempo para cada valor de beta. Para ruidos aleatorios, la serie de tiempo oscila drásticamente, representan dinámicas estacionarias mientras que para ruidos brownianos sigue un camino definido con pequeñas fluctuaciones a su alrededor, dinámicas no estacionarias [Halley & Inchausti, 2004]. La serie  $1/f$  marca la transición entre estas dos dinámicas con fluctuaciones notorias alrededor de la tendencia.

En la segunda fila de la Fig. 3.2 se presentan los histogramas de la distribución cuyos momentos estadísticos ( $\mu$ ,  $\sigma$ ,  $sk$ ,  $\kappa$  y el parámetro  $\alpha$  se dan en la Tabla 3.1. En el caso de  $\beta$  cercana a cero las distribuciones se aproximan a una gaussiana, son simétricas ( $sk = 0$ ), mesocúrticas ( $\kappa = 0$ ) con  $\alpha \approx 1$ . En el ruido rosa hay una transición, aunque la distribución es simétrica y mesocúrtica, su valor de  $\alpha$  difiere de uno, lo que indica que se empieza a perder lo gaussiano de la distribución. Conforme  $\beta$  crece, las distribuciones se vuelven más multimodales ya que varias veces se visitan distintos puntos en el recorrido, pierden simetría volviéndose platocúrticas con  $\alpha \approx 2$ .

La tercera fila de la Fig. 3.2 corresponde a los diagramas de Poincaré de cada uno de los ruidos. Los casos de  $\beta$  pequeña están muy poco correlacionados, por lo que en Poincaré vemos una a nube redonda. Para el caso cuando  $\beta = -1$ , el gráfico muestra una elipse alrededor de la línea de identidad. Finalmente, cuando el ruido se vuelve más correlacionado, la elipse se colapsa en una línea definida, como se puede ver en los dos últimos ejemplos.

La penúltima fila de la Fig. 3.2 muestra el PSD para cada caso de ruido. Como se esperaba por la naturaleza pura del ruido blanco, la PSD para  $\beta = 0$  tiene un espectro plano que indica que este tipo de ruido contiene la misma energía en todas las frecuencias. En todos los casos, la PSD sigue una potencia (por construcción) y cada resultado puede ajustarse mediante una línea cuya pendiente es  $f^\beta$ .

En la última fila de la Fig. 3.2, tenemos los Diagramas Scree obtenidos a través del análisis espectral singular (SSA por sus siglas en inglés Singular Spectral Analysis). En este caso, las variancias parciales  $\lambda_k$  asociadas a cada  $k$  - valor singular se grafican de

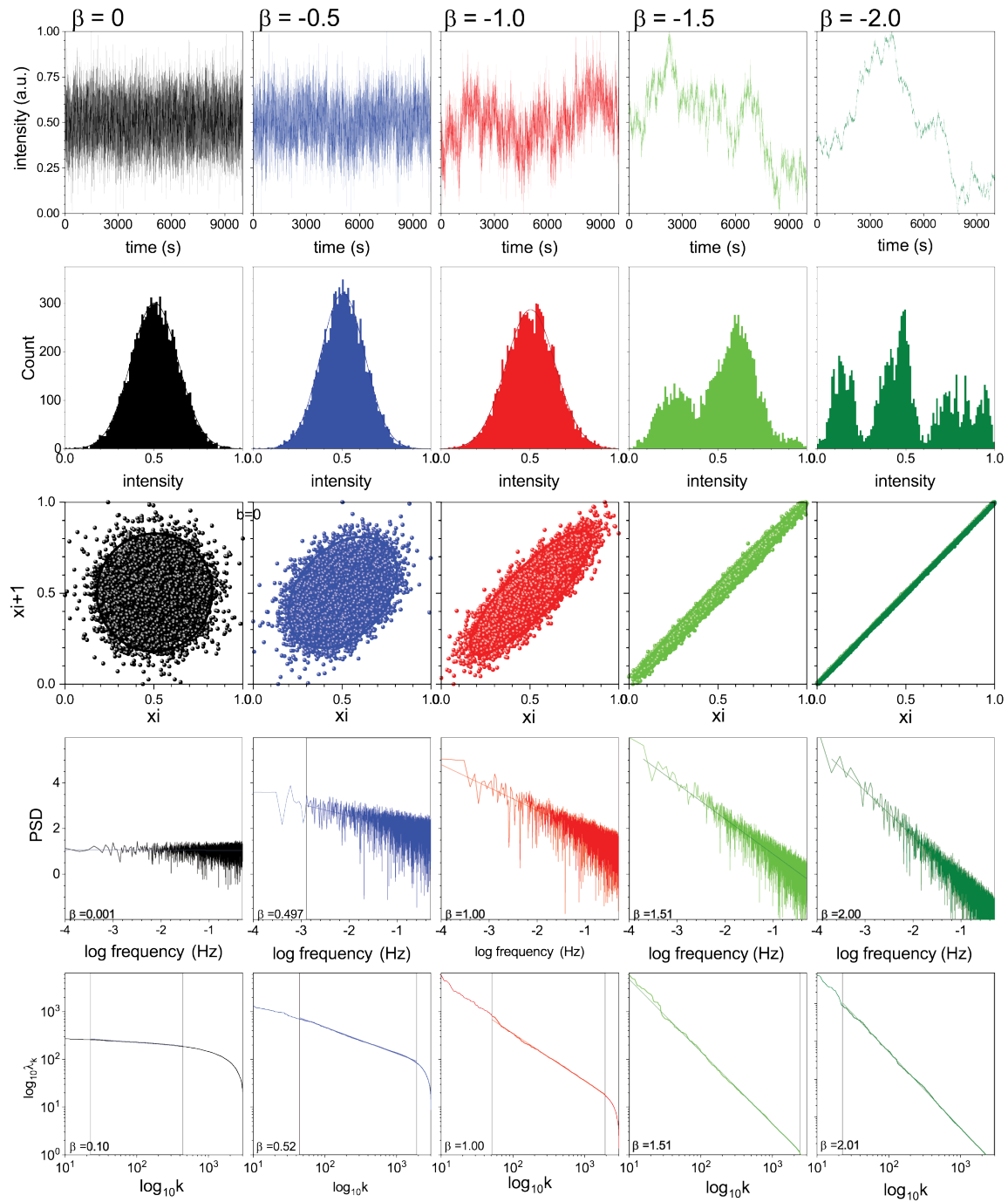


Figura 3.2: **Ruidos con espectros de leyes de potencia.** Las columnas corresponden de izquierda a derecha a ruido blanco con  $\beta = 0$  (negro),  $\beta = -0.5$  (azúl),  $\beta = -1.0$  (rojo),  $\beta = -1.5$  (verde claro) y ruido browniano  $\beta = -2$  (verde oscuro). Los renglones muestran de arriba a abajo las series de tiempo, los histogramas, los diagramas de Poincaré, el PSD y el diagrama scree obtenido por SSA.

manera ordenada y jerárquica. Este tipo de diagrama permite conocer en el análisis de señales, el peso de cada contribución en la señal, tales como tendencias, periodicidades y ruido. Las contribuciones de tendencia y periodicidad no aparecen en este diagrama, sin embargo, vale la pena resaltar el comportamiento en el valor crítico  $\beta = -1$ , que, al igual que los otros métodos descritos muestra claramente una transición de fase.

Como se discutió aquí, al hacer uso de estos análisis, es posible distinguir con esta información cuándo un sistema está o no en un estado correlacionado y cuándo está en un estado invariante de escala o con una dinámica estocástica. Debido a que esta metodología permite determinar parámetros que caracterizan la dinámica a partir de cálculos realizados (momentos estadísticos, el PSD y los diagramas de Poincaré) con los datos y que ya se ha aplicado exitosamente en otros sistemas [Toledo et al., 2019], es la que usaremos en este trabajo. Asimismo, se incluye en el Apéndice 1 un caso satisfactorio: el modelo de Ising, que puede ser estudiado bajo un enfoque de Sistemas Complejos. Es importante mencionar que el enfoque empleado en este trabajo respecto a temas alusivos con las Ciencias Atmosféricas no han sido hallados hasta el momento de la escritura de este texto.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

### 4.1. Definición de contingencia ambiental

Un evento de contingencia ambiental de acuerdo con la definición de las autoridades ambientales de la CDMX y la SEDEMA consiste en el aumento repentino de los valores de algún contaminante atmosférico de manera que éste rebase los umbrales considerados para no tener afectaciones mayores a la salud. Actualmente el umbral permitido para el contaminante criterio ozono es de 155 ppb, valor sugerido por estudios epidemiológicos. Históricamente este umbral ha disminuido de manera un tanto arbitraria: entre 1990 y 2006 el umbral para determinar contingencia era de 256 ppb, posterior a 2006 se redujo a 221 ppb. En 2012 se redujo a 194 ppb y desde 2016 se fijó en 155 ppb [Guerrero, V., 2016]. Este umbral es aún muy nocivo para la salud de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud, que establece el límite en 100 ppb para ozono. Por desgracia este valor se supera un gran número de días al año en la ZMVM. En el esquema mostrado en la Fig.4.1, se decreta contingencia por parte de autoridades cuando las mediciones de ozono o partículas suspendidas supere los valores establecidos en **una** o más de las estaciones dentro del área urbana de la CDMX [Gaceta Oficial - CDMX, 2019].

CONTINGENCIA	ACTIVACIÓN			SUSPENSIÓN		
	ÍNDICE (concentraciones)			ÍNDICE		
	OZONO	PM10	PM2.5	OZONO	PM10	PM2.5
	promedio en una hora	Promedio móvil 24 horas	Promedio móvil 24 horas	≤ 150 puntos con pronóstico meteorológico favorable para el día siguiente.		
FASE I	> 150 puntos (> 154 ppb)	> 150 puntos (>214 µg/m <sup>3</sup> )	> 150 puntos (> 97.4 µg/m <sup>3</sup> )			
FASE II	> 200 puntos (>204 ppb)	> 200 puntos (>354 µg/m <sup>3</sup> )	> 200 puntos (>150.4 µg/m <sup>3</sup> )			
FASE COMBINADA	Ozono > 150 puntos y PM10 o PM2.5 > 140 puntos Ozono > 140 puntos y PM10 o PM2.5 > 150 puntos			≤ 150 puntos y ≤ 140 puntos dependiendo del contaminante, con pronóstico meteorológico favorable para el día siguiente.		

Figura 4.1: Umbrales usados por autoridades para activar y suspender contingencias ambientales [Gaceta Oficial - CDMX, 2019]



El criterio usado por las autoridades ambientales registra pocas contingencias en la CDMX por lo que no se puede tener una estadística suficiente, lo que nos deja pocos días para estudiar éstos eventos extremos. Por el contrario, si se usa el criterio de la Organización Mundial de la Salud, prácticamente todo el año hay contingencias ambientales. Debido a esto, para poder tener una estadística razonable con datos históricos, en este trabajo como definición de contingencia ambiental se consideró particularmente el percentil 90 de las series los máximos diarios de ozono en cada una de las estaciones de medición: MER, SAG, PED, UIZ, TLA. Posteriormente a determinar el percentil 90 en cada locación, se creó un índice 3/5, es decir, si en cada día se tenía un número igual o mayor a tres estaciones que sobrepasaran el umbral 90 se consideraba un día de contingencia. La elección de considerar tres estaciones de entre las cinco es meramente para asegurar la estadística, desafortunadamente la cantidad de estaciones con datos de calidad es baja históricamente hablando. El establecimiento de un nuevo umbral desde luego que es tema de debate, pues si se baja aún más tendríamos repercusiones económicas, subirlo repercusiones en la salud. En general y de tener más datos se propondría la declaración de contingencia ambiental en el momento en que al menos tres estaciones superen su percentil 90. El criterio que aplicamos nos da un número de días extremos que nos permite tener una estadística representativa.

En el Apéndice 2 se muestra un panel de mapas que contienen estaciones de medición en las fechas que el gobierno determinó como contingencias. Es notable que mientras que el umbral 155 pbb apenas si presenta alguna estación con altas concentraciones de  $O_3$ , el percentil 90 tiene mayor sensibilidad. Para el umbral 100 ppb la cantidad de estaciones que detectan valores por encima del umbral es demasiado alto. Al comparar si coinciden las fechas de contingencia decretadas por las dependencias gubernamentales respecto a las fechas que detecta el umbral propuesto en esta tesis (P90), encontramos que hay un 86 % de coincidencia. Para complementar, se calcularon las fechas con el umbral propuesto por la OMS (100 ppb), en el promedio de los máximos diarios de las cinco estaciones de medición, resultando en un 99.94 % de coincidencia. La cantidad de eventos reportado por el gobierno para contingencias ambientales por ozono, en los periodos marzo-abril-mayo, entre 2004 a 2019 es de 36, para el umbral percentil 90, es de 263, mientras que para el umbral de 100 ppb es de 528. Las diferencias en porcentaje en el umbral basado en percentil 90, podemos atribuir las a que varios casos de contingencia a veces se declaraban con una sola estación de medición con valores extremos, además de que los reportes disponibles no tienen continuidad, habiendo años en que no se reportó ninguna contingencia, a pesar de que en los registros si parecen haber ocurrido estos eventos.

## 4.2. Evaluación de medidas ambientales

Anualmente siempre se han tenido días de mala calidad del aire en la CDMX, sin embargo, el año 2016, fue un año marcado por mayor cantidad de contingencias ambientales. En efecto, los eventos del año 2016 coinciden en su mayoría con inversiones térmicas reportadas por la prensa y el Servicio Meteorológico Nacional. Sin embargo,

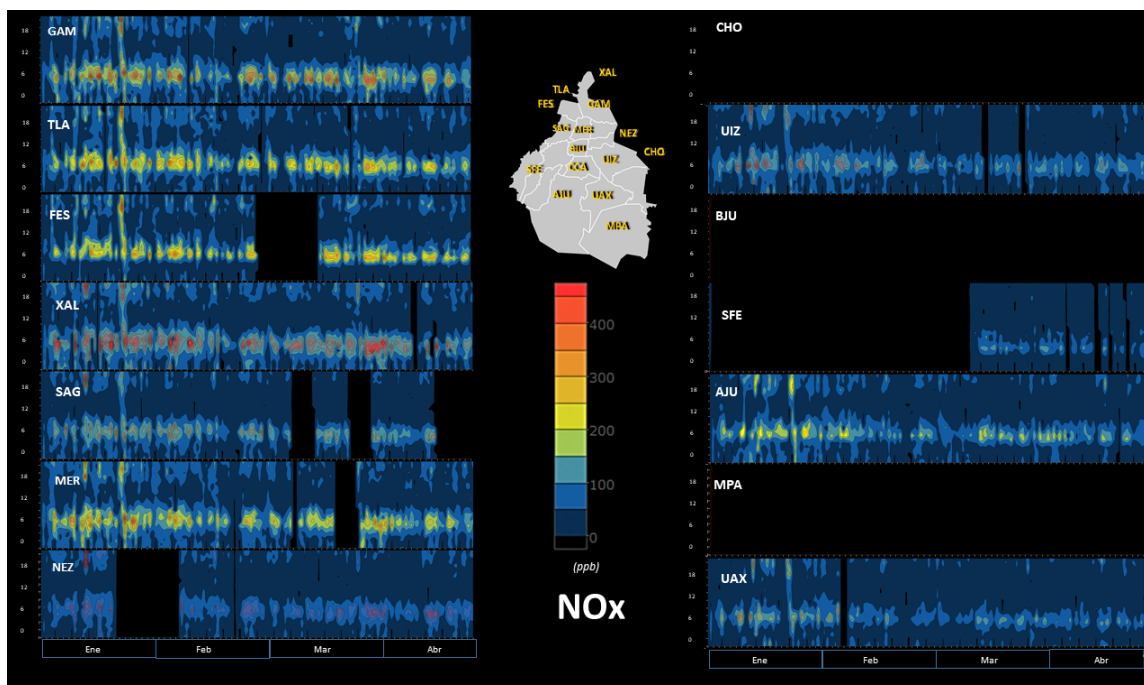


Figura 4.2: NO<sub>x</sub> - Gráficos de 14 estaciones de medición. En el eje horizontal se marcan 144 días, en el eje vertical las 24 horas del día.

se ha creado un debate en cuanto a la validez de las medidas gubernamentales en torno al tema. En las figuras 4.2 y 4.3 se muestran como ejemplo las variables NO<sub>x</sub> y O<sub>3</sub> en función de los primeros 144 días del 2016. En el eje vertical se aprecia la evolución del contaminante a lo largo de las 24 horas del día. Este formato permite visualizar la traza de los contaminantes a lo largo del tiempo.

La acumulación de contaminantes se visualiza en las Figs. 4.2 y 4.3 como cúmulos que en los días de contingencia alcanza un máximo marcado en rojo. Para este estudio se utilizaron datos de 14 estaciones del sistema RAMA-SEDEMA, elegidas de tal manera que cubrieran lo mejor posible la ZMVM. En todos los gráficos coincide la posición temporal de las contingencias, siendo en algunas regiones más intensa que en otras. Asimismo, se analizaron los datos de la estación ubicada en el Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM en Ciudad Universitaria, en donde se aprecian nuevamente las cinco contingencias hasta el mes de mayo, así como una emisión alta de óxidos de nitrógeno y carbono negro, la cual puede ser atribuible a la exhalación del volcán Popocatepetl, la cual coincide en fecha (24 de enero 2016).

Una vez identificadas las contingencias ambientales en las distintas estaciones consideradas, se procedió a estudiar las series de tiempo de temperatura, ozono y humedad relativa, diez días antes y diez días después del evento, a manera de vislumbrar el comportamiento de cada variable.

Es notorio que las medidas gubernamentales como el aplicar el doble hoy no circula tienen un corto efecto, pues la acumulación de contaminantes, si ocurre de forma más o menos uniforme por toda la ciudad, depende en gran medida de las condiciones atmosféricas [Silva-Quiroz et al, 2019].

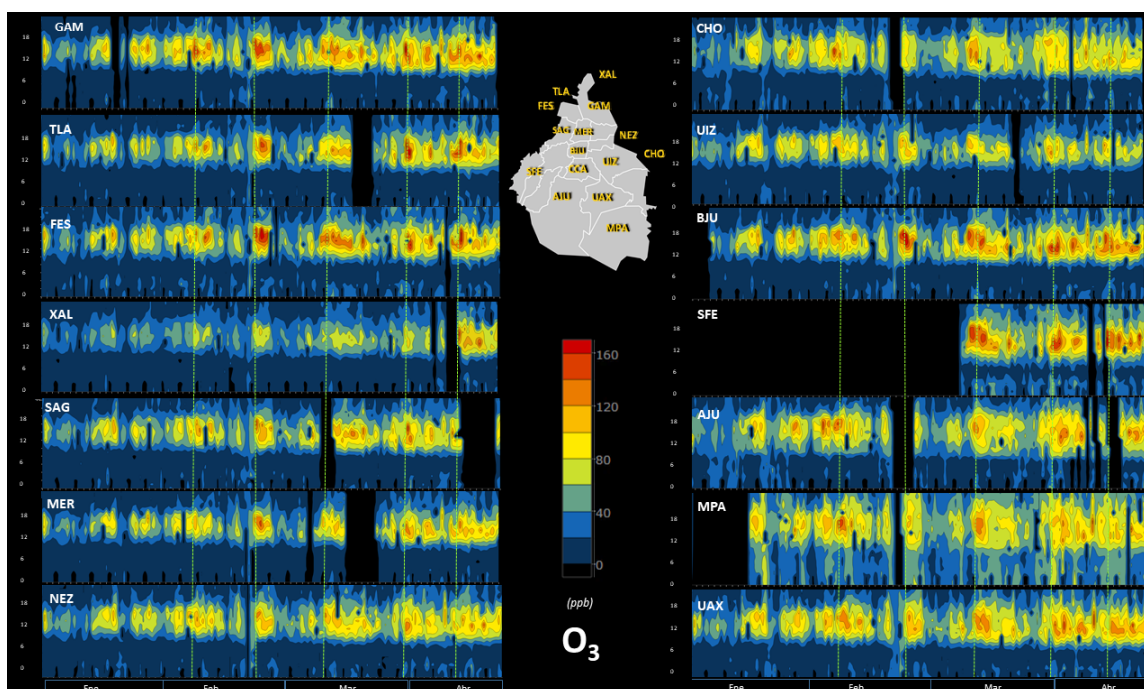


Figura 4.3:  $O_3$  - Gráficos de 14 estaciones de medición. En el eje horizontal se marcan 144 días, en el eje vertical las 24 horas del día.

El promedio de la concentración de ozono troposférico en las cinco estaciones RAMA de la Ciudad de México tomadas cada hora se grafica en la Fig. 4.4. En la gráfica se pueden ver tres regiones distintivas de creciente, decreciente y de tendencia constante. Se realizó el análisis de cambio de estructura en la serie de tiempo para así determinar los puntos de quiebre, o cambios en la tendencia, usando la paquetería *Strucchange* en R, que consiste propiamente determinar los cambios estructurales en modelos de regresión lineales [Zeileis et al., 2001]. También calculamos en Origin para cada región el mejor ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos (máxima  $r$  de Pearson, mínimo  $R^2$ ). El resultado es el mismo:

- Del 17 de enero de 1986 hasta el 14 de septiembre de 1992, encontramos una tendencia creciente con una pendiente de  $(4.1 \pm 0.1)$  ppb / h, lo que lleva a niveles de ozono que superan los sugeridos por la Organización Mundial de la Salud.
- Del 14 de septiembre de 1992 al 25 de junio de 2003, hubo una tendencia a la baja con una pendiente de  $(-1.67 \pm 0.04)$  ppb / h. En esta región, la concentración de ozono todavía estaba por encima de los niveles saludables, durante la mayor parte del año,
- Del 25 de junio de 2003 al 1 de junio de 2019, se encontró una tendencia promedio casi constante, con una pendiente de  $(-0.14 \pm 0.02)$  ppb.

En este trabajo limitamos nuestro análisis a la región de tendencia constante.

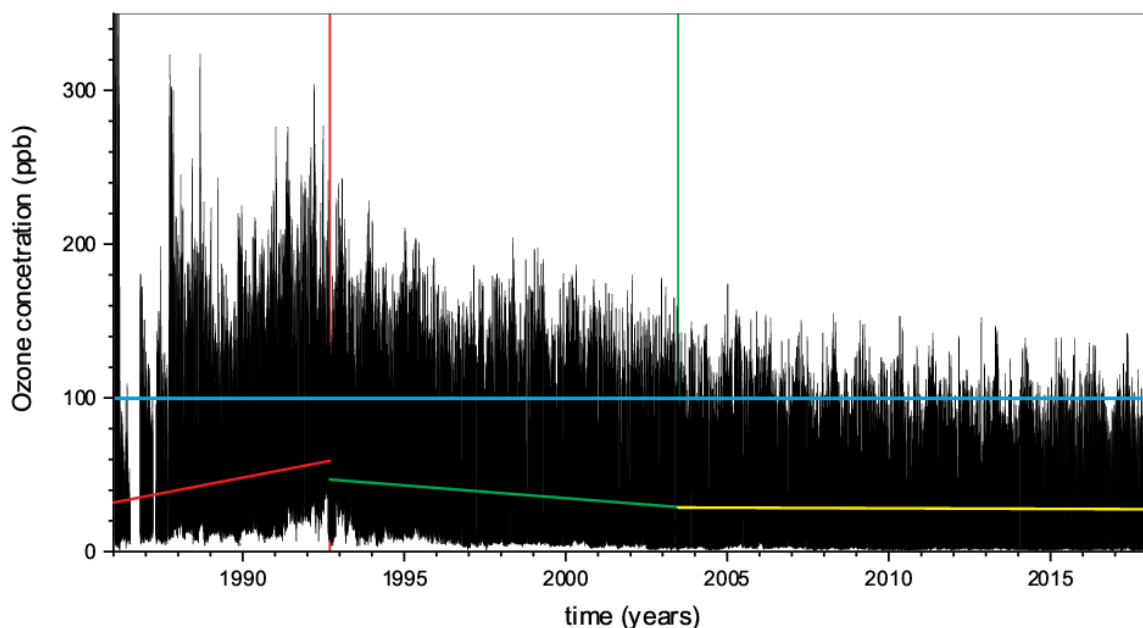


Figura 4.4: Concentración de ozono atmosférico en la ciudad de México desde enero de 1986 hasta junio de 2019. El mejor ajuste lineal por mínimos cuadrados encontró tres tendencias: una creciente (línea roja), una decreciente (línea verde) y a partir de julio de 2003 un comportamiento casi constante (línea amarilla), la línea azul muestra el límite para niveles de ozono que la OMS considera apto para la salud humana.

Antes de mediados de los años 90, la materia particulada (PM) era el contaminante más común debido a la actividad industrial dentro de la ciudad [Soto, 2017]. Además, los niveles de plomo en el medio ambiente alcanzaron niveles muy dañinos, por lo que los aditivos químicos en la gasolina se cambiaron [Profeco, 2004]. Estos nuevos aditivos redujeron el plomo pero produjeron mayores cantidades de NO<sub>x</sub>. En este escenario, los niveles de ozono durante la década de 1990 superaron el nivel sugerido por la Organización Mundial de la Salud [WHO, 2016]. A principios de los años 90, se alcanzó el pico más alto de concentración de ozono y numerosas aves murieron en la ciudad. Afortunadamente, el gobierno de la Ciudad de México implementó medidas drásticas como sacar muchas industrias de la ciudad, cerrar la refinería de petróleo de Azcapotzalco, implementar un cambio en la composición de la gasolina y el diesel, un programa de racionamiento del espacio vial, restricciones a la circulación de vehículos privados, la verificación anual del motor de vehículos, el cambio a la conversión catalítica en motores, etc. [INE, 1998]. Con estas políticas, las concentraciones de ozono comenzaron a disminuir como se observa en la tendencia decreciente de 1992 a 2003 (línea verde en la Fig. 4.4). Sin embargo, a mediados de 2003, la composición atmosférica de la ciudad alcanzó un estado estable con una tendencia constante de concentración de ozono. Incluso cuando NO<sub>x</sub>, uno de los principales precursores del ozono, disminuye en la atmósfera durante los fines de semana, los niveles de ozono tienen un perfil diario similar, independiente del día de la semana (ver Fig. 4.5), confirmando como lo muestran otros autores [Stephens et al., 2008] la observación de

que siempre hay suficientes precursores para producir ozono. Por lo tanto, la composición troposférica en la Ciudad de México está en una condición permanente que puede generar una contingencia ambiental de ozono si se produce un desencadenante meteorológico.

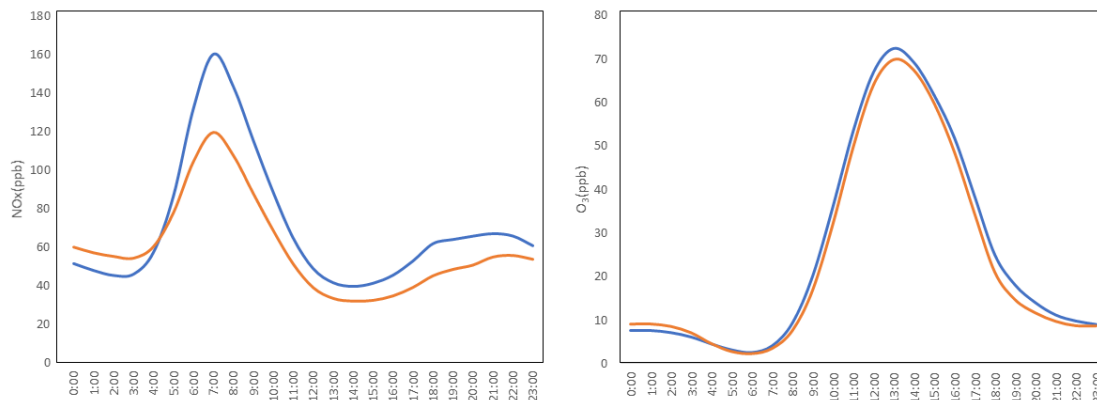


Figura 4.5: Concentraciones promedio de NO<sub>x</sub> (izquierda) y ozono (derecha) como función de la hora para días laborales (lunes a viernes, línea azul) y fines de semana (sábado y domingo, línea naranja). Datos de SEDEMA, Enero de 2018 a Junio 2019.

El ciclo anual de concentraciones medias de ozono en la superficie (ppb) para las cinco estaciones RAMA durante el período 2004-2019 se ilustra en la Fig.4.6. En dicha figura, las observaciones se suavizan utilizando una media móvil de 30 días.

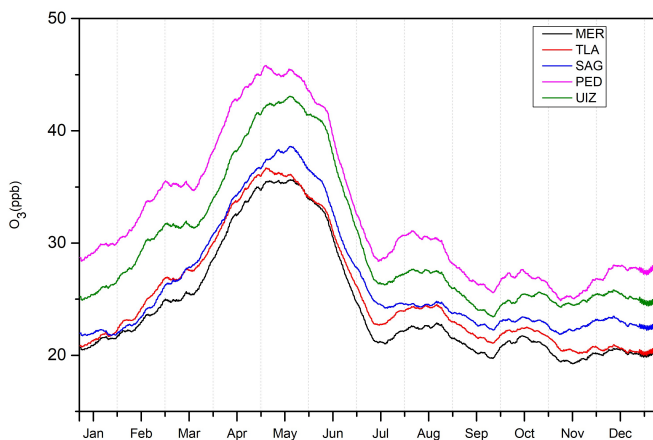


Figura 4.6: Ciclo anual de concentraciones media de ozono en cinco estaciones. Se aprecian valores más altos en el periodo marzo-abril-mayo.

La estación de calor seco (que en México corresponde a la primavera) ocurre durante los meses de marzo-abril-mayo (MAM). MAM, que es la estación más cálida en la Ciudad de México, es la época del año que muestra una tendencia creciente en los niveles de ozono. Esto coincide con lo reportado recientemente en años anteriores. [Retama et al., 2015; Barret & Raga, 2016].

### 4.3. Factores meteorológicos implicados en las contingencias ambientales

Como ejemplo de un evento de contingencia típico en MAM, la Figura 4.7 muestra las variables meteorológicas (temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento en la superficie) y la concentración de ozono antes, durante y después de la contingencia de ozono del 12 de marzo de 2016. Se ve claramente que un día antes de la contingencia, hay vientos disminuidos, baja humedad y alta temperatura con menos fluctuaciones diarias. Esto ocurre en el 91 % de los eventos de contingencia entre 2004 y 2019.

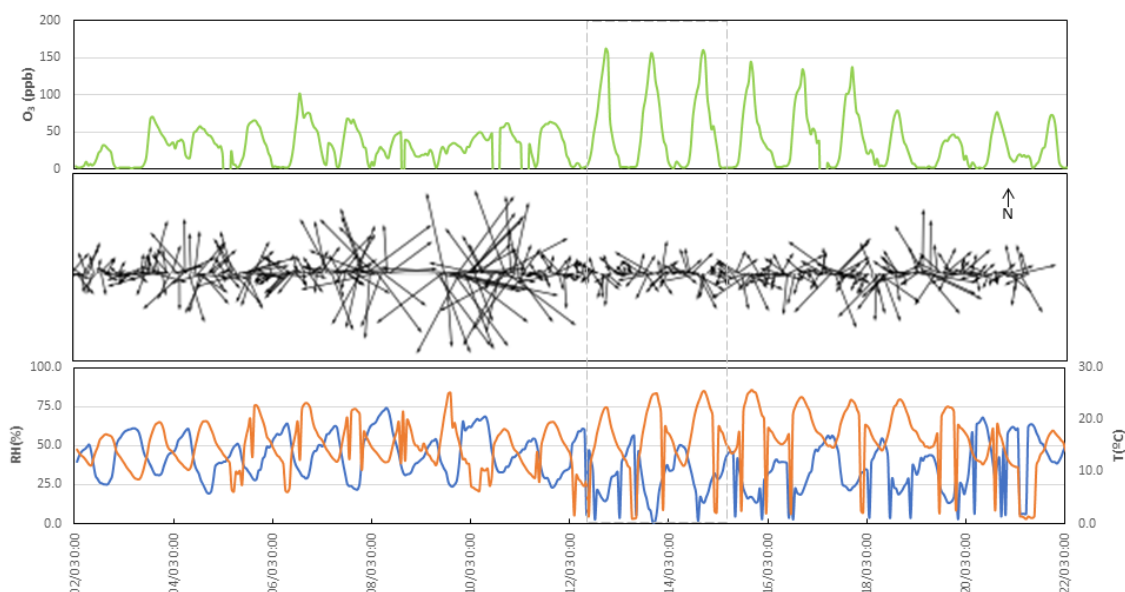


Figura 4.7: Registros temporales antes, durante y después de la contingencia ambiental del 12 de marzo de 2016 (delimitado por las líneas verticales). La concentración de ozono se encuentra en el panel superior, la velocidad y la dirección del viento en el panel central, mientras que el panel inferior corresponde a la temperatura (línea naranja) y la humedad relativa (línea azul).

Para comparar los días de contingencia ambiental respecto a los días normales, los compuestos se trazan con el comportamiento de cada variable que se muestra durante las 24 horas previas a un evento extremo en los paneles de contingencia a la izquierda de la Fig. 4.8 y la Fig. 4.9, y días normales seleccionados aleatoriamente en los paneles de la derecha. Cada línea gris en las parcelas corresponde a un día, mientras que la línea roja es la media de todos los días. Las líneas negras corresponden a una desviación estándar por encima y por debajo de la media.

La tabla 4.1 muestra los valores medios de desviación estándar para cada variable durante los eventos extremos en el período MAM entre 2004 y 2019. Las variables muestran menos variabilidad entre días de contingencia ambiental que en los casos de días de control.

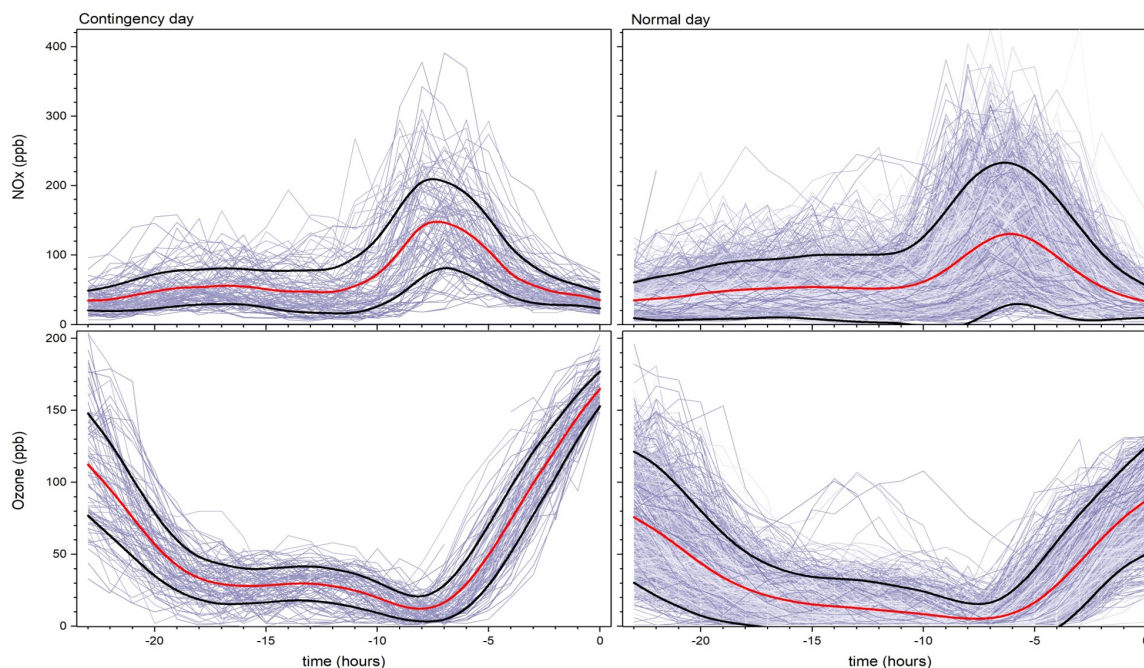


Figura 4.8: Concentraciones de NO<sub>x</sub> (paneles superiores) y O<sub>3</sub> (paneles inferiores) como función del tiempo durante las 24 horas anteriores a todos los días de contingencia ambiental (paneles de la izquierda) y días normales (paneles de la derecha) de MAM desde 2004 hasta 2018. Línea roja es la media de todos los días en cada panel, mientras que las líneas negras corresponden a una desviación estándar por encima y por debajo de la media.

Con respecto a los precursores se observa que la concentración máxima es alrededor de seis horas antes del máximo de ozono. Otro máximo corresponde a las emisiones de la noche anterior. Ambos máximos coinciden con la hora punta. Para el ozono, el tiempo cero indica el tiempo en que es máximo. Como se esperaba, los niveles disminuyen a casi cero en las horas nocturnas, por lo que se puede ver un patrón en forma de valle. Sorprendentemente, incluso cuando los niveles NO<sub>x</sub> no son estadísticamente significativos diferentes entre los días normales y de contingencia (Tabla 4.1), el ozono es más alto como se esperaba (por definición, los días de contingencia están en el 90 % superior de los datos) .

Las variables meteorológicas son estadísticamente significativas diferentes en contingencia en comparación con los días normales (ver Tabla 4.1). Se observa una disminución apreciable en la velocidad del viento en la superficie (WSP) (ver Fig. 4.9). En el caso de la humedad relativa (RH) también hay un perfil decreciente. De lo contrario, la temperatura (T) es significativamente más alta. La temperatura alta indica condiciones favorables para la producción de ozono fotoquímico y los valores más bajos de la rapidez del viento evitan la dispersión horizontal y la mezcla vertical del aire, probablemente relacionada con el estancamiento de las masas de aire [Dawson et al., 2008; Garrido et al., 2018].

De hecho, los índices de estancamiento de aire (ASI) simples que se han empleado ampliamente en la literatura como un buen indicador de episodios de ozono se basan

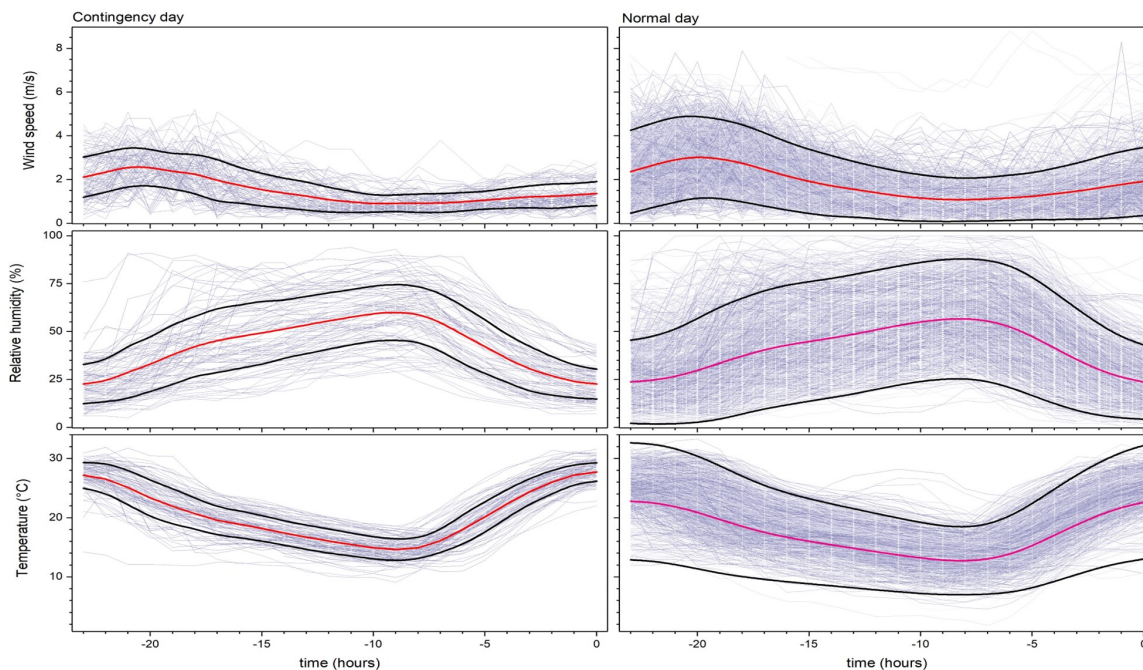


Figura 4.9: Factores meteorológicos en función del tiempo durante las 24 horas previas a todos los días de contingencia ambiental (paneles de la izquierda) y días normales (paneles de la derecha) durante el MAM de 2004 a 2018. De arriba a abajo están la velocidad del viento, la humedad relativa y la temperatura. La línea roja es la media de todos los días en cada panel, mientras que las líneas negras corresponden a una desviación estándar por encima y por debajo de la media.

en tres variables meteorológicas: velocidad del viento en niveles superiores de la troposfera, velocidad del viento en la superficie cercana y precipitación [Garrido et al., 2018]. En nuestro mejor conocimiento, no se ha establecido un índice de estancamiento para la Ciudad de México, sin embargo, aquí observamos velocidades de velocidad del viento más bajas.

### 4.3.1. Patrones Sinópticos

En la sección anterior encontramos que los días de contingencia ambiental se caracterizan por una atmósfera estable, lo que impide la dispersión de contaminantes. Para ver si hay cambios en la presión atmosférica que induzcan dicha estabilidad conviene analizar los patrones sinópticos, que en meteorología significa analizar cómo se comportan los patrones de presión así como la rapidez y dirección del viento en las diferentes capas de la atmósfera a lo largo de los días. Los patrones sinópticos hacen referencia a los patrones de perturbaciones características de la escala sinóptica, que tienen una duración mínima de un día y ocupan alrededor de 1000 km. En meteorología se habla de microescala, escala local o mesoescala, escala sinóptica y escala global o planetaria.

En la presente tesis se analizaron los patrones de presión mediante la altura geopotencial a 500hPa (aproximadamente 5.5 km de altura desde el nivel del mar). La



Tabla 4.1: Valores medios de la composición atmosférica y variables meteorológicas durante la contingencia ambiental y días normales.  
 (\* Indica diferencia estadísticamente significativa.)

Variable	Contingencias ambientales	Días normales
NO <sub>x</sub> (ppb)	92 ± 40	89 ± 49
O <sub>3</sub> (ppb)	81 ± 12*	45 ± 19
WSP (m/s)	1.76 ± 0.09*	3.1 ± 2
WSP <sub>500hPa</sub> (m/s)	5.5 ± 2.3	6.4 ± 4.6
RH (%)	38 ± 12	48 ± 7*
T (°C)	25 ± 2*	17 ± 9

altura geopotencial es aquella en la que la presión se mantiene constante y el estudio de su variación permite saber como se comporta la presión.

La figura 4.10 representa las diferencias estacionales (MAM) de la altura geopotencial a 500 hPa (Z500) entre el percentil de ozono 90 (P90) días y los días restantes. La evolución de las anomalías se investiga mediante el trazado de ensambles durante 2 días antes y 2 días después de los eventos extremos. La mayoría de los eventos extremos de ozono ocurren bajo anomalías positivas de Z500 que representan circulaciones anticiclónicas de movimiento lento centradas en la Ciudad de México que producen hundimiento en la región, inhiben la convección y favorecen el estancamiento del aire.

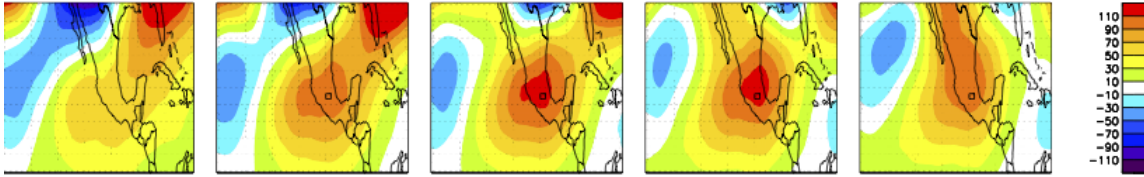


Figura 4.10: Anomalías de altura geopotencial a 500 hPa (m) para los eventos extremos de ozono (MAM, 2005-2016, panel central), 2 días antes y 2 días después de estos eventos.

La figura 4.11 muestra la evolución temporal del rompimiento de onda en las diferencias de temperatura potencial en la tropopausa entre los días de ozono con P90 y los días restantes. La ruptura de las onda en América del Norte subtropical es anticiclónica (a la izquierda); es decir, el aire frío se mueve hacia el ecuador y hacia el este (valores negativos en azul) hacia el oeste del aire cálido que se mueve hacia el polo y hacia el oeste (valores positivos en rojo).

El bloqueo atmosférico se ha asociado con la temperatura extrema de la superficie, incluidas las ondas de calor, y con la calidad del aire de la superficie [Ordoñez et al., 2017]. Varios estudios muestran que el bloqueo tradicional en latitudes medias es el resultado de la persistente ruptura de las ondas de Rossby a gran escala ([Polvani & Kushner, 2002], [Berrisford et al., 2007], [O’Kane et al., 2013]). Las ondas de Rossby son oscilaciones que se producen en los fluidos geofísicos (océano y atmósfera) y que tienen su origen en el principio de conservación de la vorticidad potencial.

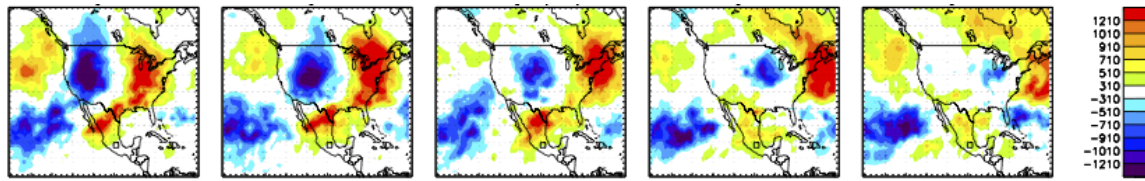


Figura 4.11: Anomalías de temperatura potencial en la tropopausa (-2 PVU de superficie) para eventos extremos de ozono (panel centra), 2 días antes y 2 días después.

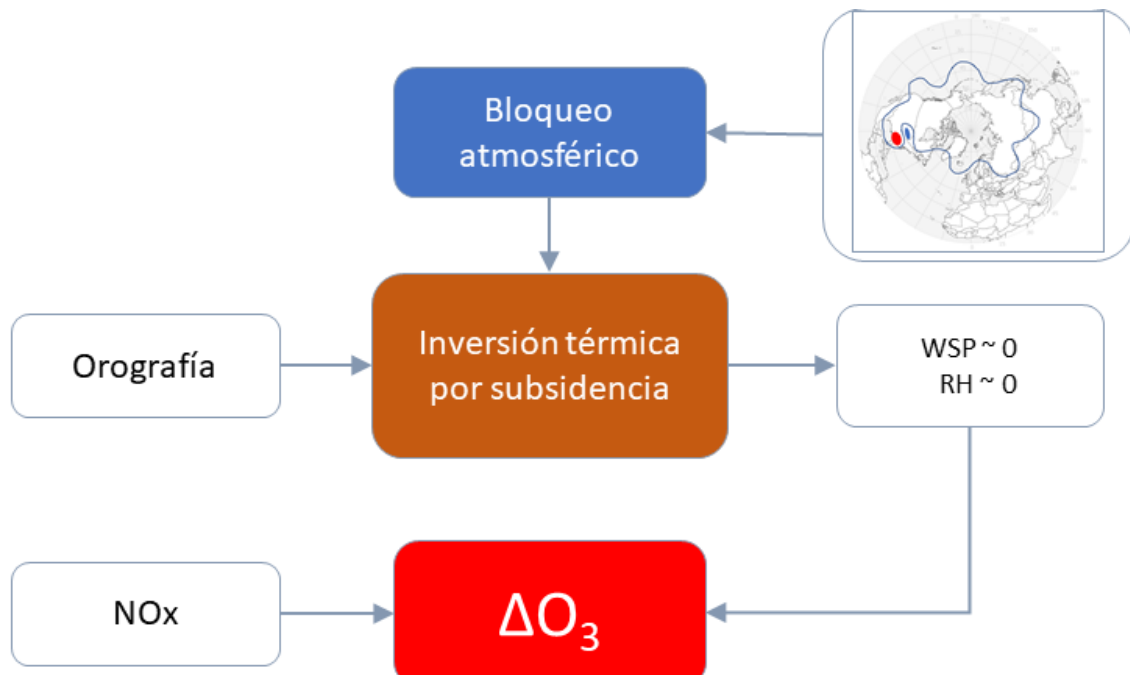


Figura 4.12: Dinámica atmosférica implicada en las contingencias ambientales.

Adicional a los resultados anteriores se hizo una exploración de los datos en bruto. En la Figura 4.13 se aprecian diagramas de dispersión entre las diferentes variables bajo estudio en un periodo anual. En este panel se observan en la diagonal los histogramas correspondientes a cada variable, el  $O_3$  por ejemplo tiene mayor conteo de valores bajos al igual que el  $NO_x$ ; la rapidez de viento (WSP) tiene mayor conteo alrededor de 2.5, la temperatura (T) mayores conteos en torno a la media de  $18^\circ$  a  $20^\circ$ . Fuera de la diagonal se aprecian los diagramas de dispersión entre las respectivas variables. Resaltan algunas relaciones como el hecho ya conocido de la relación entre temperatura y niveles de  $O_3$ , ambas variables tienen su máximo al mismo tiempo. Es apreciable igualmente que a menor rapidez del viento, hay mayor concentraciones del contaminante, como era de esperarse. Es importante notar que el  $O_3$  está correlacionado con la temperatura, anticorrelacionado con la humedad relativa y cuando el viento es grande prácticamente no hay  $O_3$ . En el caso del  $NO_x$  parece notarse una anticorrelación con el viento, parece ser cuadrático con la temperatura, y tiene una leve anticorrelación con el  $O_3$ . En cuanto al comportamiento de las variables respecto al mes y a la hora del día se aprecian comportamientos ya conocidos: mayores

concentraciones en periodos secos, y en tiempos correspondientes a horario pico.

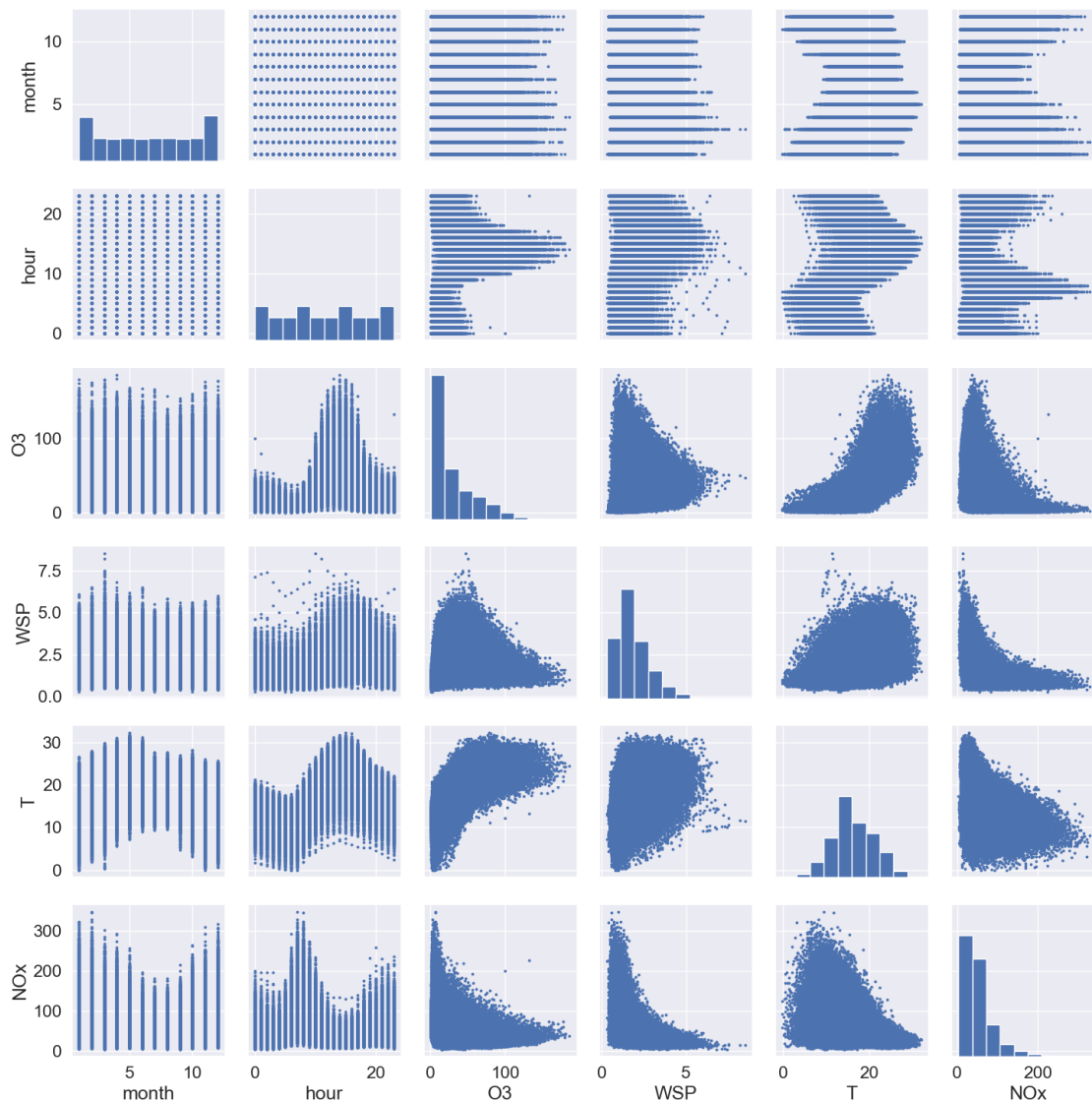


Figura 4.13: Diagramas de dispersión entre variables. En la diagonal se encuentran los histogramas. Se han usado promedios horarios de las cinco estaciones bajo estudio.

Asimismo, se calcularon las matrices de correlación incluyendo del promedio de las variables, desfasándolas desde una hora antes hasta seis horas antes (lag -1 a lag -6) que se muestran en la Fig. 4.14. En estas matrices de correlación es notable que lag-6 presenta correlaciones con variables como los NO<sub>x</sub>. De manera complementaria, y solo a manera de visualización, se añadieron gases como *CO*, *SO<sub>2</sub>* y *NO<sub>2</sub>*, así como material particulado en granularidad de 2.5 y 10 micras. Todas las variables corresponde a las mismas cinco estaciones de medición.

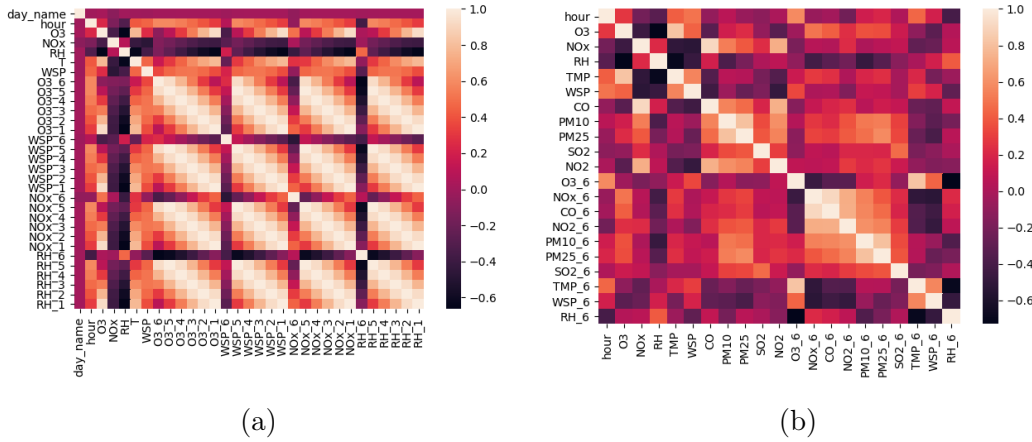


Figura 4.14: Matrices de correlación incluyendo lag-1 a lag-6 (a) e incluyendo únicamente lag-6 (b). Las matrices contienen las variables, hora, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, RH, Temperatura, WSP, CO, PM10, PM2.5, SO<sub>2</sub>

## 4.4. Días de contingencia ambiental y de control

En esta sección se presentan los resultados del análisis para todos los días de contingencia del período MAM de 2004 a 2019. Algunas de las variables bajo estudio muestran diferencias estadísticamente significativas entre días de contingencia y días normales (valores de  $p < 0.05$ ). Se estudiaron intervalos de 128 horas centrados en la hora de valor máximo de O<sub>3</sub> para el caso de contingencia y centrados a las 14 horas para los casos control.

El comportamiento de los gases que se monitorean continuamente en las estaciones meteorológicas se presentan en las Figuras 4.15 - 4.16, donde se muestra en puntos el promedio horario para todos los días de contingencia del período 2004-2019 y la zona sombreada es la desviación estándar de los mismos. De arriba a abajo están en la primera fila las series de tiempo originales; segunda fila, PSD; tercera fila la función de autocorrelación y última fila el diagrama de Poincaré. En días de contingencia no solamente se observa un pico claro en el contenido de O<sub>3</sub> (Figura 4.15), sino también la pendiente del PSD es mayor en contingencia, cambia de más cerca de la escala invariante ( $f^{-1.3}$  para días normales) a una distribución más correlacionada ( $f^{-1.8}$  por contingencia); El diagrama de Poincaré presenta una mayor dispersión durante la contingencia que en días de control. La autocorrelación de O<sub>3</sub> para retrasos prolongados muestra una pérdida de la periodicidad de 24 horas. No hay diferencia significativa en contingencias y días normales para NO<sub>x</sub> (Figura 4.16). Los promedios  $\pm$  desviaciones estándar para los parámetros estadísticos de estos gases se presentan en la tabla 4.2, para el análisis espectral en la tabla 4.3 y para Poincaré en la tabla 4.4. En estas tablas se muestra que durante los días de contingencia, el ozono se vuelve más correlacionado (mayor pendiente de PSD), con mayor varianza y con mayores dispersiones en el gráfico de Poincaré (incluso cuando la excentricidad se conserva en 0.98). El pico que indica el ciclo circadiano de 24 horas no cambia para O<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub> (es casi dos veces más intenso en O<sub>3</sub> que en NO<sub>x</sub>).

Tabla 4.2: Parámetros estadísticos de la composición atmosférica de la CDMX durante días de contingencia ambiental así como en días de control.

	Contaminante	CV	$\sigma$	sk	k	$\alpha$
Contingencia	O <sub>3</sub>	1.0 ± 0.1	21 ± 1*	1.3 ± 0.2	1.0 ± 0.6*	2.0 ± 0.5*
	NOx	0.62 ± 0.08	11 ± 2	1.6 ± 0.4	3 ± 2	3 ± 2
	CO	0.52 ± 0.04	10 ± 1*	1.5 ± 0.2	2.7 ± 0.9	3.2 ± 0.8*
	PM <sub>10</sub>	0.47 ± 0.04*	8 ± 1	1.1 ± 0.3	1 ± 1	2 ± 1
	PM <sub>2.5</sub>	0.43 ± 0.05	9.6 ± 0.6	0.9 ± 0.3	1 ± 1	2 ± 1
Control	O <sub>3</sub>	0.9 ± 0.1	17 ± 3	1.1 ± 0.2	0.09 ± 0.6	1.5 ± 0.3
	NOx	0.58 ± 0.06	9 ± 1	1.6 ± 0.5	3 ± 3	4 ± 2
	CO	0.52 ± 0.07	8.1 ± 0.7	1.5 ± 0.4	3 ± 2	4 ± 2
	PM <sub>10</sub>	0.57 ± 0.08	9 ± 4	1.3 ± 0.6	3 ± 3	3 ± 3
	PM <sub>2.5</sub>	0.4 ± 0.1	8 ± 2	0.9 ± 0.5	0.8 ± 1	1.4 ± 0.9

Tabla 4.3: Parámetros del análisis espectral para la composición atmosférica de la CDMX durante días de contingencia ambiental así como en días de control.

	Contaminante	Pendiente PSD	$\beta_{24h}$	$\beta_{12h}$
Contingencia	O <sub>3</sub>	1.8 ± 0.4*	-0.26 ± 0.03	-0.141 ± 0.006
	NOx	1.1 ± 0.2	- 0.12 ± 0.02	- 0.16 ± 0.01
	CO	1.1 ± 0.2	-0.12 ± 0.02	-0.153 ± 0.009
	PM <sub>10</sub>	0.9 ± 0.3	- 0.10 ± 0.02*	-0.11 ± 0.03*
	PM <sub>2.5</sub>	1.2 ± 0.1*	-0.16 ± 0.02*	-0.09 ± 0.03
Control	O <sub>3</sub>	1.4 ± 0.2	-0.24 ± 0.02	-0.132 ± 0.008
	NOx	1.1 ± 0.1	-0.12 ± 0.03	-0.14 ± 0.02
	CO	1.0 ± 0.2	-0.12 ± 0.03	-0.15 ± 0.02
	PM <sub>10</sub>	0.9 ± 0.3	-0.13 ± 0.03	-0.09 ± 0.02
	PM <sub>2.5</sub>	0.9 ± 0.1	-0.14 ± 0.03	-0.09 ± 0.02

Tabla 4.4: Parámetros de Poincaré para la composición atmosférica de la CDMX durante días de contingencia ambiental así como en días de control.

	Contaminante	Poincaré SD <sub>1</sub>	Poincaré SD <sub>2</sub>
Contingencia	O <sub>3</sub>	5.8 ± 0.7*	29 ± 2*
	NOx	4.7 ± 0.7	15 ± 2
	CO	4.1 ± 0.8	13 ± 2
	PM <sub>10</sub>	3.9 ± 0.8	10 ± 1
	PM <sub>2.5</sub>	3.1 ± 0.4	13.3 ± 0.9
Control	O <sub>3</sub>	4.6 ± 0.6	23 ± 4
	NOx	3.7 ± 0.8	12 ± 2
	CO	3.2 ± 0.5	11 ± 0.9
	PM <sub>10</sub>	4 ± 1	11 ± 5
	PM <sub>2.5</sub>	3 ± 1	11 ± 2

Tabla 4.5: Parámetros estadísticos de los factores meteorológicos en la CDMX durante días de contingencia ambiental así como en días de control.

	Factor	CV	$\sigma$	sk	k	$\alpha$
Contingencia	T	$0.26 \pm 0.02$	$16 \pm 2$	$0.4 \pm 0.3$	$-1.0 \pm 0.4$	$1.1 \pm 0.2$
	RH	$0.28 \pm 0.05$	$15 \pm 1$	$0.0 \pm 0.4$	$-0.8 \pm 0.4$	$1.0 \pm 0.2$
	WSP	$0.53 \pm 0.3$	$14 \pm 2$	$1.2 \pm 0.2$	$0.2 \pm 0.7$	$0.9 \pm 0.09$
Control	T	$0.27 \pm 0.06$	$15 \pm 3$	$0.4 \pm 0.2$	$-1.0 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.1$
	RH	$0.28 \pm 0.04$	$15 \pm 2$	$-0.1 \pm 0.2$	$-1.0 \pm 0.2$	$1.1 \pm 0.2$
	WSP	$0.52 \pm 0.06$	$16 \pm 4$	$1.0 \pm 0.2$	$0.2 \pm 0.7$	$1.2 \pm 0.4$

El caso de partículas suspendidas se muestra para  $PM_{10}$  en la Figura 4.17 y para  $PM_{2.5}$  en la Figura 4.18. El promedio horario para todos los días de contingencia del período 2004-2019 se presenta como puntos y la zona sombreada es la desviación estándar considerando intervalos de 128 horas centrados en la hora de valor máximo de  $O_3$  para el caso de contingencia y centrados a las 14 horas para los casos control. De arriba a abajo están en la primera fila las series de tiempo originales; segunda fila, PSD; tercera fila la función de autocorrelación y última fila el diagrama de Poincaré. Las partículas  $PM_{10}$  muestra diferencias significativas entre la contingencia y los días de control (Figura 4.17): la correlación es mayor en las contingencias y el pico en la PSD y la autocorrelación que muestra que el ciclo de 24 horas disminuye. Sin embargo, no hay diferencias significativas entre los días de contingencia y los normales para las partículas más pequeñas  $PM_{2.5}$  (Figura 4.18).

Los promedios  $\pm$  desviaciones estándar para los parámetros estadísticos de las partículas suspendidas  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$  así como  $O_3$ ,  $NO_x$  y  $CO$  se presentan en la tabla 4.2, para el análisis espectral en la tabla 4.3 y para Poincaré en la tabla 4.4.

$PM_{10}$  aumenta significativamente su coeficiente de variación entre la contingencia y los días normales, incluso cuando el resto de los parámetros estadísticos ( $\sigma$ ,  $sk$ ,  $\kappa$ ,  $\alpha$ ), la pendiente de la PSD y la gráfica de Poincaré no cambian (es decir, las correlaciones se mantienen).

Para los parámetros meteorológicos se aprecia en la Figura 4.19, la rapidez del viento, la temperatura en la Figura 4.20 y la humedad relativa en la Figura 4.21. Nuevamente, el promedio horario para todos los días de contingencia del período 2004-2019 se presenta como puntos y la zona sombreada es la desviación estándar considerando intervalos de 128 horas centrados en la hora de valor máximo de  $O_3$  para el caso de contingencia y centrados a las 14 horas para los casos control. De arriba a abajo están en la primera fila las series de tiempo originales; segunda fila, PSD; tercera fila la función de autocorrelación y última fila el diagrama de Poincaré. Los promedios  $\pm$  desviaciones estándar para los parámetros estadísticos de los parámetros meteorológicos se presentan en la tabla 4.5, para el análisis espectral en la tabla 4.6 y para Poincaré en la tabla 4.7.

Tabla 4.6: Parámetros del análisis espectral para los factores meteorológicos en la CDMX durante días de contingencia ambiental así como en días de control.

	Factor	Pendiente PSD	$\beta_{24h}$	$\beta_{12h}$
Contingencia	T	$-1.4 \pm 0.2^*$	$-0.36 \pm 0.05$	$-0.10 \pm 0.02$
	RH	$-1.3 \pm 0.3^*$	$-0.29 \pm 0.02$	$-0.08 \pm 0.02$
	WSP	$-0.9 \pm 0.2$	$-0.19 \pm 0.05$	$-0.08 \pm 0.01$
Control	T	$-0.96 \pm 0.09$	$-0.30 \pm 0.04$	$-0.102 \pm 0.006$
	RH	$-1.1 \pm 0.2$	$-0.30 \pm 0.05$	$-0.09 \pm 0.01$
	WSP	$-1.0 \pm 0.2$	$-0.19 \pm 0.03$	$-0.072 \pm 0.008$

Tabla 4.7: Parámetros de Poincaré para los factores meteorológicos en la CDMX durante días de contingencia ambiental así como en días de control.

	Contaminante	Poincaré $SD_1$	Poincaré $SD_2$
Contingencia	T	$3.4 \pm 0.3$	$22 \pm 4$
	RH	$3 \pm 1$	$21 \pm 1$
	WSP	$4.1 \pm 0.8$	$18 \pm 3$
Control	T	$3.4 \pm 0.3$	$22 \pm 4$
	RH	$3 \pm 1$	$18 \pm 8$
	WSP	$6.1 \pm 0.4$	$22 \pm 6$

#### 4.4.1. Machine Learning: un enfoque alternativo

En el desarrollo de este trabajo de manera paralela se ha intentado implementar algoritmos de inteligencia artificial con el fin de clasificar días de buena calidad del aire y días de mala calidad.

Se realizaron pruebas con cuatro algoritmos basados en aprendizaje automático (Machine Learning): Red Neuronal multiclase (Multiclass Neural Network), Regresión Logística (Logistic Regression), árbol de decisiones (Decision Tree) y Bosque aleatorio (Random Forest). Esto con el fin de obtener una clasificación de casos de contingencia y comparar con la metodología que se ha expuesto principalmente en esta tesis. Para tal caso se dividieron los datos en una proporción 80/20 y así ejecutar el training y testing adecuado. Además fue necesario crear categorías, que a modo de prueba se consideraron las siguientes: Buena calidad del aire para el intervalo de 0 a 49 ppb de  $O_3$ ; Moderada para el intervalo 50 a 99 ppb; Mala de 100 a 154 ppb y Muy mala para valores por encima de 155 ppb.

Para evaluar éstos algoritmos se tomaron en cuenta dos métricas para medir si el algoritmo funciona apropiadamente o no. La primera métrica es la eficiencia (accuracy) y consiste en el porcentaje total de elementos clasificados correctamente. Matemáticamente se define como el cociente  $\frac{TP+TN}{TP+FP+FN+TN}$ , donde  $T$ ,  $F$ ,  $P$ ,  $N$  son verdadero, falso, positivo y negativo por sus nombres en inglés.

Al aplicar cada algoritmo se obtuvieron las siguientes eficiencias:

- Multiclass neural network score: 0.963
- Logistic regression score: 0.954

- Random forest score: 0.966
- Decision tree score: 0.950

A primera vista podrían parecer valores bastante prometedores, sin embargo, al generar las matrices de confusión respectivas (Ver Figura 4.22) se observa que hay un alto nivel en verdaderos positivos, lo que se interpretaría como el hecho de que los algoritmos son buenos para clasificar. Sin embargo al ver la categoría en la que está situado, es evidente que se refiere a aquellos eventos los cuales se presentan con mayor frecuencia, es decir, los días de buena calidad del aire.

En este sentido, una matriz de confusión es un arreglo que nos permite visualizar el peso de los positivos verdaderos, los verdaderos negativos, los falsos positivos y los falsos negativos.

El realizar este ejercicio nos permitió reforzar la conclusión de la importancia de suficiencia de datos, tanto históricos como en tiempo real. Típicamente en los algoritmos de aprendizaje automático se suele tener la misma proporción de casos en el subconjunto de datos de entrenamiento, de ahí que el tener pocos eventos de contingencia para entrenar estos modelos hace que en efecto no logre detectarlos. En la literatura alusiva a ciencia de datos se sugiere al menos tener muestras de 1000 casos en adelante para tener mejores entrenamientos [Baum, 1988].

Una alternativa para tener mayor cantidad de casos a analizar puede ser el quitar las tendencias, transformando los datos en anomalías estandarizadas como se ha reportado en la literatura [Barret & Raga, 2016].

Este hecho nos remite nuevamente al estudio de la dinámica de las variables implicadas como se ha planetado anteriormente.



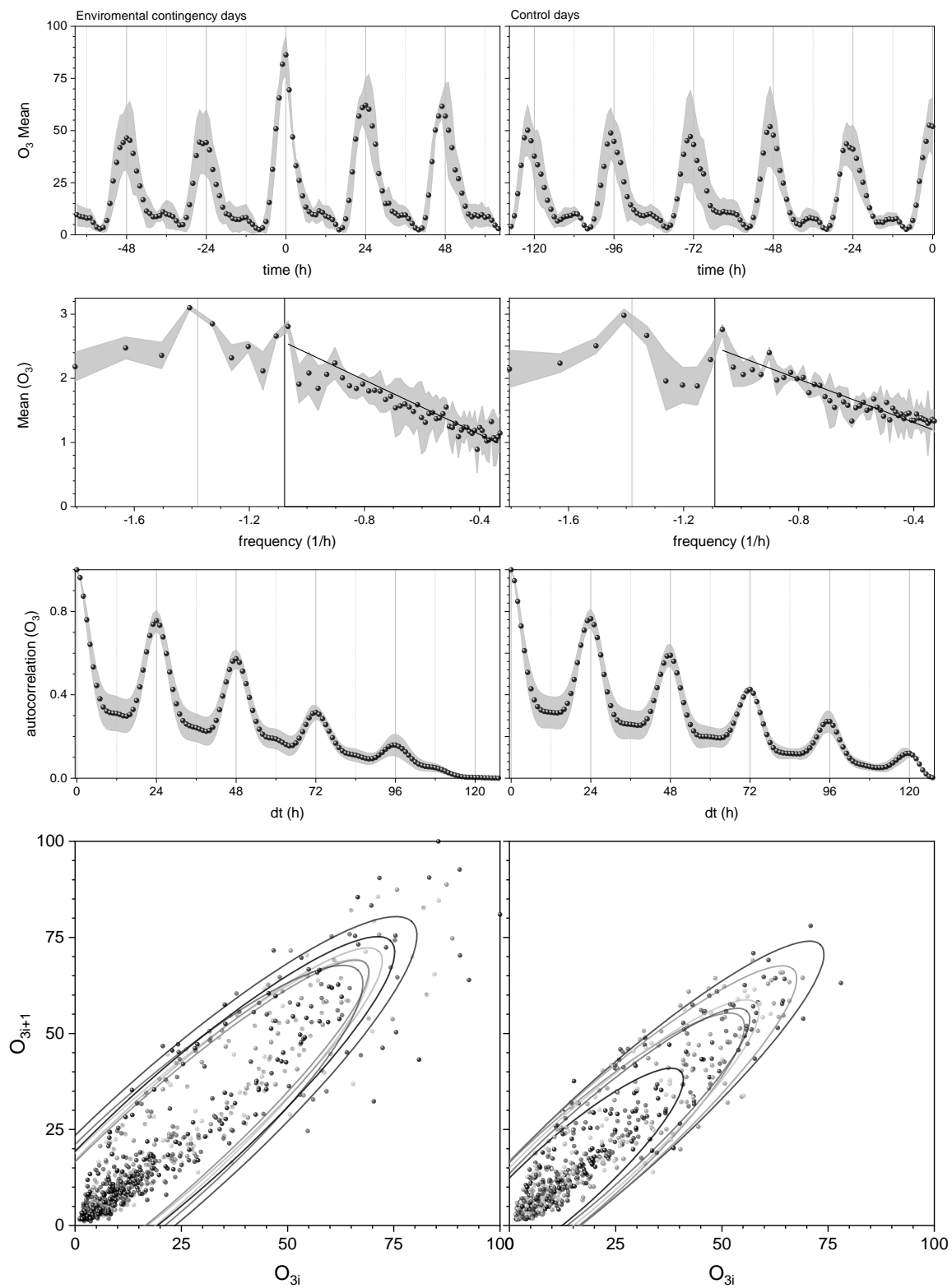


Figura 4.15: Serie de tiempo, PSD, función de autocorrelación y diagrama de Poincaré para  $O_3$  en días de contingencia y días de control.

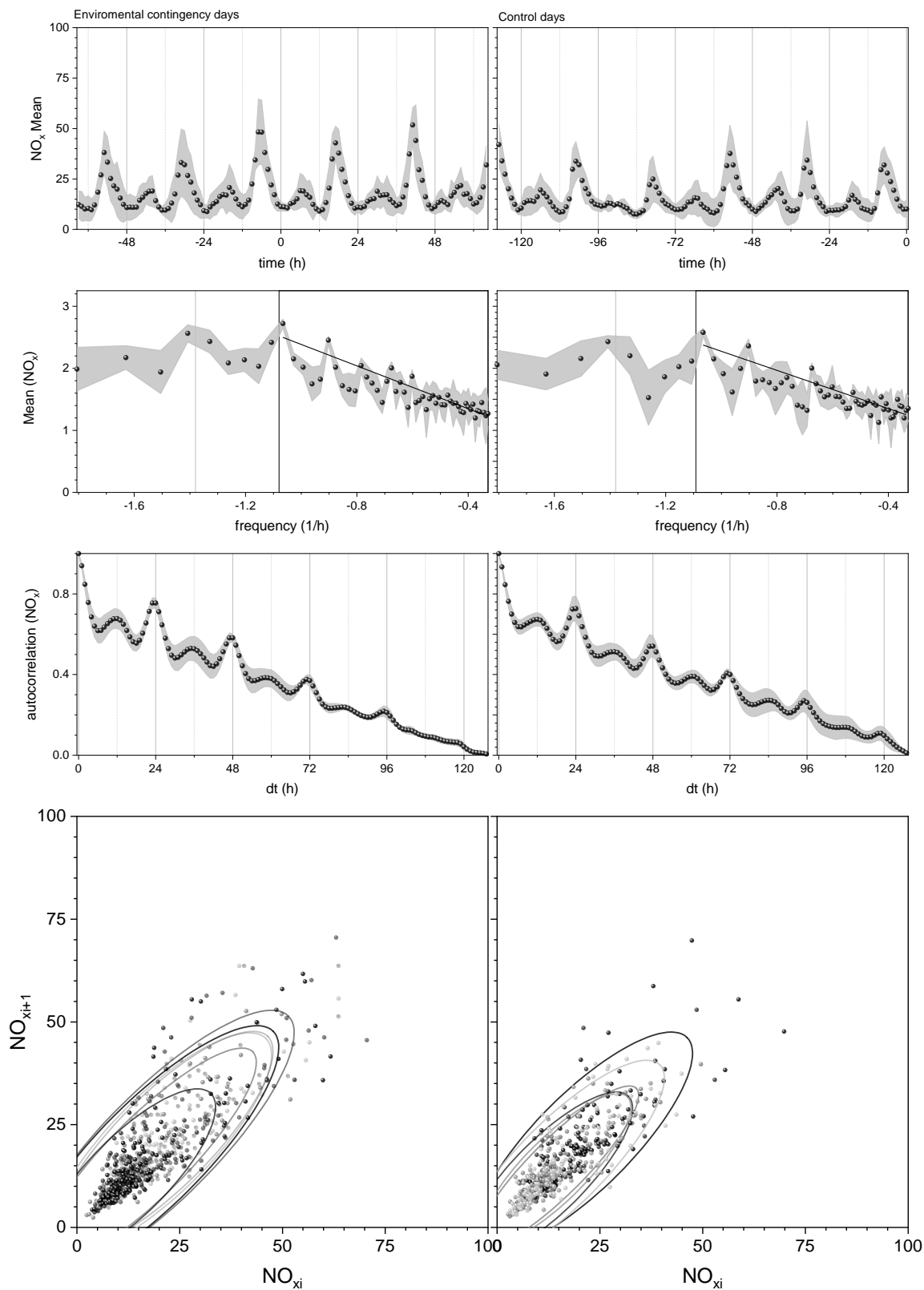


Figura 4.16: Serie de tiempo, PSD, función de autocorrelación y diagrama de Poincaré para  $NO_x$  en días de contingencia y días de control.

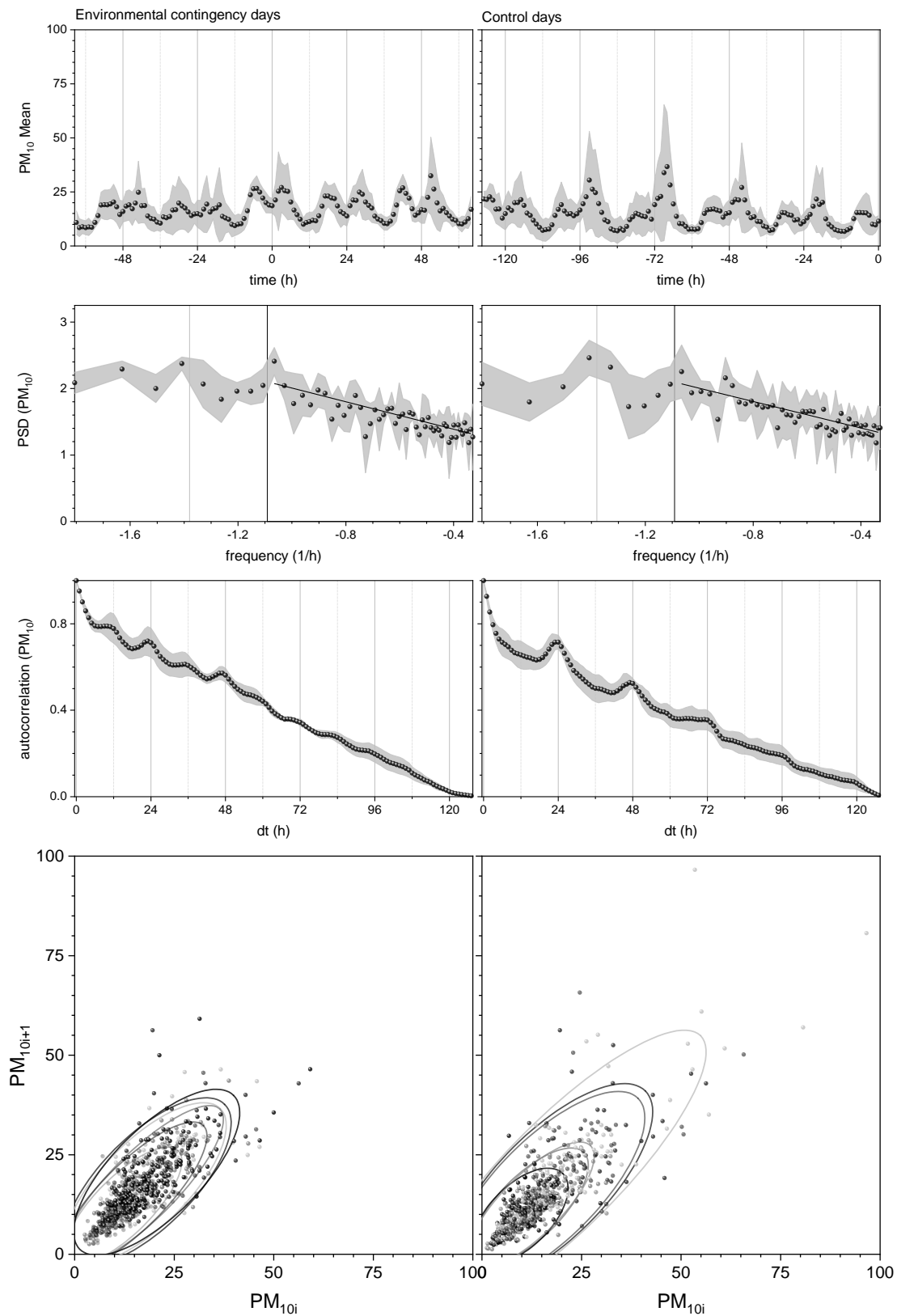


Figura 4.17: Serie de tiempo, PSD, función de autocorrelación y diagrama de Poincaré para partículas PM<sub>10</sub> en días de contingencia y días de control.

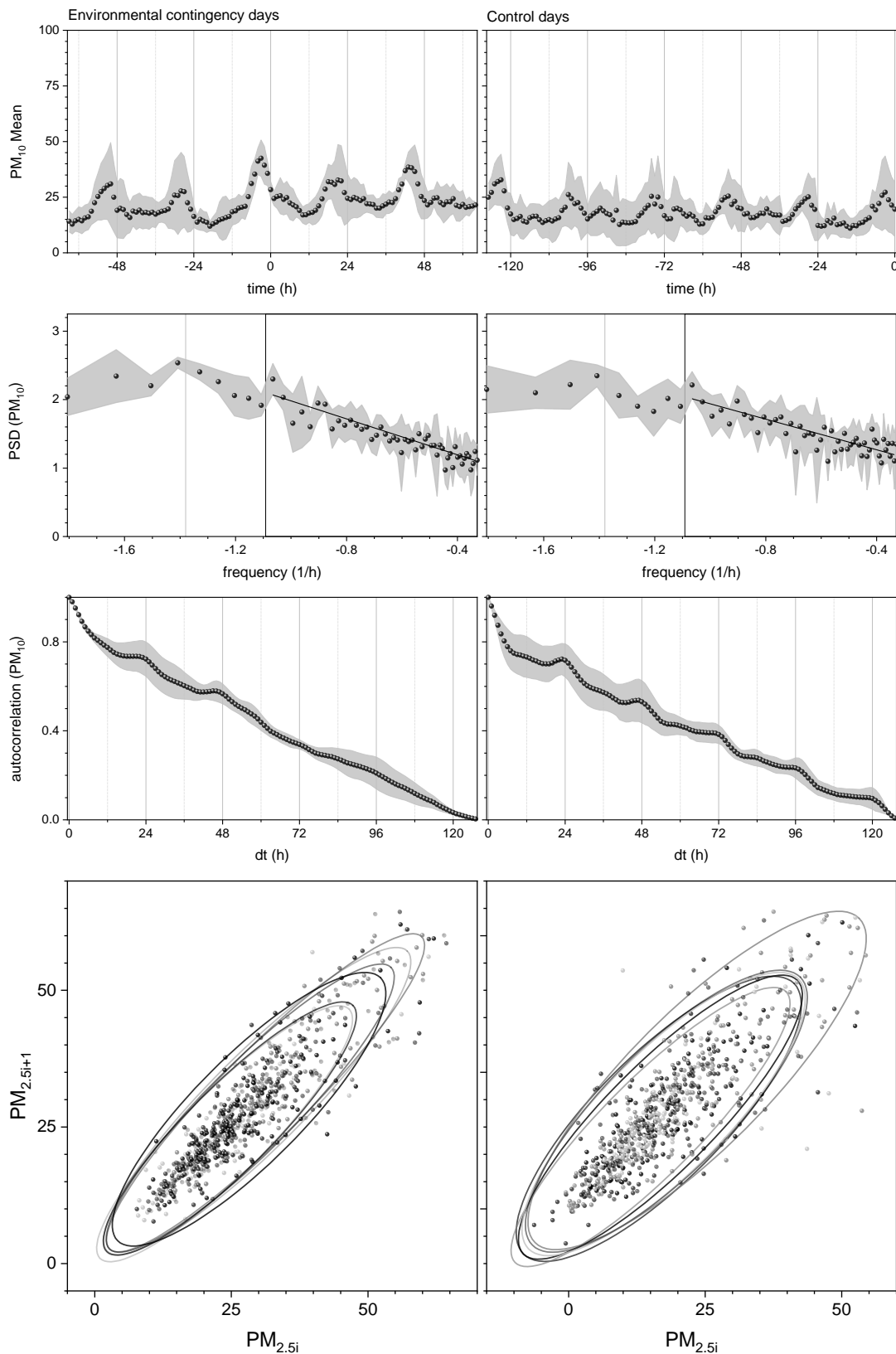


Figura 4.18: Serie de tiempo, PSD, función de autocorrelación y diagrama de Poincaré para partículas  $PM_{2.5}$  en días de contingencia y días de control.

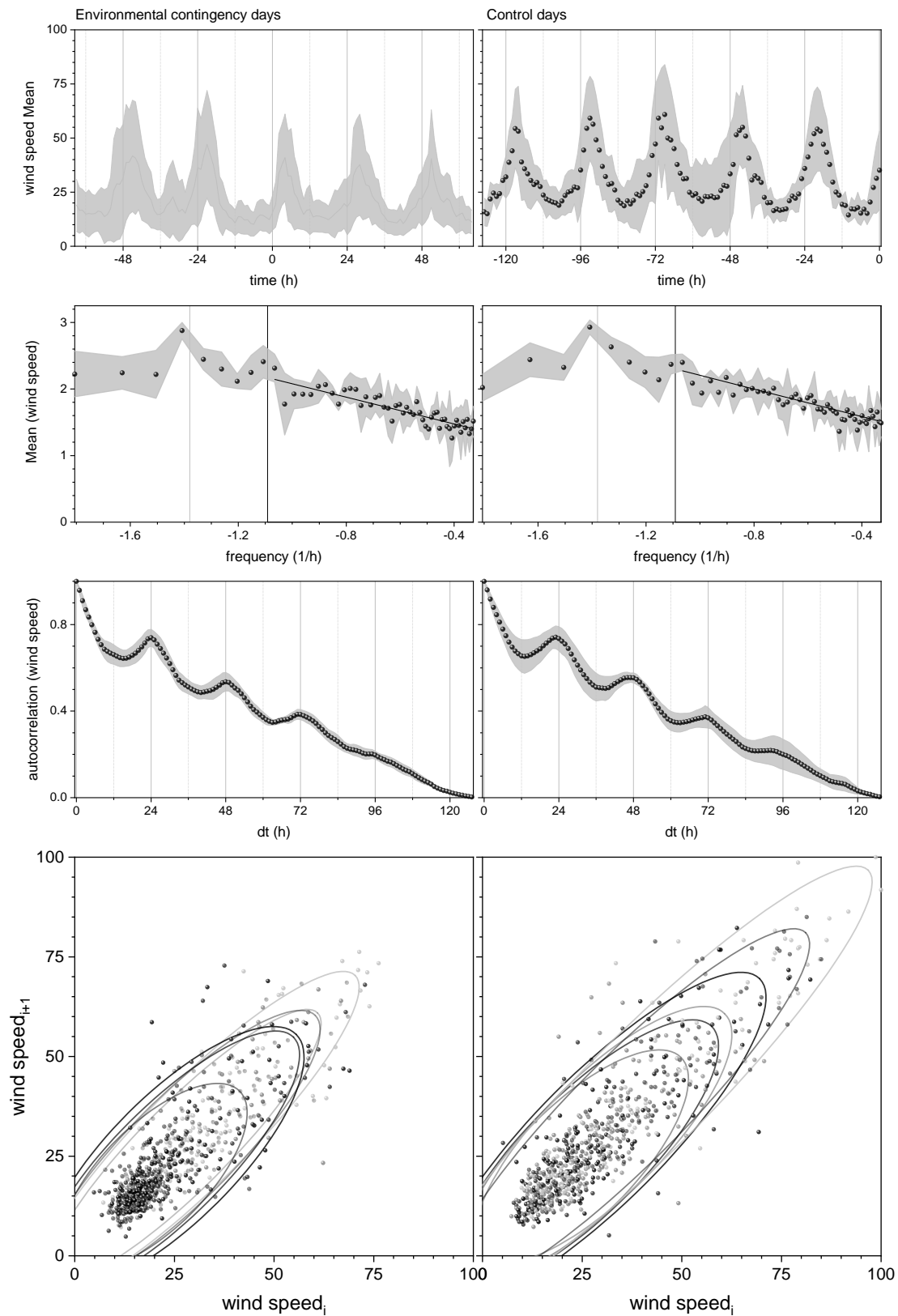


Figura 4.19: Serie de tiempo, PSD, función de autocorrelación y diagrama de Poincaré para la velocidad del viento en días de contingencia y días de control.

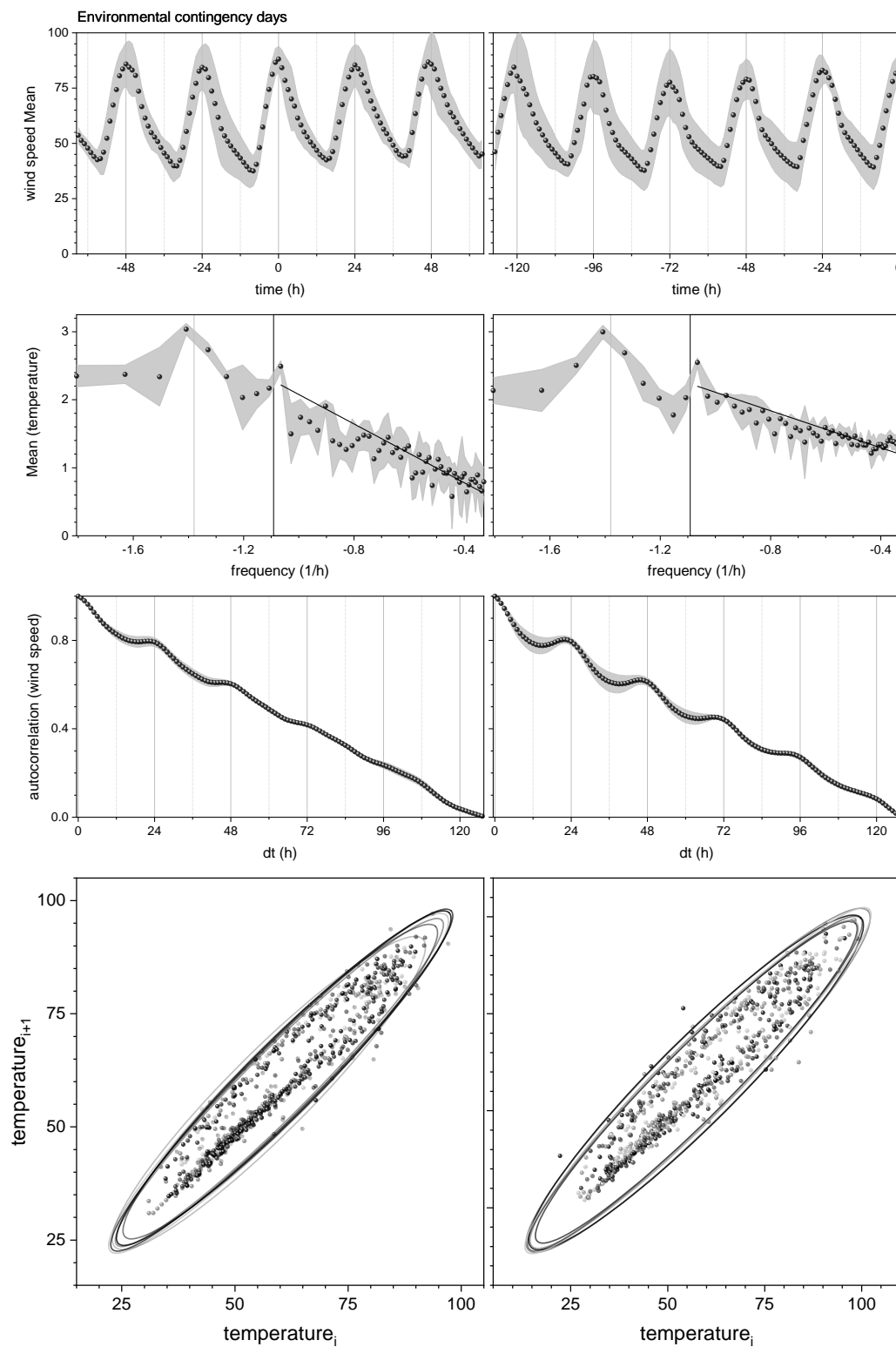


Figura 4.20: Serie de tiempo, PSD, función de autocorrelación y diagrama de Poincaré para la velocidad del viento en días de contingencia y días de control.

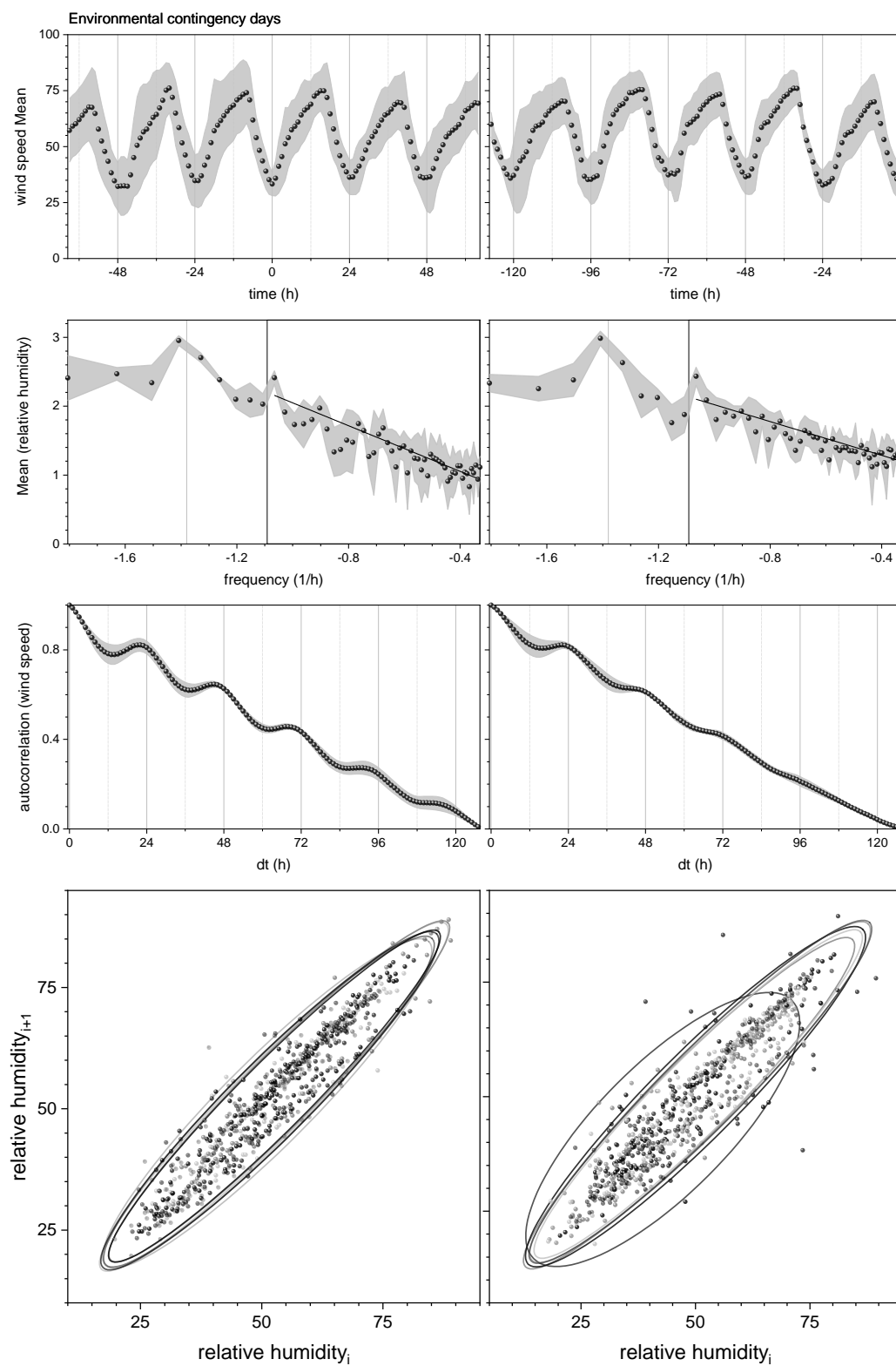
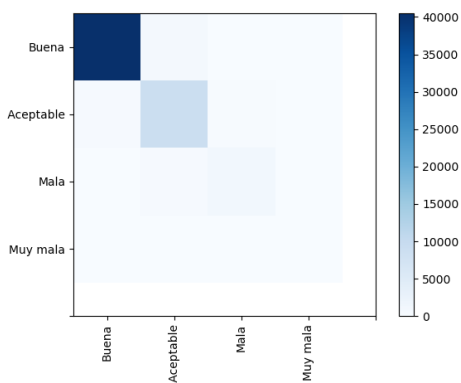
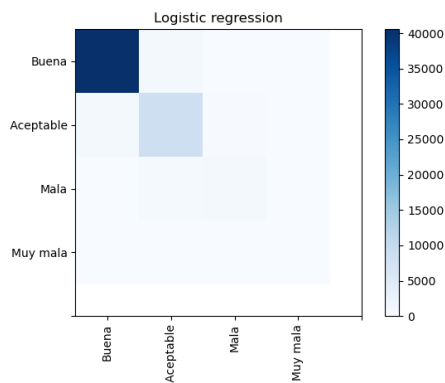


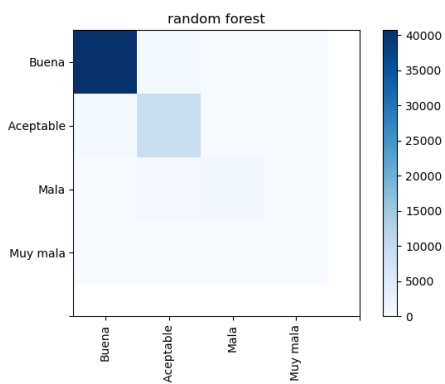
Figura 4.21: Serie de tiempo, PSD, función de autocorrelación y diagrama de Poincaré para la velocidad del viento en días de contingencia y días de control.



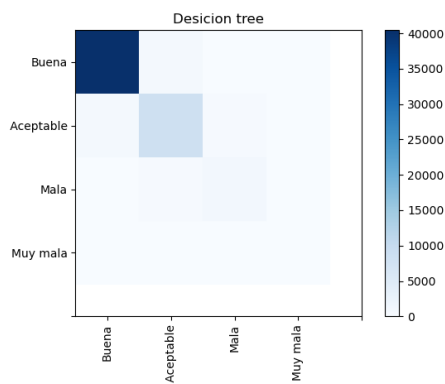
(a) Multiclass Neural Network.



(b) Logistic Regression



(c) Random Forest



(d) Decision Tree

Figura 4.22: Matrices de confusión para la eficiencia de cuatro algoritmos



# Capítulo 5

## Conclusiones

En la presente tesis se presenta como sugerencia que la dinámica de los contaminantes en la atmósfera puede tratarse como un sistema complejo, exhibiendo propiedades tales como las transiciones de estado o fase, pasando por un punto crítico. Como se ha comentado, los sistemas complejos son sistemas que están por lo regular al borde del cambio. En este contexto, mediante las herramientas descritas anteriormente para el análisis de los datos disponibles se llegó a identificar dos estados del sistema. En el dominio del tiempo encontramos que hay mayor variabilidad en los días de control comparados con días en los que hay contingencia ambiental, primordialmente en las variables meteorológicas: temperatura, humedad relativa y viento casi no fluctúan, indicando que los días de contingencia ambiental se caracterizan por una atmósfera estable. El análisis espectral mostró que en días control hay una dinámica cercana a ruido rosa y en días con contingencia ambiental se tiene una dinámica más robusta.

En este trabajo para definir una contingencia ambiental se usó el percentil 90 de la concentración de ozono. Esto para tener suficiente de casos y tener estadística considerable. Desde luego el establecimiento de un umbral puede abrir debate a los valores que debe tomar. Los periodos a estudiar fueron las temporadas cálidas-secas del año, generalmente desde marzo a mayo de los años de concentraciones estables de ozono (2004 a 2019). Las pequeñas fluctuaciones en temperatura y HR se acompañan de vientos más intensos, en cambio los vientos débiles acompañaban a mayores oscilaciones diarias de HR.

Los datos de reanálisis refuerzan el resultado y muestran que en los casos estudiados, la inversión térmica por subsidencia se debe al bloqueo atmosférico [Barnes et al., 2012], lo que produce una acumulación de contaminantes. Se encontró igualmente que los episodios de ozono en la CDMX se asocian con temperaturas elevadas (que exceden los 8°C) junto con el estancamiento del aire (vientos débiles y circulación anticiclónica en la troposfera inferior). De hecho, los días de contingencia en la CDMX se combinan con anomalías positivas de altura geopotencial a 500 hPa que superan los 110 m.

Lo anterior sumado a que la CDMX se encuentra en una región densamente poblada, con emisiones elevadas y cerca de montañas, conduce a circulaciones a escala local del flujo de montaña [Lu et al., 1995], que favorecen el ciclo de los contaminantes y sus precursores y, por tanto, la producción fotoquímica de ozono. Debido a la com-

plejidad del terreno y la composición atmosférica de la Ciudad de México, es posible anticipar una contingencia ambiental monitoreando las condiciones meteorológicas.

Como se muestra en los resultados, muchas de estas situaciones de estancamiento de aire pueden tener su origen en bloqueos atmosféricos, situaciones que se pueden predecir con cierto grado de certeza. Como trabajo futuro se puede calcular un índice de estancamiento. De igual manera, se puede extender el estudio al estudio de la relación de estos fenómenos con el rompimiento de onda de Rossby.

Los hallazgos afirman el papel que juega la circulación a gran escala en la contaminación local y, por lo tanto, en la calidad del aire no saludable.

Asimismo, al analizar igualmente las metodologías de inteligencia artificial (Machine Learning) para el análisis de datos y pronóstico encontramos que en efecto tienen un potencial grande, pero si una sensibilidad grande a la cantidad de datos y su calidad. Una propuesta integral, implicando varias metodologías como el asumir el problema como un sistema complejo, así como con las técnicas computacionales de Machine Learning, sumado al análisis clásico y el monitoreo de bloqueos atmosféricos en tiempo real nos permitirían tener un modelo robusto para determinar alertas tempranas y por ejemplo, aplicarse programas como el Hoy No Circula como una medida preventiva y no paliativa.

# Bibliografía

- [Aaron et al., 2016] Aaron, C.P., Chervona, Y., Kawut, S.M., Roux, A.V.D., Shen, M., Bluemke, D.A., et al. Particulate matter exposure and cardiopulmonary differences in the Multi-Ethnic Study of Atherosclerosis. *Environmental Health Perspectives* 124.8 (2016): 1166-1173.
- [Althuwaynee et al., 2020] Althuwaynee, O.F., Balogun, A.L., & Al Madhoun, W. Air pollution hazard assessment using decision tree algorithms and bivariate probability cluster polar function: evaluating inter-correlation clusters of PM10 and other air pollutants. *GIScience Remote Sensing* 57.2 (2020): 207-226.
- [Anderson et al., 2004] Anderson, P.E., Jensen, H.J., Oliveira, L.P., & Sibani, P. Evolution in complex systems. *Complexity* 10.1 (2004): 49-56.
- [Andrews, 2010] David G. Andrews. *An Introduction to Atmospheric Physics*. Second Edition 2010. Cambridge University Press
- [Anenberg et al., 2009] Anenberg, S.C., West, J.J., Fiore, A.M., Jaffe, D.A., Prather, M.J., Bergmann, D., et al. Intercontinental impacts of ozone pollution on human mortality. *Environmental Science and Technology* 43.17 (2009): 6482-6487.
- [Aschwanden et al., 2016] Aschwanden, M.J., Crosby, N.B., Dimitropoulou, M., Georgoulis, M.K., Hergarten, S., McAteer, J., et al. 25 years of self-organized criticality: Solar and Astrophysics. *Space Science Reviews* 198.1 (2016): 47-166.
- [Bak et al., 1987] Bak, P., Tang, C., & Wiesenfeld, K. Self-organized criticality: An explanation of the 1/f noise. *Physical Review Letters* 59.4 (1987): 381.
- [Bak & Tang, 1989] Bak, P., & Tang, C. Earthquakes as a self-organized critical phenomenon. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 94.B11 (1989): 15635-15637.
- [Bandt & Pompe, 2002] Bandt, C., & Pompe, B. Permutation entropy: a natural complexity measure for time series. *Physical Review Letters* 88.17 (2002): 174102.
- [Barret & Raga, 2016] Barrett, B.S., & Raga, G.B. Variability of winter and summer surface ozone in Mexico City on the intraseasonal timescale. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.23 (2016): 15359-15370

- [Barnes et al., 2012] Barnes, Elizabeth A., Julia Slingo, and Tim Woollings. A methodology for the comparison of blocking climatologies across indices, models and climate scenarios. *Climate dynamics* 38.11 (2012): 2467-2481.
- [Bassingthwaite & Raymond, 1995] Bassingthwaite, J.B., & Gary M.R. Evaluation of the dispersal analysis method for fractal time series. *Annals of Biomedical Engineering* 23.4 (1995): 491-505.
- [Baum, 1988] Baum, Eric, and David Haussler. "What size net gives valid generalization?.." *Advances in neural information processing systems* 1 (1988).
- [Berrisford et al., 2007] Berrisford, P., Hoskins, B.J., & Tyrllis, E. Blocking and Rossby wave breaking on the dynamical tropopause in the Southern Hemisphere. *Journal of the Atmospheric Sciences* 64.8 (2007): 2881-2898.
- [Boyat & Joshi, 2015] Boyat, A.K., & Joshi, B.K. A review paper: noise models in digital image processing. *arXiv preprint arXiv:1505.03489* (2015).
- [Brauer et al., 2012] Brauer, M., Amann, M., Burnett, R.T., Cohen, A., Dentener, F., Ezzati, M., et al. Exposure assessment for estimation of the global burden of disease attributable to outdoor air pollution. *Environmental Science & Technology* 46.2 (2012): 652-660.
- [Breiman, 2001] Breiman, L. Random forests. *Machine learning*, 45.1 (2001): 5-32.
- [Buteau & Goldberg, 2016] Buteau, S., & Goldberg, M.S. A structured review of panel studies used to investigate associations between ambient air pollution and heart rate variability. *Environmental Research* 148 (2016): 207-247.
- [Carpenter & Brock, 2006] Carpenter, S.R., & Brock, W.A. Rising variance: a leading indicator of ecological transition. *Ecology Letters* 9.3 (2006): 311-318.
- [Carvalho et al., 2010] Carvalho, A., Monteiro, A., Ribeiro, I., Tchepel, O., Miranda, A.I., Borrego, C., et al. High ozone levels in the northeast of Portugal: Analysis and characterization. *Atmospheric Environment* 44.8 (2010): 1020-1031.
- [Chen et al., 2012] Chen, R., Samoli, E., Wong, C.-M., Huang, W., Wang, Z., Chen, B., Kan, H., & Group, C.C. Associations between short-term exposure to nitrogen dioxide and mortality in 17 Chinese cities: the China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES). *Environmental Health Perspectives* 120 (2012): 32-38.
- [Cohen et al., 2018] Cohen, Y., Petetin, H., Thouret, V., Marécal, V., Josse, B., Clark, H., et al. Climatology and long-term evolution of ozone and carbon monoxide in the upper troposphere–lower stratosphere (UTLS) at northern midlatitudes, as seen by IAGOS from 1995 to 2013. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18.8 (2018): 5415-5453.

- [Corona et al. 2013] Corona, O.L., Longoria, P.P., Fuentes, O.A.E., Frank, A., & Fossion, R. Lévy flights, 1/f noise and self organized criticality in a traveling agent model. *Scientific Research* (2013). <http://148.243.51.198/jspui/handle/20.500.12100/17199>.
- [Crick, 1989] Crick, F. The recent excitement about neural networks. *Nature*, 337.6203 (1989): 129-132.
- [Dakos et al., 2008] Dakos, V., Scheffer, M., van Nes, E.H., Brovkin, V., Petoukhov, V., & Held, H. Slowing down as an early warning signal for abrupt climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105.38 (2008): 14308-14312.
- [Dakos et al., 2012] Dakos, V., Carpenter, S. R., Brock, W. A., Ellison, A. M., Guttal, V., Ives, A. R., et al. Methods for detecting early warnings of critical transitions in time series illustrated using simulated ecological data. *PloS One* 7.7 (2012): e41010.
- [Davis, 2008] Davis, L.W. The effect of driving restrictions on air quality in Mexico City. *Journal of Political Economy* 116.1 (2008): 38-81.
- [Dawson et al., 2008] Dawson, J.P., Racherla, P.N., Lynn, B.H., Adams, P.J., & Pandis, S.N. Simulating present-day and future air quality as climate changes: Model evaluation. *Atmospheric Environment* 42.19 (2008): 4551-4566.
- [de Bauer & Hernández, 2007] de Bauer, M. D. L., & Hernández-Tejeda, T. A review of ozone-induced effects on the forests of central Mexico. *Environmental Pollution*, 147.3 (2007): 446-453.
- [Dee et al., 2011] Dee, D.P., Uppala, S.M., Simmons, A.J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., et al. The ERA-Interim reanalysis: Configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 137.656 (2011): 553-597.
- [Deilami et al., 2018] Deilami, K., Kamruzzaman, M., & Liu, Y. Urban heat island effect: A systematic review of spatio-temporal factors, data, methods, and mitigation measures. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 67 (2018): 30-42.
- [Demuzere et al., 2009] Demuzere, M., Trigo, R.M., Vila-Guerau de Arellano, J., & Van Lipzig, N. The impact of weather and atmospheric circulation on O<sub>3</sub> and PM<sub>10</sub> levels at a rural mid-latitude site. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 9.8 (2009): 2695-2714.
- [DOF, 2014] Diario Oficial de la Federacion: NORMA Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-2014, Salud ambiental. Valor límite permisible para la concentración de ozono (O<sub>3</sub>) en el aire ambiente y criterios para su evaluación, SEGOB, Mexico, 2014.
- [Dunn & Davis, 2017] Dunn, P.F., & Davis, M.P. Measurement and data analysis for engineering and science. CRC press, 2017.

- [Ebi & McGregor, 2008] Ebi, K.L., & McGregor, G. Climate change, tropospheric ozone and particulate matter, and health impacts. *Environmental Health Perspectives* 116.11 (2008): 1449-1455.
- [Efron & Tibshirani, 1993] Efron, B., & Tibshirani, R.J. An introduction to the bootstrap. CRC press (1993).
- [Eslami et al, 2019] Eslami, E., Salman, A. K., Choi, Y., Sayeed, A., & Lops, Y. A data ensemble approach for real-time air quality forecasting using extremely randomized trees and deep neural networks. *Neural Computing and Applications* (2019): 1-17.
- [Falcon-Rodriguez et al., 2017] Falcon-Rodriguez, C.I., De Vizcaya-Ruiz, A., Rosas-Pérez, I.A., Osornio-Vargas, Á.R., & Segura-Medina, P. (2017). Inhalation of concentrated PM<sub>2.5</sub> from Mexico City acts as an adjuvant in a guinea pig model of allergic asthma. *Environmental Pollution* 228 (2017): 474-483.
- [Fossion et al., 2017] Fossion, R., Rivera, A. L., Toledo-Roy, J. C., Ellis, J., & Angelova, M. Multiscale adaptive analysis of circadian rhythms and intradaily variability: Application to actigraphy time series in acute insomnia subjects. *PloS One* 12.7 (2017) e0181762.
- [Frey & Suki, 2008] Frey, U., & Suki, B. Complexity of chronic asthma and chronic obstructive pulmonary disease: implications for risk assessment, and disease progression and control. *The Lancet* 372.9643 (2008): 1088-1099.
- [Funk et al., 2015] Funk, C., Peterson, P., Landsfeld, M., Pedreros, D., Verdin, J., Shukla, S., et al. The climate hazards infrared precipitation with stations—a new environmental record for monitoring extremes. *Scientific Data* 2.1 (2015): 1-21.
- [Gaceta Oficial - CDMX, 2019] Gaceta Oficial de la Ciudad de México, Mayo de 2019, No.100.
- [Garcia et al., 2016] García-Gudiño, David, et al. Early warning studies in an atrial model to prevent fibrillation. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1747. No. 1. AIP Publishing LLC, 2016.
- [Gardner, 1978] Gardner, Martin. White and brown music, fractal curves and one-over-f fluctuations. *Scientific American* 238.4 (1978): 16-27.
- [Garrido et al., 2018] Garrido-Perez, Jose M., et al. Air stagnation in Europe: spatio-temporal variability and impact on air quality. *Science of The Total Environment* 645 (2018): 1238-1252.
- [Gershenson & Fernández, 2012] Gershenson, C., & Fernández, N. Complexity and information: Measuring emergence, self-organization, and homeostasis at multiple scales. *Complexity* 18.2 (2012): 29-44.

- [Golyandina & Zhigljavsky, 2013] Golyandina, N., & Zhigljavsky, A. Singular Spectrum Analysis for time series. Springer Science & Business Media, 2013.
- [Grigg, 2018] Grigg, J. Air Pollution and Respiratory Infection: An Emerging and Troubling Association. (2018): 700-701.
- [Guerrero, V., 2016] Revista ¿Cómo ves?, No. 215, Dirección General de Divulgación de la Ciencia, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.
- [Guttal & Jayaprakash, 2008] Guttal, V., & Jayaprakash, C. Changing skewness: an early warning signal of regime shifts in ecosystems. *Ecology Letters* 11.5 (2008): 450-460.
- [Halley & Inchausti, 2004] Halley, J.M., & Inchausti, P. The increasing importance of 1/f-noises as models of ecological variability. *Fluctuation and Noise Letters* 4.2 (2004): R1-R26.
- [Hazewinkel, 2001] Hazewinkel, Michiel, ed. *Encyclopaedia of mathematics: C* an updated and annotated translation of the soviet ‘mathematical encyclopaedia’. Vol. 2. Springer Science & Business Media, 2013.
- [Horton & Diffenbaugh, 2012] Horton, D.E., & Diffenbaugh, N.S. Response of air stagnation frequency to anthropogenically enhanced radiative forcing. *Environmental Research Letters* 7.4 (2012): 044034.
- [INE, 1998] Instituto Nacional de Ecología (INE): Segundo Informe sobre la Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas – 1997, Mexico City, online available at: <https://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/informes/2doInforme.pdf>, 1998.
- [IPCC, 2013] IPCC: *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis*, Cambridge University Press, Cambridge, 2013.
- [Ising, 1925] Ising, Ernst. Contribution to the theory of ferromagnetism. *Z. Phys.* 31 (1925): 253-258.
- [ITF, 2017] *Strategies for Mitigating Air Pollution in Mexico City. International best practice.* Online available at: <https://www.itf-oecd.org/strategies-mitigating-air-pollution-Mexico-city>, 2017.
- [Jacobson & Hoesung, 2012] Jacobson, M.Z., & Hoesung, J.E.T. Effects of urban surfaces and white roofs on global and regional climate. *Journal of Climate* 25.3 (2012): 1028-1044.
- [Jauregui, 1997] Jauregui, E. Heat island development in Mexico City. *Atmospheric Environment* 31.22 (1997): 3821-3831.
- [Jensen, 1998] Jensen, H.J. *Self-organized criticality: emergent complex behavior in physical and biological systems.* Cambridge University Press, vol.10, 1998.

- [Jin-Tai et al., 2013] Jin-Tai, L., Da, P., & Rui-Xiong, Z. Trend and interannual variability of Chinese air pollution since 2000 in association with socioeconomic development: A brief overview. *Atmospheric Ocean Science Letter* 6 (2013): 84–89.
- [Kauffman, 1993] Kauffman, S.A. *The origins of order: Self-organization and selection in evolution*. Oxford University Press, USA, 1993.
- [Keshner, 1982] Keshner, M.S. 1/f noise. *Proceedings of the IEEE* 70.3 (1982): 212–218.
- [Kleinen et al., 2003] Kleinen, T., Held, H., & Petschel-Held, G. The potential role of spectral properties in detecting thresholds in the Earth system: application to the thermohaline circulation. *Ocean Dynamics* 53.2 (2003): 53–63.
- [Latza et al., 2009] Latza, U., Gerdes, S., Baur, X. Effects of nitrogen dioxide on human health: systematic review of experimental and epidemiological studies conducted between 2002 and 2006. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 212 (2009): 271–287.
- [Lefohn et al., 2018] Lefohn, A.S., Malley, C.S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., et al. Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. *Elementa* (Washington, DC) 1 (2018): 1.
- [Liang et al., 2018] Liang, C.-K., West, J.J., Silva, R.A., Bian, H., Chin, M., Davila, Y., et al. HTAP2 multi-model estimates of premature human mortality due to intercontinental transport of air pollution and emission sectors. *Atmospheric Chemical Physics* 18 (2018): 10497–10520.
- [Liao et al., 2011] Liao, C.-M., Hsieh, N.-H., & Chio, C.-P. Fluctuation analysis-based risk assessment for respiratory virus activity and air pollution associated asthma incidence. *Science of the Total Environment* 409 (2011): 3325–3333.
- [Liu et al., 2020] Liu, R., Ma, Z., Liu, Y., Shao, Y., Zhao, W., & Bi, J. Spatiotemporal distributions of surface ozone levels in China from 2005 to 2017: A machine learning approach. *Environment International* 142 (2020): 105823.
- [Lorenz, 1963] Lorenz, E.N. Deterministic nonperiodic flow. *Journal of the Atmospheric Sciences* 20.2 (1963): 130–141.
- [Mandelbrot, 1989] Mandelbrot, B. *Multifractal measures, especially for the geophysicist*. *Fractals in geophysics*. Birkhäuser, Basel, 1989. 5–42.
- [Machta, 2006] Machta, J. Complexity, parallel computation and statistical physics. *Complexity* 11.5 (2006): 46–64.
- [Masih, 2019] Masih, A. Application of ensemble learning techniques to model the atmospheric concentration of SO<sub>2</sub>. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 5.3 (2019): 309–318.



- [McCarthy et al., 2010] McCarthy, M.P., Best, M.J. & Betts, R.A. Climate change in cities due to global warming and urban effects. *Geophysical Research Letters* 37.9 (2010): L09705.
- [McCoy & Wu, 2014] McCoy, B.M., & Wu, T.T. *The two-dimensional Ising model*. Courier Corporation, 2014.
- [Meisel, 2012] Meisel, C., Storch, A., Hallmeyer-Elgner, S., Bullmore, E., & Gross, T. Failure of adaptive self-organized criticality during epileptic seizure attacks. *PLoS Computational Biology* 8.1 (2012): e1002312.
- [Melillo et al., 2015] Melillo, P., Izzo, R., Orrico, A., Scala, P., Attanasio, M., Mirra, M., et al. Automatic prediction of cardiovascular and cerebrovascular events using heart rate variability analysis. *PloS One* 10.3 (2015): e0118504.
- [Metropolis et al., 1953] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H., & Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics* 21.6 (1953): 1087-1092.
- [Millers & Childers, 2012] Millers, S., & Childers, D. *Probability and random processes*. Academic Press (2012): 373.
- [Mitchell, 1997] Mitchell, T. *Machine Learning*. (McGraw Hill, 1997).
- [Mogollón et al, 2020] Mogollón-Sotelo, C., Casallas, A., Vidal, S., Celis, N., Ferro, C., & Belalcazar, L. A support vector machine model to forecast ground-level PM 2.5 in a highly populated city with a complex terrain. *Air Quality, Atmosphere & Health* (2020), 1-11.
- [Molina et al., 2010] Molina, L.T., Madronich, S., Gaffney, J.S., Apel, E., De Foy, B., Fast, J., et al. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/65566>.
- [Monks et al., 2015] Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., et al. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (2015): 8889-8973.
- [Morales et al., 2015] Morales, I.O., Landa, E., Angeles, C.C., Toledo, J.C., Rivera, A.L., Temis, J.M., & Frank, A. Behavior of early warnings near the critical temperature in the two-dimensional Ising model. *PloS One* 10.6 (2015): e0130751.
- [Mudelsee, 2013] Mudelsee, M. *Climate time series analysis*. (Springer, 2013).
- [Murry, 2012] Murry, L.S. *Physics of the atmosphere and climate*. (Cambridge University Press, 2012).

- [Neykova & Neytchev, 2019] Neykova, N., & Neytchev, P. (2019, February). Forecasting daily maximum ground-level ozone concentrations using stochastic models. In AIP Conference Proceedings (Vol. 2075, No. 1, p. 120008). AIP Publishing LLC.
- [NOAA, 2017] Service, NOAA's National Weather. Glossary – NOAA's National Weather Service . w1.weather.gov. Retrieved January 19, 2017.
- [O'Kane et al., 2013] O'Kane, T.J., Risbey, J.S., Franzke, C., Horenko, I., & Monselesan, D.P. Changes in the metastability of the midlatitude Southern Hemisphere circulation and the utility of nonstationary cluster analysis and split-flow blocking indices as diagnostic tools. *Journal of the Atmospheric Sciences* 70.3 (2013): 824-842.
- [O'Kane et al., 2016] O'Kane, T.J., Risbey, J.S., Monselesan, D.P., Horenko, I., & Franzke, C.L. On the dynamics of persistent states and their secular trends in the waveguides of the Southern Hemisphere troposphere. *Climate Dynamics* 46.11 (2016): 3567-3597.
- [Ordoñez et al., 2017] Ordoñez García, C., Barriopedro Cepero, D., García Herrera, R., Sousa, P. M., & Schnell, J.L. Regional responses of surface ozone in Europe to the location of high-latitude blocks and subtropical ridges. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17.4 (2017): 3111-3131.
- [Paniagua et al., 2017] Paniagua, I.Y.H., Clemitshaw, K.C., & Mendoza, A. Observed trends in ground-level O<sub>3</sub> in Monterrey, Mexico, during 1993–2014: comparison with Mexico City and Guadalajara. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17.14 (2017): 9163.
- [Patz et al., 2005] Patz, J.A., Campbell-Lendrum, D., Holloway, T., & Foley, J.A. Impact of regional climate change on human health. *Nature* 438.7066 (2005): 310-317.
- [Peitgen & Saupe, 1988] Peitgen, H.-O., & Saupe, D. eds. *The science of fractal images*. Springer-Verlag, 1988.
- [Peng, et al, 2009] Peng R.D., Bell M.L., Geyh A.S., McDermott A., Zeger S.L., Samet J.M., & Dominici, F. Emergency Admissions for Cardiovascular and Respiratory Diseases and the Chemical Composition of Fine Particle Air Pollution. *Environmental Health Perspective* 117 (2009): 957–963. <https://doi.org/10.1289/ehp.0800185>
- [Pelly & Hoskins, 2003] Pelly, J.L., & Hoskins, B.J. A new perspective on blocking. *Journal of the Atmospheric Sciences* 60.5 (2003): 743-755.
- [Perdigon et al., 2018] Perdigón-Morales, J., Romero-Centeno, R., Pérez, P.O., & Barrett, B.S. The midsummer drought in Mexico: perspectives on duration and intensity from the CHIRPS precipitation database. *International Journal of Climatology* 38.5 (2018): 2174-2186.

[Polvani & Kushner, 2002] Polvani, L.M., & Kushner, P.J. Tropospheric response to stratospheric perturbations in a relatively simple general circulation model. *Geophysical Research Letters* 29.7 (2002): 18-1.

[Profeco, 2004] Procuraduría Federal del Consumidor (PROFECO), Gasoline quality norms in Mexico City, 2004.

online available at: [https://www.profeco.gob.mx/revista/publicaciones/adelantos04/gasolina\\_jul04.pdf](https://www.profeco.gob.mx/revista/publicaciones/adelantos04/gasolina_jul04.pdf)

[Raga & Le Moyne, 1996] Raga, G.B., & Le Moyne, L. On the nature of air pollution dynamics in Mexico City—I. Nonlinear analysis. *Atmospheric Environment* 30.23 (1996): 3987-3993.

[RAMA] Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA).

<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBh%27>.

[Ramírez et al., 2018] Ramírez-Carrillo, E., López-Corona, O., Toledo-Roy, J.C., Lovett, J.C., de León-González, F., Osorio-Olvera, L., et al. Assessing sustainability in North America's ecosystems using criticality and information theory. *PloS One* 13.7 (2018): e0200382.

[REDMET] Red Meteorológica de observatorios (REDMET).

<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBi%27>.

[Reddington et al., 2019] Reddington, C.L., Conibear, L., Knute, C., Silver, B.J., Li, Y.J., Chan, C.K., Arnold, S.R., & Spracklen, D.V. Exploring the impacts of anthropogenic emission sectors on PM<sub>2.5</sub> and human health in South and East Asia. *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (2019): 11887–11910.

[Requia et al, 2020] Requia, W. J., Di, Q., Silvern, R., Kelly, J. T., Koutrakis, P., Mickley, L. J., ... & Schwartz, J. An ensemble learning approach for estimating high spatiotemporal resolution of ground-level ozone in the contiguous United States. *Environmental Science & Technology*, 54.18 (2020): 11037-11047.

[Retama et al., 2015] Retama, A., Baumgardner, D., Raga, G.B., McMeeking, G.R., & Walker, J.W. Seasonal and diurnal trends in black carbon properties and co-pollutants in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.16 (2015): 9693-9709.

[Rieke et al., 1999] Rieke, F., Warland, D., Van Steveninck, R.D.R., & Bialek, W.S. *Spikes: exploring the neural code* (Vol. 7, No. 1). (Cambridge: MIT press, 1999).

[Rivera et al., 2018] Rivera, A.L., Estañol, B., Robles-Cabrera, A., Toledo-Roy, J.C., Fossion, R., & Frank, A. Looking for biomarkers in physiological time series. In *Quantitative models for microscopic to macroscopic biological macromolecules and tissues*. (Springer, Cham, 2018). pp. 111-131.

[Rivera et al., 2016] Rivera, A.L., Estanol, B., Senties-Madrid, H., Fossion, R., Toledo-Roy, J.C., Mendoza-Temis, J., et al. Heart rate and systolic blood pressure

- variability in the time domain in patients with recent and long-standing diabetes mellitus. *PloS One* 11.2 (2016): e0148378.
- [Rivera et al., 2016b] Rivera, A.L., Estañol, B., Fossion, R., Toledo-Roy, J.C., Callejas-Rojas, J.A., Gien-López, J.A., et al. Loss of breathing modulation of heart rate variability in patients with recent and long standing diabetes mellitus type II. *PloS One* 11.11 (2016): e0165904.
- [Rivera Palacios & Hernández, 2013] Rivera Palacios, M.L., & Hernández Cadena, L. Relación entre contaminación atmosférica y consultas médicas hospitalarias debido a enfermedad respiratoria en menores de 5 años en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) entre el 2004 y el 2011. Diss. Tesis para obtener el grado de Especialidad en Salud Pública y Medicina Preventiva. Instituto Nacional de Salud Pública. Ciudad de México, DF, 2013.
- [Rodrigues & Woollings, 2017] Rodrigues, R.R., & Woollings, T. Impact of atmospheric blocking on South America in austral summer. *Journal of Climate* 30.5 (2017): 1821-1837.
- [Rosenfeld et al., 2019] Rosenfeld, D., Zhu, Y., Wang, M., Zheng, Y., Goren, T., & Yu, S. Aerosol-driven droplet concentrations dominate coverage and water of oceanic low-level clouds. *Science* (2019): 363.
- [Scheffer et al., 2008] Scheffer, M., Bascompte, J., & Brock, V. Globalization and World Cities Study Group and Network (GaWC), *The World According to GaWC*. (Loughborough University, 2008).
- [Scheffer et al, 2009] Scheffer, M., Bascompte, J., Brock, W. A., Brovkin, V., Carpenter, S. R., Dakos, V., et al. Early-warning signals for critical transitions. *Nature* 461.7260 (2009): 53-59.
- [SEDEMA] Mexico City air quality monitoring, online available at: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/>
- [Shen, 2020] Shen, J., Valagolam, D., & McCalla, S. Prophet forecasting model: a machine learning approach to predict the concentration of air pollutants (PM2.5, PM10, O3, NO2, SO2, CO) in Seoul, South Korea. *PeerJ*, 8 (2020): e9961.
- [Silva-Quiroz et al, 2019] Silva-Quiroz, R., Rivera, A.L., Ordoñez, P., Gay-García, C., & Frank, A. Atmospheric blockages as trigger of environmental contingencies in Mexico City. *Heliyon* 5.7 (2019): e02099.
- [Sippel et al, 2016] Sippel, S., Lange, H., Mahecha, M.D., Hauhs, M., Bodesheim, P., Kaminski, T., et al. Diagnosing the dynamics of observed and simulated ecosystem gross primary productivity with time causal information theory quantifiers. *PloS One*, 11.10 (2016): e0164960.

- [Song et al., 2010] Song, J., Lei, W., Bei, N., Zavala, M., De Foy, B., Volkamer, R., et al. Ozone response to emission changes: a modeling study during the MCMA-2006/MILAGRO Campaign. 1foldr Import 2019-10-08 Batch 6. (2010).
- [Soto, 2017] Soto Coloballes, N.V. El control de la contaminación atmosférica en México (1970-1980): tensiones y coincidencias entre el sector salud y los industriales. *Dynamis*, 37.1 (2017): 187-209.
- [Stephens et al., 2008] Stephens, S., Madronich, S., Wu, F., Olson, J.B., Ramos, R., Retama, A., & Munoz, R. (2008). Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub> and O<sub>3</sub> during 1986–2007. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8.17 (2008): 5313-5325.
- [Stock et al., 2014] Stock, Z. S., Russo, M. R., & Pyle, J. A. (2014). Representing ozone extremes in European megacities: the importance of resolution in a global chemistry climate model. *Atmospheric Chemistry & Physics* 14.8 (2014): 3899–3912.
- [Stoica & Moses, 2005] Stoica, P., & Moses, R.L. Spectral analysis of signals. (Prentice Hall, New Jersey, 2005).
- [Storch & Zwiers, 2001] Von Storch, H., & Zwiers, F.W. Statistical analysis in climate research. (Cambridge University Press, 2001).
- [Takens, 1981] Takens, F. Detecting strange attractors in turbulence. *Dynamical systems and turbulence*, Warwick 1980. (Springer, Berlin, Heidelberg, 1981). pp. 366-381.
- [Taleb, 2007] Taleb, N.N. The black swan: The impact of the highly improbable. Vol. 2. (Random house, 2007).
- [Tirosh & Schnell, 2016] Tirosh, E., & Schnell, I. The relationship between ambient carbon monoxide and heart rate variability—a systematic world review—2015. *Environmental Science and Pollution Research* 23.21 (2016): 21157-21164.
- [Toledo et al., 2019] Toledo-Roy, J.C., Rivera, A.L., & Frank, A. Symmetry, criticality and complex systems. In *AIP Conference Proceedings* 2150.1 (2019): 020014.
- [Turner et al., 2015] Turner, M.C., Jerrett, M., Pope, C.A., Krewski, D., Gapstur, S.M., Diver, W.R., Beckerman, B.S., Marshall, J.D., Su, J., Crouse, D.L., Burnett, R.T. Long-Term Ozone exposure and mortality in a large prospective study. *American Journal of Respiratory Critical Care Med.* 193 (2015): 1134–1142.
- [Velarde & Robledo, 2018] Velarde, C., & Robledo, A. Manifestations of the onset of chaos in condensed matter and complex systems. *The European Physical Journal Special Topics*, 227.5 (2018): 645-660.
- [Walter & Duncan, 1967] Walker, S.H., & Duncan, D.B. Estimation of the probability of an event as a function of several independent variables. *Biometrika*, 54.1 (1967): 167-179.

- [Wang et al., 2018] Wang, C., Jun B., & Rikkert, M.O. Early warning signals for critical transitions in cardiopulmonary health, related to air pollution in an urban Chinese population. *Environment International* 121 (2018): 240-249.
- [Wang et al., 2010] Wang, Tao, et al. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: secondary pollutants and regional impact. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10.16 (2010): 7603-7615.
- [Wasserstein & Lazar, 2016] Wasserstein, R.L., & Lazar, N.A. The ASA statement on p-values: context, process, and purpose. *The American Statistician* (2016): 129-133.
- [WHO, 2016] World Health Organization (WHO) Expert Consultation: Available evidence for the future update of the WHO Global Air Quality Guidelines (AQGs) (2016) [WWW Document], 2020. URL <https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/publications/2016/who-expert-consultation-available-evidence-for-the-future-update-of-the-who-global-air-quality-guidelines-aqgs-2016> (accessed 7.25.20).
- [WMO, 1996] World Meteorological Organization (1996) WMO Statement on the Status of the Global Climate in 1995. No 838.
- [Yáñez-Márquez et al, 2008] Yáñez-Márquez, C., López-Yáñez, I., & Morales, G. D. L. L. S. (2008). Analysis and prediction of air quality data with the gamma classifier. In *Iberoamerican Congress on Pattern Recognition* (pp. 651-658). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [Zavala et al., 2017] Zavala, M., Molina, L.T., Yacovitch, T.I., Fortner, E.C., Roscioli, J.R., Floerchinger, C., et al. Emission factors of black carbon and co-pollutants from diesel vehicles in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17.24 (2017): 15293.
- [Zhang et al., 2009] Zhang, Y., Dubey, MK., Olsen, SC., Zheng, J., & Zhang R. Comparisons of WRF/Chem simulations in Mexico City with ground-based RAMA measurements during the 2006-MILAGRO. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (2009): 3777-3798.
- [Zeileis et al., 2001] Zeileis, A., Leisch, F., Hornik, K., & Kleiber, C. *Strucchange*. An R package for testing for structural change in linear regression models. Report Series SFB "Adaptive Information Systems and Modelling in Economics and Management Science", 55. SFB Adaptive Information Systems and Modelling in Economics and Management Science, WU Vienna University of Economics and Business, Vienna. (2001).
- [Zhou et al., 2018] Zhou, Shan S., et al. Coupling between surface ozone and leaf area index in a chemical transport model: strength of feedback and implications for ozone air quality and vegetation health. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18.19 (2018): 14133-14148.

# Apéndice 1

## El modelo de Ising como un sistema complejo

El modelo de Ising [Ising, 1925; McCoy & Wu, 2014] es un modelo estadístico de física para el ferromagnetismo. Es paradigmático tanto para los sistemas en los que los fenómenos cooperativos desempeñan un papel importante como para el estudio de las transiciones de fase física considerando que el sistema solo tiene dos estados posibles [Morales et al., 2015; Machta, 2006].

En el modelo de Ising, consideramos una malla de momentos magnéticos, como se muestra en la Fig. 5.1. En cada sitio de red, el momento magnético local está representado por un *spin*, dibujado como una flecha en la figura. Suponemos que el spin solo tiene dos estados posibles, ya sea apuntando hacia arriba o hacia abajo. Matemáticamente, representamos el spin en el sitio  $i$  mediante la variable  $\sigma_i = \pm 1$ . Donde  $+1$  significa que el spin está apuntando hacia arriba, y  $-1$  significa que está apuntando hacia abajo.

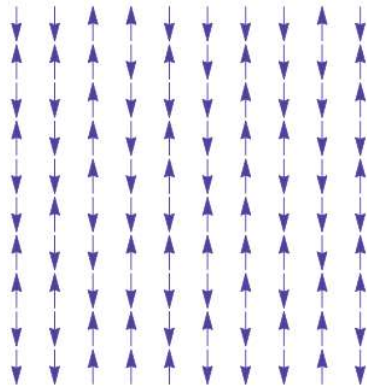


Figura 5.1: Ejemplo del modelo de Ising en una red bidimensional

La energía para el modelo de Ising incluye dos contribuciones: la interacción entre spines vecinos y el efecto de un campo magnético aplicado en cada spin individual. Cada uno de estos sitios de spin  $\sigma$  interactúa con sus vecinos más cercanos con una

energía de interacción dada por

$$H(\sigma) = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_{i=1}^{2N} B_i \sigma_i, \quad (5.1)$$

donde la primera suma corre solo a través de los vecinos más cercanos;  $J_{ij}$  representa la fuerza de acoplamiento entre los spines  $i$  y  $j$ . Si este acoplamiento es positivo, los spines vecinos tenderán a alinearse en paralelo entre sí, ya que esto minimiza la energía;  $B_i$  es el campo magnético externo que actúa en el sitio  $i$  y  $\mu$  es el momento magnético. En este trabajo, por simplicidad, hemos considerado el caso donde  $J_{ij}$  es constante y no hay campo magnético externo ( $B_i = 0$ ). La probabilidad de que el sistema esté en una configuración determinada depende de la energía de la configuración y del valor del parámetro  $T$ , que se identifica como la temperatura del sistema. Esta probabilidad viene dada por la distribución de Boltzmann:

$$P_\beta(\sigma) = \frac{e^{\beta H(\sigma)}}{Z_\beta}, \quad (5.2)$$

donde  $\beta = (kT)^{-1}$ ,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $Z_\beta$  se conoce como la función de partición.

El orden presente en el sistema se mide a través de la magnetización total  $M$ , definida como

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sigma_i. \quad (5.3)$$

En este trabajo nos centraremos en el modelo de Ising bidimensional. Para estudiar la dinámica del modelo realizaremos una simulación numérica utilizando el algoritmo Metropolis [Metropolis et al., 1953], que genera sucesivamente distintas configuraciones de spin. Es bien sabido que el sistema pasa por una transición de fase cuando  $T$  es igual a un valor crítico ( $T_C$ ). Por debajo de este valor crítico, el sistema experimenta una magnetización espontánea y todos los spines tienden a alinearse (panel izquierdo de la Fig. 5.2). Para temperaturas superiores a  $T_C$ , el sistema se vuelve paramagnético, la magnetización total del sistema es cero en promedio teniendo orientados al azar los spines (panel derecho de la Fig. 5.2). En el punto crítico ( $T = T_C$ ), se forman y destruyen continuamente *islas* con spines orientados en la misma dirección, en una amplia gama de escalas, con la distribución de los tamaños de los grupos siguiendo una ley de potencia [Morales et al., 2015]. Debido a la existencia de regiones con la misma orientación que sobreviven tiempos largos, cualquier perturbación al sistema se transmite a todos los puntos del mismo sin morir súbitamente como ocurre fuera de la temperatura crítica  $T_C$ . La dinámica en el punto crítico no está determinada completamente por los spines vecinos (como ocurre a  $T < T_C$ ) ni por el azar (como pasa a  $T > T_C$ ).

Los resultados de la simulación numérica usando el algoritmo de Metropolis para las series de tiempo de la magnetización se muestran en la Fig. 5.3, con su análisis estadístico en la Tabla 5.1, mientras que para la energía aparecen en la Fig. 5.4 y la Tabla 5.2. Cabe resaltar que en la temperatura crítica tanto la magnetización como



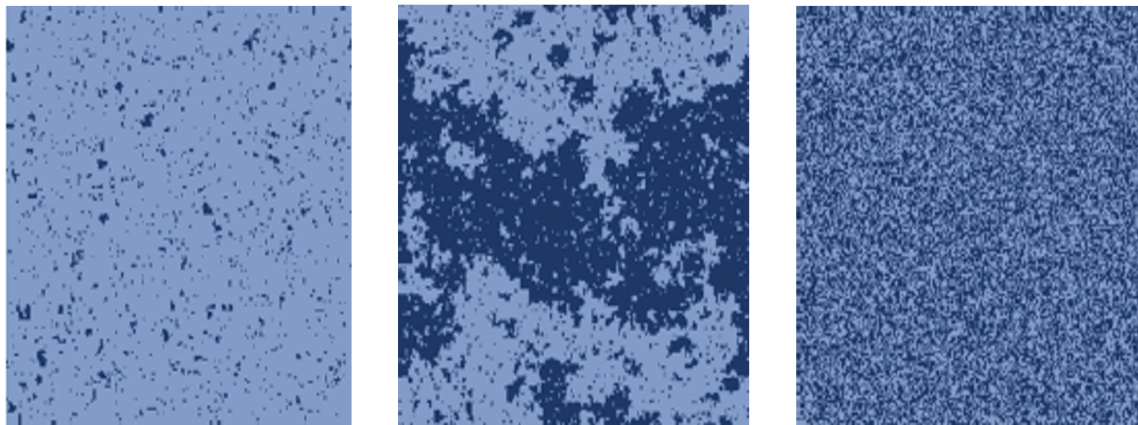


Figura 5.2: Configuraciones espaciales típicas para un modelo de Ising bidimensional. Se muestran tres regímenes de temperatura:  $T < T_C$  (izquierda),  $T \approx T_C$  (centro) y  $T > T_C$  (derecha). Azul claro representa spin con  $\sigma = +1$  y oscuro corresponden a  $\sigma = -1$ .

T (°K)	$\mu$	$\sigma$	$sk$	$\kappa$
1.0	$0.99915 \pm 0.00002$	$0.0063 \pm 0.0003$	$-65 \pm 3$	$(4.6 \pm 0.4) \times 10^3$
2.0	$0.9111 \pm 0.0001$	$0.0119 \pm 0.0003$	$-11.2 \pm 0.7$	$5\,320 \pm 20$
2.1	$0.5 \pm 0.7$	$0.14 \pm 0.03$	$-2 \pm 3$	$16 \pm 6$
$T_C$	$0.0 \pm 0.5$	$0.2 \pm 0.1$	$-0.1 \pm 1$	$0 \pm 1$
3.0	$-0.001 \pm 0.001$	$0.0342 \pm 0.0004$	$0.03 \pm 0.05$	$0.03 \pm 0.08$
10	$-0.00003 \pm 0.00007$	$0.0125 \pm 0.0001$	$0.00 \pm 0.02$	$0.00 \pm 0.04$

Tabla 5.1: Análisis estadístico para la magnetización en el modelo de Ising a distintas temperaturas.

la energía tienen su máxima desviación estandar y el mínimo valor de  $\alpha$  (Tabla 5.3). Para temperaturas muy pequeñas, la métrica del espacio de momentos estadísticos tanto para la magnetización como para la energía es muy grande, indicando que se está lejos de la gaussianidad y  $\alpha \approx 2$ , lo cual corresponde a un ruido browniano, a una dinámica determinista, conforme la temperatura es mayor que la  $T_C$ , la magnetización se vuelve gaussiana.

En la primera fila de la Fig. 5.3 mostramos ejemplos típicos para las series de tiempo de magnetización a diferentes temperaturas (debajo, por encima de la temperatura crítica y la temperatura crítica en sí). A partir del comportamiento de las series de tiempo, el estado del sistema, en la temperatura crítica, es invariante en escala. Aparentemente, el sistema en el punto crítico se comporta como un sistema invariante de escala si los comparamos con los resultados de la Fig. 3.2. Abajo de la temperatura crítica, la magnetización toma un valor único con oscilaciones que van disminuyendo alrededor de la mediana de los datos. Arriba de la  $T_C$ , las series de tiempo tienen grandes fluctuaciones características de pérdida de correlaciones. Los histogramas de la distribución se presentan en el segundo renglón de la Fig. 5.3. Fuera

T (°K)	$\mu$	$\sigma$	$sk$	$\kappa$
1.0	$39942 \pm 1$	$48 \pm 6$	$29 \pm 3$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^3$
2.0	$34910 \pm 3$	$353 \pm 4$	$0.6 \pm 0.2$	$5 \pm 2$
2.1	$33080 \pm 50$	$740 \pm 50$	$4.8 \pm 0.7$	$65 \pm 10$
$T_C$	$-28300 \pm 100$	$770 \pm 50$	$0.5 \pm 0.2$	$4 \pm 1$
3.0	$-16349 \pm 5$	$381 \pm 2$	$0.11 \pm 0.05$	$1.4 \pm 0.8$
10	$-4067 \pm 5$	$291 \pm 2$	$0.00 \pm 0.04$	$0.1 \pm 0.1$

Tabla 5.2: Análisis estadístico para la energía en el modelo de Ising a distintas temperaturas.

T (°K)	$\alpha_M$	$\alpha_E$	$\alpha = \alpha_E/\alpha_M$
1.0	$(7.2 \pm 0.8) \times 10^6$	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^7$	$1.9 \pm 0.2$
2.0	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^5$	$400 \pm 200$	$0.019 \pm 0.009$
2.1	$(2.9 \pm 0.8) \times 10^4$	$110 \pm 50$	$0.03 \pm 0.01$
$T_C$	$(4 \pm 3) \times 10^3$	$140 \pm 60$	$35 \pm 10$
3.0	$(1.0 \pm 5) \times 10^{-6}$	$60 \pm 30$	$60 \pm 30$
10	$(1.0 \pm 0)$	$2 \pm 1$	$2 \pm 1$

Tabla 5.3: Métrica de los momentos estadísticos para la magnetización y la energía en el modelo de Ising a distintas temperaturas.

de la temperatura crítica las distribuciones son muy leptocúrticas con una dispersión pequeña. Los diagramas de Poincaré (tercera fila de la Fig. 5.3) refuerzan el resultado de que el sistema es invariante de escala en  $T_C$ , donde se puede ver una elipse en este caso particular. Por debajo de la temperatura crítica, el sistema se comporta como un sistema correlacionado, ya que se puede ajustar una línea recta al gráfico. Por otro lado, para temperaturas superiores a las críticas, el gráfico muestra una distribución esférica, por lo que el sistema se considera no correlacionado. Termodinámicamente, estos dos resultados son comprensibles: para bajas temperaturas, el sistema presenta magnetización y todos los spines deben orientarse de la misma manera, haciendo que el sistema esté totalmente correlacionado. En el caso de temperaturas más altas, ya que los efectos termodinámicos son más importantes, los spines están orientadas al azar, lo que hace que el sistema no esté correlacionado. Debido a la complejidad del sistema, los resultados para el PSD (penúltima fila de la Fig. 5.3) no muestran un espectro simple. Fuera de la región crítica, el PSD presenta dos dinámicas, pudiendo ajustar dos rectas de tendencia, salvo para temperaturas muy altas en las que tenemos un PSD constante, característico de ruido blanco, dinámica aleatoria. Para la temperatura crítica, el sistema es invariante en escala con una pendiente de -1.8 [Morales et al., 2015]. En la última línea de la Fig. 5.3 se muestra el diagrama scree para la magnetización a diferentes temperaturas en el modelo de Ising.

Con respecto a las series temporales de energía, encontramos resultados similares, el punto crítico es invariante de escala, mostrando una clara transición de fase, una elipse en los diagramas de Poincaré y en PSD una pendiente alrededor de -1, con una

recta en el diagrama de scree con  $\beta = -1$ , correspondiente a ruido rosa.

### Alertas tempranas en el modelo de Ising

Como vimos en la sección anterior, el punto crítico está claramente caracterizado por los momentos estadísticos (ver tablas 5.1 y 5.2), por el parámetro  $\alpha$ , por la pendiente de la recta que mejor ajusta el PSD, por la pendiente de SSA, y por la elipse de los diagramas de Poincaré. De hecho, existen múltiples parámetros que pueden usarse como alertas tempranas de proximidad a la transición de fase (a  $T = T_C$ ) en el modelo de Ising tanto en magnetización como en energía [Morales et al., 2015]. Algunas de estas alertas para magnetización se muestran en la Fig. 5.5, donde la región crítica se marca en azul. Los momentos estadísticos sufren un cambio abrupto, la media decae, la varianza es máxima, la asimetría aumenta y la curtosis va de leptocúrtica a platicúrtica. Respecto a PSD, antes y después de  $T_C$ , la curva se quiebra volviéndose invariante de escala, por lo que la diferencia entre las pendientes se minimiza justo en el punto crítico. Otro resultado interesante es que la varianza de las series de tiempo decrece al aumentar el tamaño de la celda de simulación numérica, salvo en el punto crítico, en donde la varianza es independiente del tamaño de la muestra. La función de autocorrelación también se maximiza en el punto crítico.

El modelo de Ising que revisamos en esta sección nos permite establecer los puntos de referencia (benchmarks) de una región crítica y los parámetros que pueden servir como alertas tempranas de transiciones de fase: momentos estadísticos, correlaciones y densidad espectral de potencia. Estos parámetros serán los que evaluaremos en los datos de composición atmosférica y meteorológicos de la CDMX.

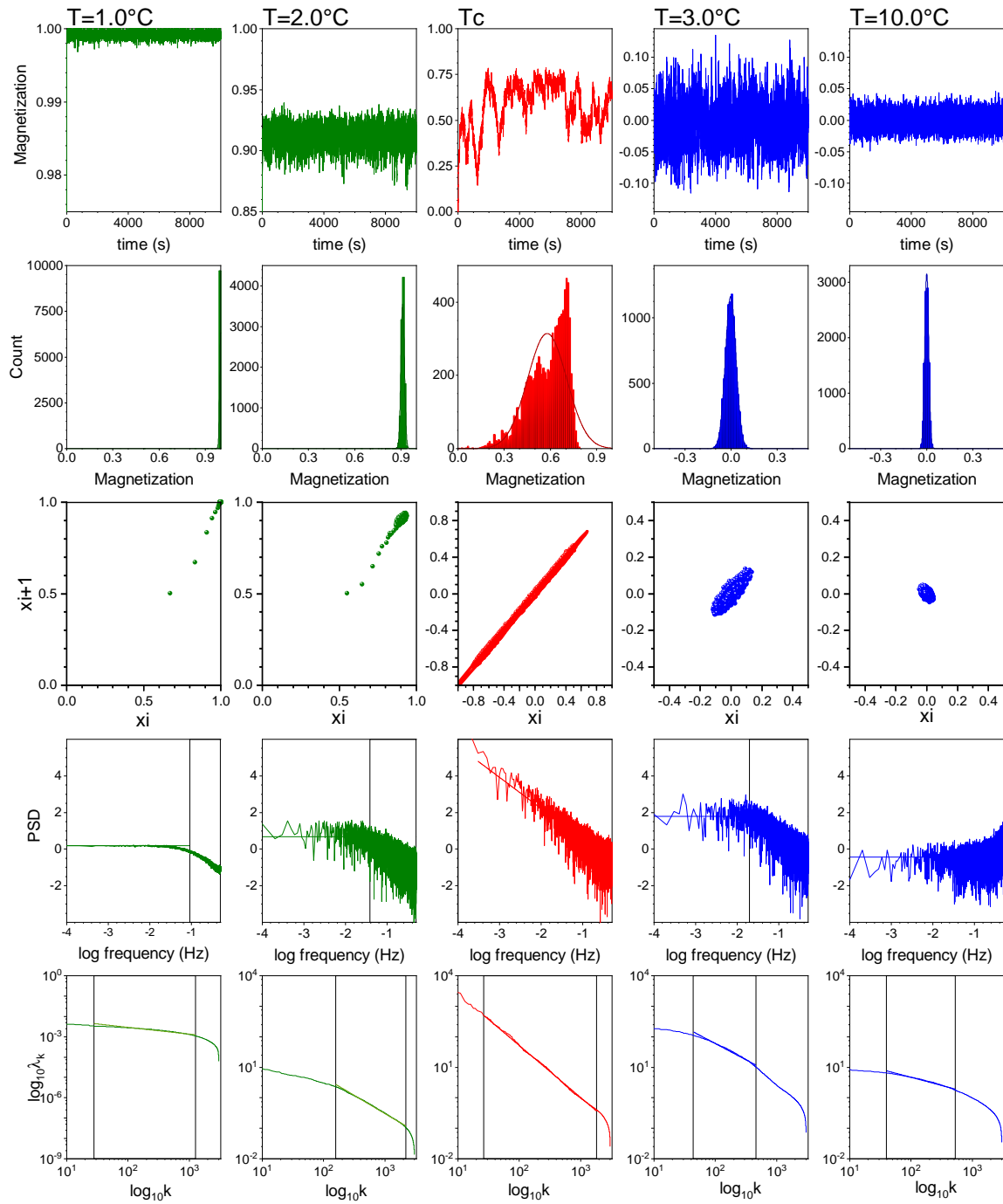


Figura 5.3: **Magnetización en el modelo de Ising.** Las columnas de izquierda a derecha corresponden a  $T$  de  $1.0^\circ$ ,  $2.0^\circ$ ,  $2.27^\circ$  (punto crítico),  $3.0^\circ$  y  $10.0^\circ\text{K}$ . De arriba a abajo aparecen las series de tiempo, los histogramas, los diagramas de Poincaré, PSD y el diagrama scree.

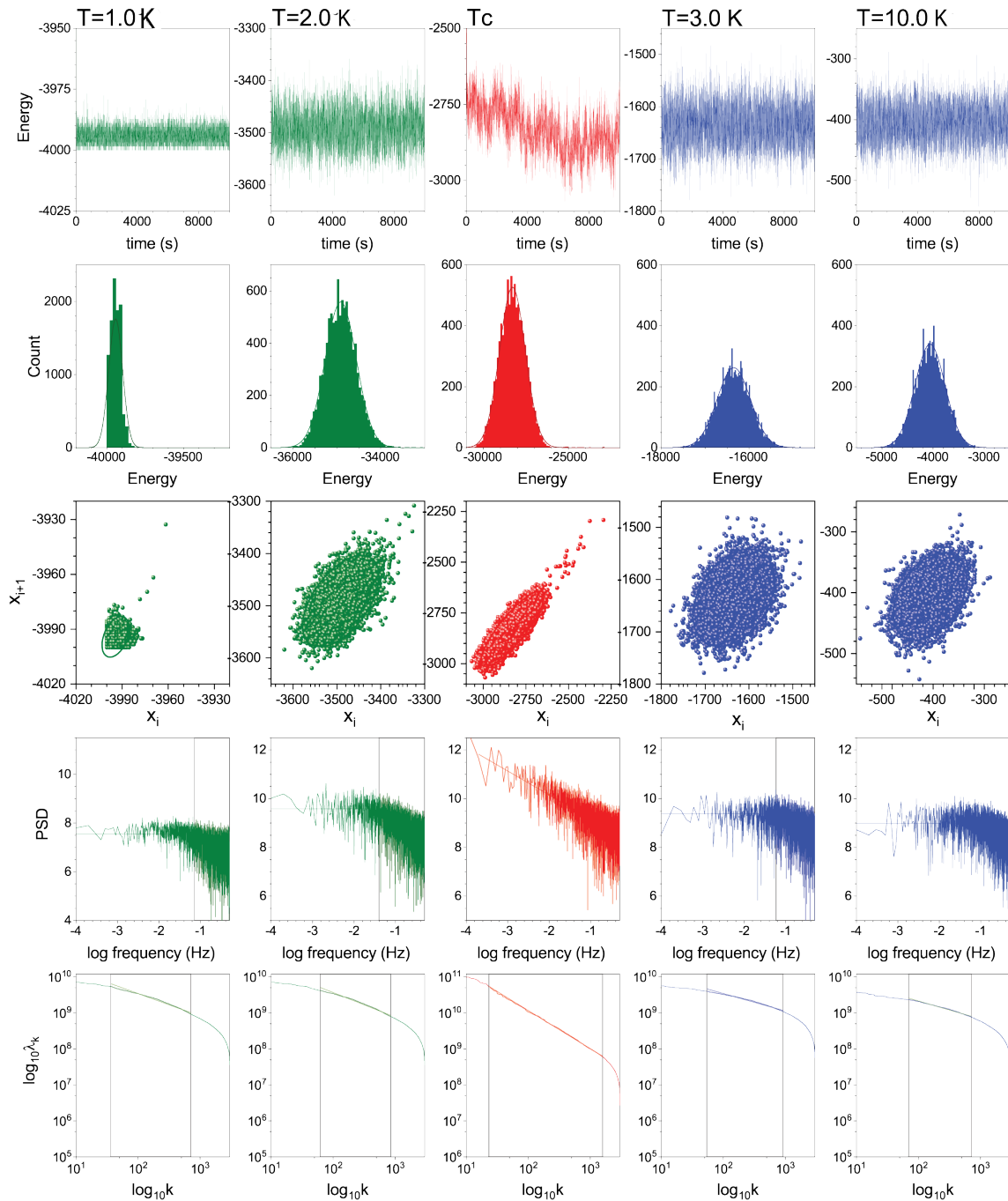


Figura 5.4: **Energía en el modelo de Ising.** Las columnas de izquierda a derecha corresponden a  $T$  de  $1.0^\circ$ ,  $2.0^\circ$ ,  $2.27^\circ$  (punto crítico),  $3.0^\circ$  y  $10.0^\circ\text{K}$ . De arriba a abajo aparecen las series de tiempo, los histogramas, los diagramas de Poincaré, PSD y el diagrama sree.

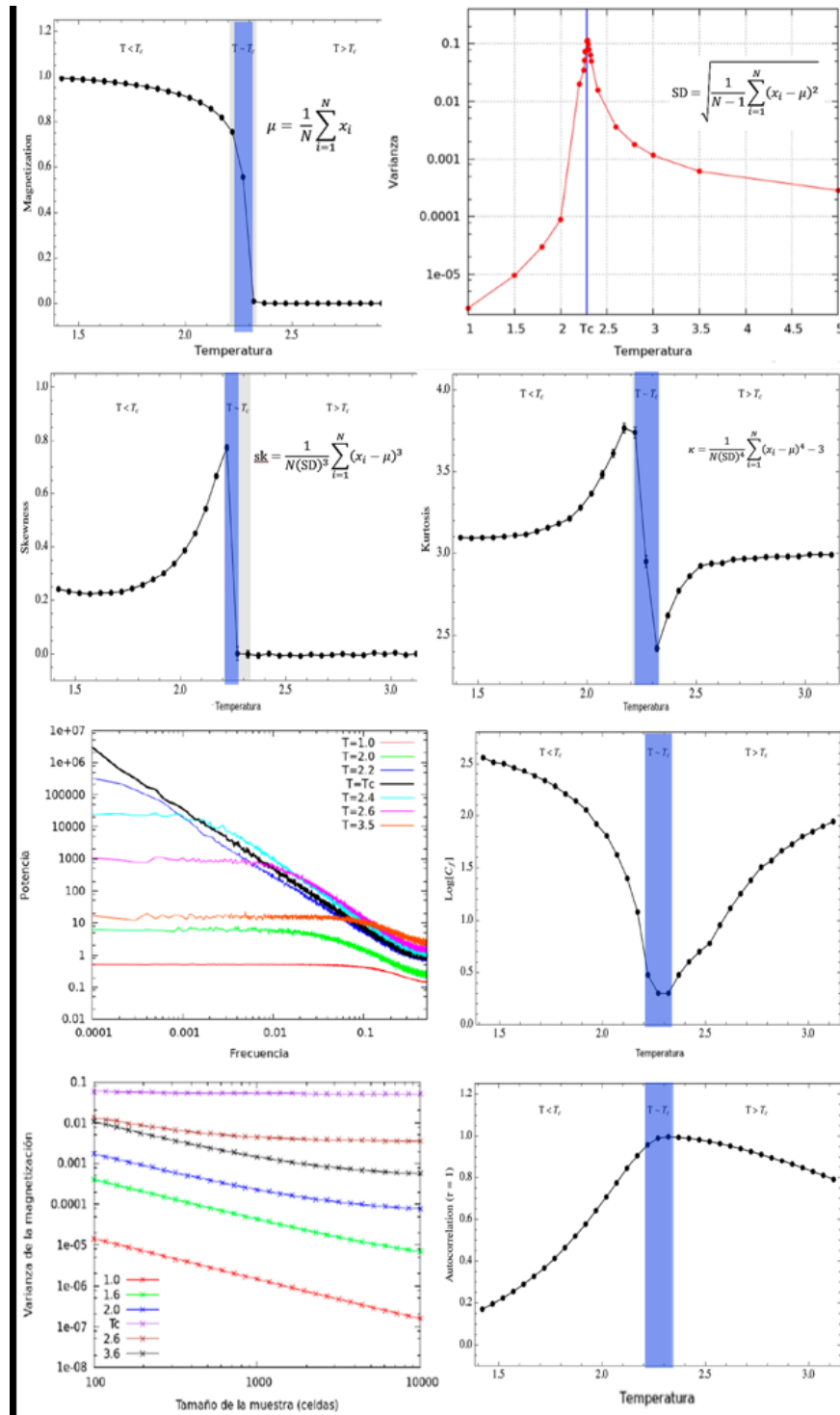


Figura 5.5: **Alertas tempranas en el modelo de Ising.** Como función de la temperatura se muestran los momentos estadísticos media, desviación estándar, sesgo y kurtosis, el PSD y el punto de quiebre entre las dinámicas; varianza en función del tamaño de la muestra y la función de autocorrelación.

## Apéndice 2

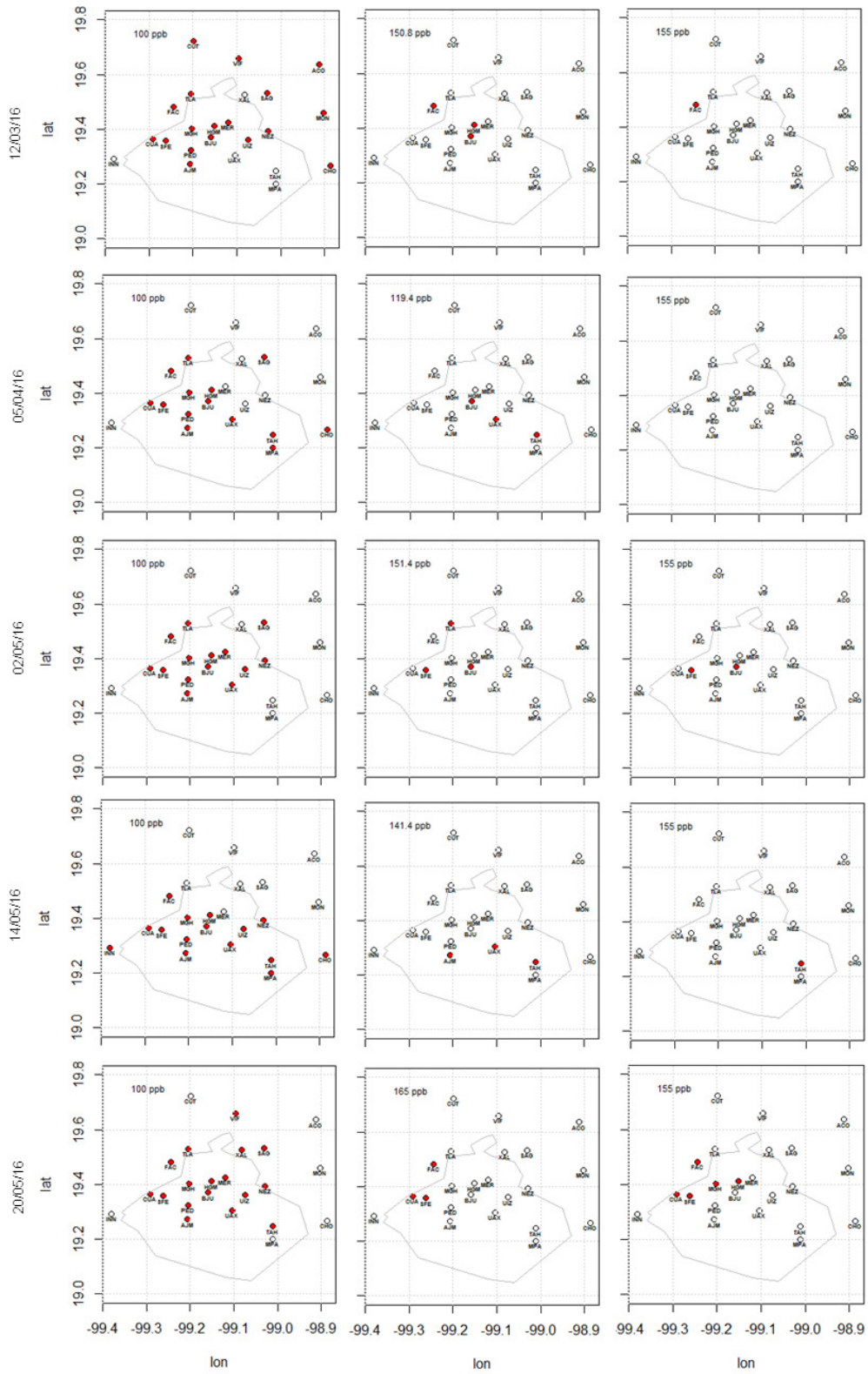


Figura 5.6: Panel de 23 estaciones de medición de  $O_3$ , en tres umbrales: 100 ppb columna izquierda; p90, columna central; 155 ppb columna derecha. Por renglones se tienen 5 diferentes fechas.



# Apéndice 3

Artículo publicado:

Silva-Quiroz, R., Rivera, A. L., Ordoñez, P., Gay-Garcia, C., & Frank, A. (2019). Atmospheric blockages as trigger of environmental contingencies in Mexico City. *Helicon* 5(7): e02099. DOI:10.1016/j.helicon.2019.e02099 [Silva-Quiroz et al, 2019].



# Atmospheric blockages as trigger of environmental contingencies in Mexico City<sup>☆</sup>

Rafael Silva-Quiroz<sup>a,b,\*</sup>, Ana Leonor Rivera<sup>b,c</sup>, Paulina Ordoñez<sup>d</sup>, Carlos Gay-García<sup>a,d</sup>,  
Alejandro Frank<sup>b,c,1</sup>

<sup>a</sup> Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Mexico City, 04510, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Ciencias de la Complejidad, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Mario de la Cueva 20, Insurgentes Cuicuilco, Mexico City, 04510, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Mexico City, 04510, Mexico

<sup>d</sup> Centro de Ciencias de la Atmósfera, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, Mexico City, 04510, Mexico

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Environmental sciences  
Atmospheric science  
Zone  
Atmospheric blocking  
Atmospheric composition  
Environmental contingencies  
Meteorology  
Statistics  
Atmospheric chemistry  
Air quality  
Environmental analysis  
Environmental pollution

## ABSTRACT

Atmospheric pollution in cities is due to several human factors, for instance the number of cars in circulation, fuel efficiency and industrial waste, as well as orographic and meteorological conditions that determine air circulation. Ozone contingencies cause health disorders on the population, making it important to understand the factors that trigger such contingencies. Here, we analyze meteorological (wind, temperature, relative humidity) and atmospheric composition (ozone, and NO<sub>x</sub>) data of five atmospheric monitoring stations on Mexico City, from March 2004 to May 2018, comparing normal days with the extreme days in the 90th percentile of ozone. Moreover, we present the synoptic patterns of the seasonal differences of geopotential height at 500 hPa between extreme and control days. We found that, in the dry-hot season (from March to May) an atmospheric blockage with meteorological conditions of almost no wind, low relative humidity, and small temperature fluctuations occurs. Because the air in the city permanently contains large amounts of ozone precursors like NO<sub>x</sub>, this meteorological scenario raises ozone levels to those of an environmental contingency. Thus, during the dry-hot season on Mexico City, ozone contingencies are triggered by atmospheric blocking. This scenario will be present in cities surrounded by mountains with high levels of Ozone precursors.

## 1. Introduction

Air pollution is a serious health problem, one that according to the World Health Organization (WHO) causes 3.7 million deaths worldwide annually (WHO, 2018), many of which are associated with respiratory diseases (Grigg, 2018), (Falcon-Rodriguez et al., 2017), but also with cardiac problems due to an autonomic nervous systems dysfunction (Buteau and Goldberg, 2016). Between the principal contaminants we found the tropospheric ozone, recognized as the second pollutant most detrimental to human health (Ebi and McGregor, 2008), and vegetation (Zhou et al., 2018). Roughly 5–20% of air pollution-related deaths are estimated to be linked to ozone (Anenberg et al., 2009), (Brauer et al., 2012). Ozone is also detrimental to crops and ecosystems health, impeding the uptake of carbon into the biosphere (Monks et al., 2015). It is also a greenhouse gas, so its regulation has an important role in climate

change mitigation (IPCC, 2013). Due to these, it has been identified as one of the principal trigger factors of pollution contingencies.

Ozone is not emitted directly into the atmosphere, it is produced by photo-chemical mechanisms from a wide variety of natural and anthropogenic precursors such as non-methane volatile organic compounds (VOC), carbon oxides (CO<sub>x</sub>), and nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), mainly emitted at the surface by combustion processes (Cohen et al., 2018). The tropospheric ozone concentration at any given location depends on the proximity to large sources of ozone precursors, the prevailing meteorological conditions, the stratosphere-troposphere exchange, and the long-range atmospheric transport (Lefohn et al., 2018). Overall, the emissions from vehicles dominate as a major source of ozone precursors in many cities (Monks et al., 2015), in particular in Mexico city (Paniagua et al., 2017).

<sup>☆</sup> **Capsule:** An atmospheric blockage in a city with closed orography and high levels of Ozone precursors triggers an environmental contingency.

\* Corresponding author at: Posgrado en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Mexico City, 04510, Mexico.

E-mail address: [sqrf@icloud.com](mailto:sqrf@icloud.com) (R. Silva-Quiroz).

<sup>1</sup> Member of *El Colegio Nacional México*.

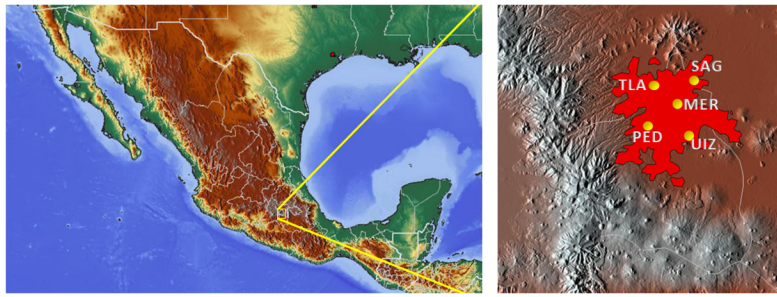


Fig. 1. Locations of RAMA measurement surface environmental monitoring stations used in this work in a orographic map. Metropolitan area is shown in red in the right image.

An air quality monitoring network of Mexico City was established in 1986, and has helped to document the evolution of some pollutants following the implementation of various emission-reduction programs (INE, 1998). The governmental measures have consisted in the creation of a program to limit the number of vehicles circulating -Programa Hoy No Circula- (PHNC). However, this measure has been widely criticized for not significantly improving air quality (Davis, 2008). Similar measures have been applied in the world. Beijing, for example, has attempted to reduce emissions and improve air quality before major events such as the Olympic Games (Wang et al., 2010). The principal problem with this type of measures is that it affects the mobility of the population and therefore the local economy, and it is not clear if they are efficient at reducing pollution levels. On March, 2006, the Megacity Initiative: Local and Global Research Observations (MILAGRO) measurement field campaign in Mexico City identified that any reduction in VOC emissions led to a decrease in the maximum ozone concentrations in the urban area of the city (Song et al., 2010). Other authors (Stephens et al., 2008) reported that only large reductions in  $\text{NO}_x$  emissions could effectively reduce ozone in the urban area of Mexico City. This behavior has been identified as characteristic of extra-tropical megacities in the Northern Hemisphere (Monks et al., 2015). In Mexico City this effect has become more pronounced in recent years because there is a significant reduction of CO and VOC emissions, but relatively steady  $\text{NO}_x$  emissions (Song et al., 2010).

Mexico's government declared an environmental contingency when a certain ozone concentration threshold is exceeded: in the 1990–2006 period the threshold was at 256 ppb, 221 ppb in the 2006–2012 period, 194 ppb in the 2012–2016 and 155 ppb since 2016 until the time this paper was written (Aire, 2018). These thresholds were based on epidemiological measurements determined by the incidences in respiratory diseases (Diario Oficial de la Federación, 2014). However, doing this, the results can be skewed. To avoid this, in this paper, from now on, environmental contingencies will be referred to events in which the ozone exceeds the 90th percentile levels (determined from data between 2004 and 2018, where the Ozone levels remained relatively controlled).

It is of great interest to determine when there will be an ozone environmental contingency in Mexico City. Ozone precursors in the city have concentrations that never become null, thus, our hypothesis is that meteorological factors could trigger ozone contingencies. Some studies have established the connection of tropospheric ozone with circulation patterns (e.g. Demuzere et al., 2009; Carvalho et al., 2010; Stock et al., 2014). In Mexico City, past studies noted a primary relationship between ozone concentration in Mexico City and ultraviolet (UV) radiation, where days with more UV radiation were associated with elevated surface ozone concentrations (Raga and Le Moynes, 1996). Other authors (Barrett and Raga, 2016) studied the synoptic-scale patterns associated with days of low and high ozone concentrations in winter and summer during the period (1986–2014). However, the highest ozone concentrations occurred in spring when the Mexico City area is characterized by intense solar radiation and high temperature which influence the ozone concentrations (ITF, 2017), which are nearly 30% higher than in the rest of the year (Barrett and Raga, 2016). The meteorological triggers

and the synoptic patterns associated to these ozone contingencies are not yet fully understood.

The main objective of this study is to identify the meteorological factors and synoptic patterns leading to extreme ozone events in the metropolitan area of Mexico City during the sunny and hot spring. This article is organized as follows. Section 2 describes the data used as well as the methodology applied. In section 3 the main results are presented and discussed. Finally, conclusions are given in Section 4.

## 2. Data and methods

### 2.1. Local data time series

In order to determine factors that unleash environmental contingencies in the metropolitan area of Mexico City, meteorological data was analyzed: temperature (T), wind speed (WSP) and relative humidity (RH), as well as air pollutant data: Nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), and ozone ( $\text{O}_3$ ). The data used was obtained from the environmental government network of the city -Red Automática de Monitoreo Atmosférico, RAMA, the description of the acquisition methodology is detailed on <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php>.

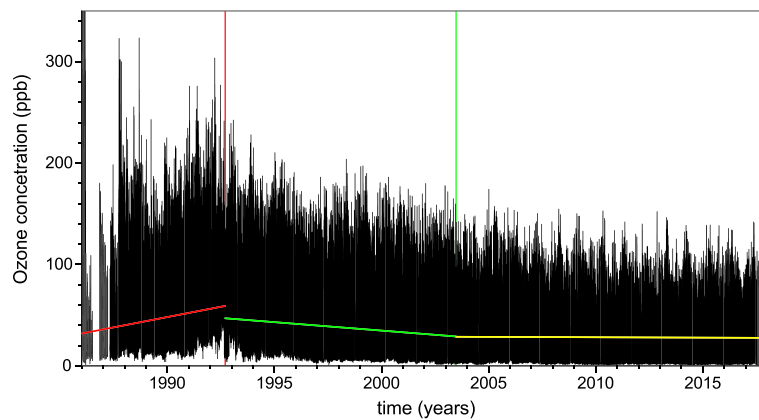
We consider only five RAMA stations due to the quality of the data (less than 10% in missing data) and because their records go back to 1986:

- San Agustín (SAG) at 2241 m height, latitude  $-99.030324$ , longitude  $19.532968$ ,
- Tlalnepantla (TLA) at 2311 m height, latitude  $-99.204597$ , longitude  $19.529077$ ,
- Merced (MER) at 2245 m height, latitude  $-99.119594$ , longitude  $19.424610$ ,
- UAM Iztapalapa (UIZ) at 2221 m height, latitude  $-99.073880$ , longitude  $19.360794$ , and
- Pedregal (PED) at 2326 m height, latitude  $-99.204136$ , longitude  $19.325146$ .

These stations are localized in the orographic map of Fig. 1. Data on these stations is recorded hourly.

In this work, the 90th local percentile at each of the five urban sites was defined as the threshold for the ozone contingency events: for MER 133 ppb of ozone concentration; SAG 113; UIZ 135; TLA 124; and PED 148. Time series for the daily maximum ozone values of each station were transformed to a binary format, if the value exceeded the 90th percentile, the number one was assigned, otherwise the number was set to zero. If in a single day three of the five stations added a value greater than or equal to 3, the day was considered as an ozone contingency event. Once the events were identified, the 24 hours prior to that maximum were extracted from the data set in all the variables. In this way, by combining all the cases, a composite can be created. In the results section, the patterns observed in each variable will be discussed.

We also used historic Upper-air soundings at the Mexico City International Airport (MEX; elevation 2230 m) to analyze the mid-



**Fig. 2.** Atmospheric ozone concentration on Mexico city from January 1986 to June 2018. Minimum squares best linear fit found three tendencies: an increasing tendency with a slope of  $(4.1 \pm 0.1)$  ppb/h from January 17, 1986 to September 14, 1992 (red line), a decreasing one with a slope of  $(-1.67 \pm 0.04)$  ppb/h from September 14, 1992 to June 25, 2003 (green line), and since then, an almost constant behavior with a slope of  $(-0.14 \pm 0.02)$  ppb/h (yellow line).

troposphere wind velocity over the city in the period 2004 to 2018. These soundings were obtained from the University of Wyoming (<http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>). We confine our analysis to just afternoon soundings (0000 UTC; 1700 local time). Climate Hazards Group InfraRed Precipitation (CHIRPS) database (Funk et al., 2015) was also used for the grid point in which Mexico City is located. This database integrates  $0.05^\circ$  resolution satellite imagery with in-situ station data and it was shown by Perdigón-Morales et al. (2018) to properly reproduce the precipitation over Mexico.

The data used to compute these composites was obtained from the ERA-Interim reanalysis for the period of 2004–2017 (Dee et al., 2011). Daily values were obtained by averaging the 6-hourly data of geopotential heights at 500 hPa and potential temperature at the dynamical tropopause at  $1^\circ \times 1^\circ$  horizontal resolution.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Ozone concentration in Mexico City

Average of the tropospheric ozone concentration in the five Mexico City RAMA stations taken hourly is plotted in Fig. 2. In the plot can be seen three distinctive regions of increasing, decreasing and of constant tendency. By mean squares adjustment of the data, we found for each region the best linear adjustment to the data (maximum Pearson's  $r$ , minimum  $R^2$ ):

- from January 17, 1986 to September 14, 1992, we found an increasing tendency with a slope of  $(4.1 \pm 0.1)$  ppb/h, leading to ozone levels that surpassed those suggested by the World Health Organization (WHO, 2018),
- from September 14, 1992 to June 25, 2003, there was a decreasing tendency with a slope of  $(-1.67 \pm 0.04)$  ppb/h. In this region ozone concentration was still above healthy levels, for most of the year,
- from June 25, 2003 to June 1, 2018, an almost constant average tendency was found, with a slope of  $(-0.14 \pm 0.02)$  ppb/h.

In this paper we limit our analysis to the region of average constant trend.

Before the middle of the 90's, Particulate Matter (PM) was the most common pollutant due to the industrial activity within the city (Soto-Coloballes, 2017). In addition, the levels of lead in the environment became critical, so the chemical additives in gasoline were changed (PROFECO, 2014). These new additives reduced lead but produced greater amounts of  $\text{NO}_x$ . In this scenario ozone levels during the 1990s surpassed the level suggested by the World Health Organization (WHO, 2018). At the beginning of the 90's, the highest peak of ozone concentration was reached, and numerous birds died in the city. Fortunately,

Mexico City's government implemented drastic measures like taking out many industries from the city, closing the Azcapotzalco Oil Refinery, implementing a change in the composition of gasoline and diesel, a road space rationing program, restrictions on private vehicles circulation, the annual engine verification of vehicles, the change to catalytic conversion in motors, etc. (INE, 1998). With these policies the tendency of ozone concentration started to decrease. However, in the middle of 2003 the city's atmospheric composition reached a steady state with a constant tendency of ozone concentration. Even when  $\text{NO}_x$ , one of the principal precursors of ozone, diminished in the atmosphere during weekends, the ozone levels has a similar daily profile, independent of the day of the week (see Fig. 3), confirming as shown by others authors (Stephens et al., 2008) the observation that there is always enough precursors to produce ozone. Thus, the tropospheric composition in Mexico City is in a permanent condition that can generate an ozone environmental contingency if a meteorological trigger occurs.

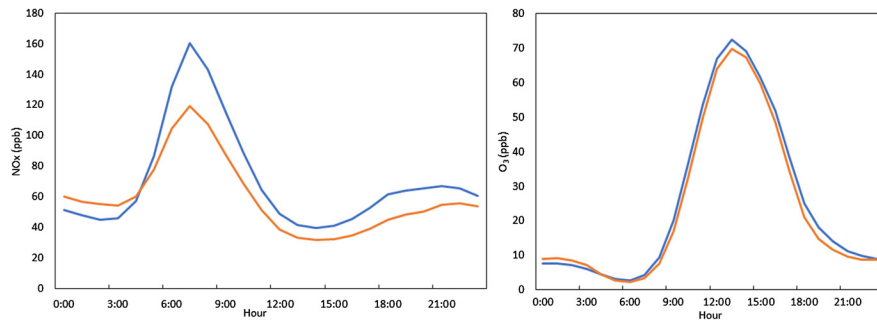
The annual cycle of average surface ozone concentrations (ppb) for the five RAMA stations during the period 2004–2018 are illustrated in the Fig. 1 of supplementary material. In such figure the observations are smoothed using a 30-day running mean. The dry-hot season (which in Mexico corresponds to spring) occurs during the months of March–April–May (MAM). MAM, which is the warmest season in Mexico City, is the time of the year which displays a growing tendency in the levels of ozone. This coincides with what was recently reported for previous years (Retama et al., 2015); (Barrett and Raga, 2016).

Considering all these factors, we focused our study in the data from five RAMA stations (MER, TLA, SAG, UIZ, PED) on the MAM season (March–April–May) from March 2004 to May 2018, defining a contingency day when 3 or more stations have ozone levels above the 90th percentile, as discussed before.

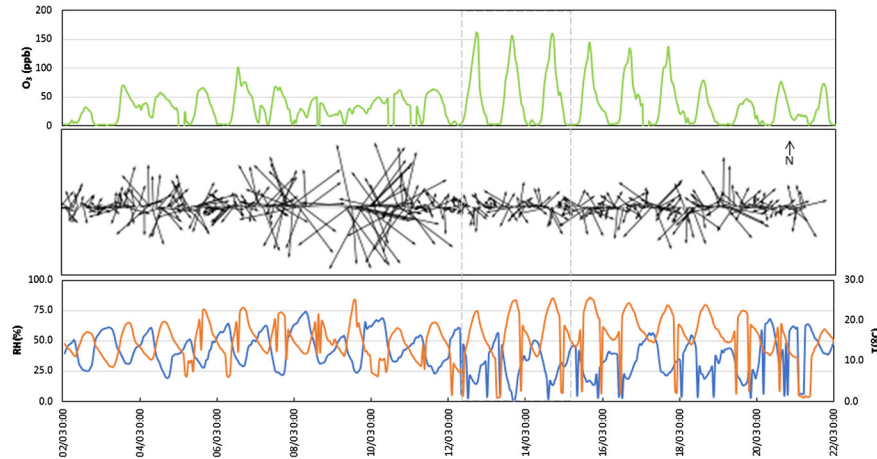
#### 3.2. Meteorological factors on contingency events

As an example of a typical contingency event on MAM, Fig. 4 shows meteorological variables (temperature, relative humidity, surface wind speed and direction) and ozone concentration before, during and after the ozone contingency of March 12, 2016. It is clearly seen that about one day before the contingency, there are diminished winds, low humidity, and high temperature with less daily fluctuations. These happens in 91% of the contingency events between 2004 to 2018.

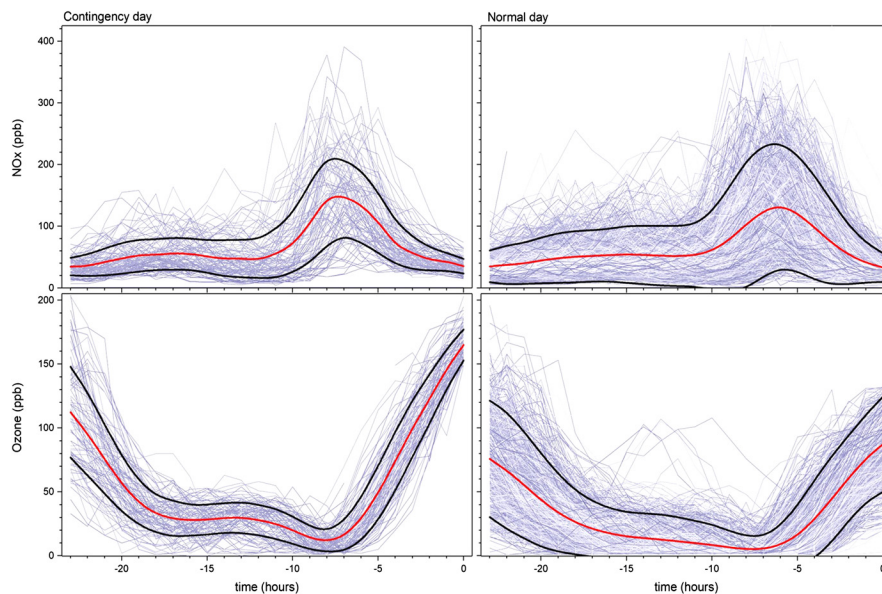
To compare environmental contingency days respect to normal days, composites are plotted with the behavior of each variable shown during the 24 hours prior to an extreme event in the contingency panels at the left-hand of Fig. 5 and Fig. 6, and to normal days selected randomly in the right-hand panels. Each gray line on the plots corresponds to one day, while the red line is the mean of all the days. The black lines correspond to one standard deviation above and under the mean.



**Fig. 3.** Average NO<sub>x</sub> (left panel) and ozone (right panel) concentrations as function of the hour of the day on weekends (orange line) and from Monday to Friday (blue line). Data from UNAM meteorological station average values from January 2004 until June 2018.



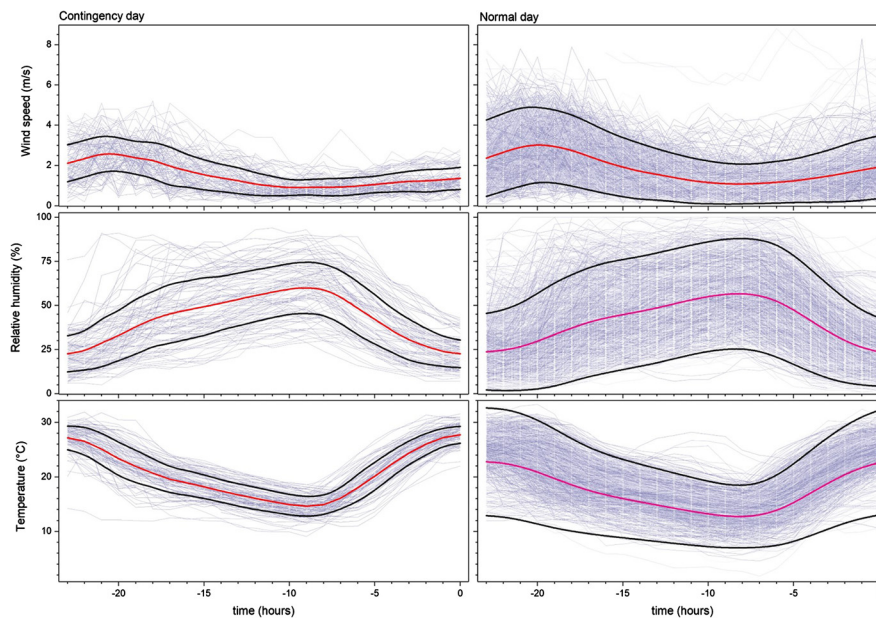
**Fig. 4.** Temporal records before, during and after the Ozone environmental contingency of March 12, 2016 (delimited by the vertical lines). Ozone concentration is in the Upper panel, wind speed and direction are in the middle panel, while lower panel correspond to temperature (orange line) and relative humidity (blue line).



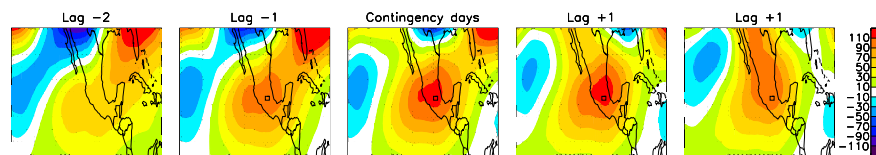
**Fig. 5.** NO<sub>x</sub> (upper panels) and ozone (lower panels) concentrations as function of time for the 24 hours previous to all environmental contingency days (left panels), and normal days (right panels) during MAM from 2004 to 2018. Red line is the mean of all the days on each panel, while black lines correspond to one standard deviation above and under the mean.

Table 1 shows the mean  $\pm$  standard deviation values for each variable during all the 90th percent extreme events on the MAM period between 2004 and 2018. In the case of environmental contingencies, all the variables show statistically significant less dispersion than on normal days with a significant lower surface wind speed.

With respect to the NO<sub>x</sub> precursors (Fig. 5), it is seen that the maximum concentration is around six hours before the ozone maximum. Another maximum corresponds to the emissions of the previous night. Both maxima coincide with the rush hour. For ozone, zero time indicates the time when it is maximum. As expected, the levels decrease to



**Fig. 6.** Meteorological factors as function of time for the 24 hours previous to all environmental contingency days (left panels), and normal days (right panels) during MAM from 2004 to 2017. From top to bottom are wind speed, relative humidity and temperature. Red line is the mean of all the days on each panel, while black lines correspond to one standard deviation above and under the mean.



**Fig. 7.** Composites of geopotential height anomalies at 500 hPa (m) for the extreme ozone events (MAM, 2005–2016, middle panel), 2 days before, and 2 days after these events.

**Table 1**

Average values of atmospheric composition and meteorological variables during environmental contingency and normal days.

Variable	Environmental contingencies	Normal days
NO <sub>x</sub> (ppb)	92 ± 40	89 ± 49
Ozone (ppb)	81 ± 12*	45 ± 19
Surface Wind Speed (m/s)	1.76 ± 0.09*	3.1 ± 2
500 hPa Wind Speed (m/s)	5.5 ± 2.3	6.4 ± 4.6
Relative Humidity (%)	48 ± 7*	38 ± 12
Temperature (°C)	25 ± 2*	17 ± 9

\* Indicates statistically significant difference.

almost zero in the night hours, so a valley-shaped pattern can be seen. Surprisingly, even when NO<sub>x</sub> levels are not statistically significant different between normal and contingency days (Table 1), ozone is higher as expected (by definition contingency days are in the upper 90% of the data).

Regarding the meteorological variables, all are statistically significant different on contingency compared with normal days (see Table 1). An appreciable decrease in surface wind speed (WSP) is observed (see Fig. 6). In the case of relative humidity (RH) there is also a decreasing profile. Otherwise, the temperature (T) is significantly higher. High temperature indicates conditions favorable for photochemical ozone production and the lower wind speed values prevent horizontal dispersion and vertical mixing of air, probably related to stagnation of air masses (Dawson et al. (2008); Garrido-Perez et al. (2018) and references therein).

In fact, a simple Air Stagnation Indices (ASI) that have widely been employed in the literature as a good indicator of episodes of Ozone are based on three meteorological variables: upper-air wind speed, near-

surface wind speed and precipitation (Garrido-Perez et al., 2018 and references therein). In our best knowledge an stagnation index has not been established for Mexico City, however, here we observe lower wind speed velocities and daily total precipitation under 1.0 mm (i.e. a dry day) for extreme ozone days.

### 3.3. Synoptic patterns

Fig. 7 depicts the seasonal differences (MAM) of geopotential height at 500 hPa (Z500) between the ozone percentile 90 (P90) days and the remaining days. The evolution of anomalies is investigated by plotting composites for 2 days before and 2 days after the extreme events. Most extreme ozone events occur under positive anomalies of Z500 which represent slow moving anticyclonic circulations centered over Mexico City which produce subsidence over the region, inhibiting the convection and are favoring the air stagnation.

Fig. 8 shows the temporal evolution of the wave breaking through the differences of potential temperature in the tropopause between the ozone P90 days and the remaining days. The Subtropical North American wave breaking is anticyclonic (anticlockwise); that is, cold air moves equatorward and eastward (negative values in blue) to the west of warm air that moves poleward and westward (positive values in red).

Atmospheric blocking has been associated with surface extreme temperature, including heat waves, and with surface air quality (Ordóñez et al., 2017). Several studies show that traditional mid-latitude blocking results from persistent large-scale Rossby wave breaking (e.g. Polvani and Kushner, 2002; Berrisford et al., 2007; O’Kane et al., 2013; 2016). However, recently (Rodrigues and Woollings, 2017) identified subtropical South America as region where Rossby wave breaking impacts making blockings to occurs. We now examine if the Z500 differences found over central Mexico (subtropical North America) are linked to

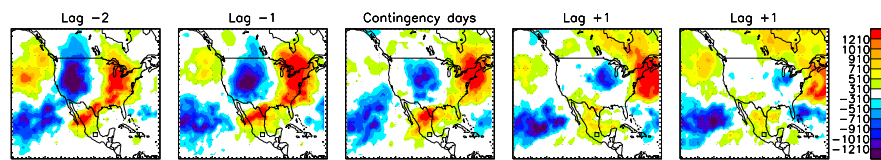


Fig. 8. Composites of anomalies of potential temperature on the tropopause ( $-2$  PVU surface) for extreme ozone events and 2 days before and 2 days after these events.

wave-breaking events. For this purpose, we used the methodology of Rodrigues and Woolings adapted from Pelly and Hoskins (2003) based on potential vorticity-potential temperature relationship. Fig. 8 shows the temporal evolution of the wave breaking through the differences of potential temperature on the tropopause between the ozone P90 days and the remaining days. The Subtropical North American wave breaking is anticyclonic (anticlockwise); that is, cold air moves equatorward and eastward (negative values in blue) to the west of warm air that moves poleward and westward (positive values in red). These composites reveal evidence of Rossby wave breaking. Therefore, this study infers that changes in large-scale atmospheric dynamics could substantially affect air quality in Mexico City.

#### 4. Conclusions

In this article, the 90th percentile of Ozone concentration in Mexico City's troposphere measure by five RAMA stations was defined as the threshold for determining environmental contingencies. We study the hot-dry season from March to May of the years of stable ozone concentrations (2004 to 2018). In all cases of contingency, we found in the previous day, a stable atmosphere with almost no winds, and small fluctuations in temperature and relative humidity. Reanalysis data shows that in all the cases studied, the atmospheric blockage is due to thermal inversion by subsidence producing an accumulation of pollutants.

Ozone episodes over Mexico City are associated with elevated temperatures (exceeding  $8^{\circ}\text{C}$ ) together with air stagnation (weak winds and anticyclonic circulation in the lower troposphere). In fact, extreme ozone days over Mexico City are collocated with positive anomalies of geopotential height anomalies at 500 hPa exceeding 110 m.

In rather populated region with elevated emissions and near to mountains such Mexico City, under these stagnant synoptic conditions, the local-scale circulations of mountain flow are generated, which favor the cycling of pollutants and its precursors and therefore the photochemical production of ozone. Because of the complex terrain and atmospheric composition of Mexico City, it is possible to anticipate an environmental contingency monitoring meteorological conditions. As shown in the results, many of these air stagnation situations have their origin in atmospheric blockings, situations that can be predicted with a certain degree of certainty, when RWB occurs. We have provide a picture of the weather situations responsible for the elevated ozone concentrations over Mexico City. The findings affirm the role large-scale circulation plays on local stagnation and therefore in unhealthy air quality. However, we would like to emphasize that these results are based on composites, therefore these relationships are likely to vary for individual cases, which is a motivation for a deeper understanding of the large-scale circulation features involved in the subtropical blocking formation. In a future work we are planning to use a model like the Pasquill-Gifford (Jilani, 2009) to explain the impact of the state of thermal-dynamic atmospheric balance and the height of the mixing layer on the trigger of Ozone contingencies.

#### Declarations

##### Author contribution statement

Rafael Silva: Performed the experiments; Analyzed and interpreted the data; Wrote the paper.

Ana Leonor Rivera: Conceived and designed the experiments; Analyzed and interpreted the data; Wrote the paper.

Alejandro Frank: Conceived and designed the experiments; Wrote the paper.

Paulina Ordoñez Lopez, Carlos Gay: Analyzed and interpreted the data; Wrote the paper.

##### Funding statement

This work was partially supported by CONACYT through Fronteras grant FC-2016-1/2277, and the Universidad Nacional Autónoma de México through DGAPA-PAPIIT IN113619 and PAPIIME PE103519.

##### Competing interest statement

The authors declare no conflict of interest.

##### Additional information

Data associated with this study has been deposited at <http://www.aire.cdmx.gob.mx>.

##### Acknowledgements

Authors thank J.A. Lopez-Rivera for helping with manuscript edition.

##### References

- Aire, 2018. Mexico City air quality monitoring, online available at: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/>, data downloaded in June 2018.
- Anenberg, S.C., West, J.J., Fiore, A.M., Jaffe, D.A., Prather, M.J., Bergmann, D., Zang, G., 2009. Intercontinental impacts of ozone pollution on human mortality. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6482–6487.
- Barrett, B., Raga, G., 2016. Variability of winter and summer surface ozone in Mexico City on the intraseasonal time scale. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (23), 15359–15370.
- Berrisford, P., Hoskins, B.J., Tyrllis, E., 2007. Blocking and Rossby wave breaking on the dynamical tropopause in the Southern Hemisphere. *J. Atmos. Sci.* 64 (8), 2881–2898.
- Brauer, M., Amann, M., Burnett, R.T., Cohen, A., Dentener, F., Ezzati, M., Thurston, G.D., 2012. Exposure assessment for estimation of the global burden of disease attributable to outdoor air pollution. *Environ. Sci. Technol.* 46, 652–660.
- Buteau, S., Goldberg, M.S., 2016. A structured review of panel studies used to investigate associations between ambient air pollution and heart rate variability. *Environ. Res.* 148, 207–247.
- Carvalho, A., Monteiro, A., Ribeiro, I., Tchepel, O., Miranda, A.I., Borrego, C., Casares, J.J., 2010. High ozone levels in the northeast of Portugal: analysis and characterization. *Atmos. Environ.* 44 (8), 1020–1031.
- Cohen, Y., Petetin, H., Thouret, V., Maréchal, V., Josse, B., Clark, H., Boulanger, D., 2018. Climatology and long-term evolution of ozone and carbon monoxide in the upper troposphere–lower stratosphere (UTLS) at northern midlatitudes, as seen by IAGOS from 1995 to 2013. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (8), 5415–5453.
- Davis, L.W., 2008. The effect of driving restrictions on air quality in Mexico City. *J. Polit. Econ.* 116 (1), 38–81.
- Dawson, J.P., Racherla, P.N., Lynn, B.H., Adams, P.J., Pandis, S.N., 2008. Simulating present-day and future air quality as climate changes: model evaluation. *Atmos. Environ.* 42 (19), 4551–4566.
- Dee, D.P., Uppala, S.M., Simmons, A.J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Bechtold, P., 2011. The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 137, 553–597.
- Demuzere, M., Trigo, R.M., Vila-Guerau de Arellano, J., Van Lipzig, N.P.M., 2009. The impact of weather and atmospheric circulation on O<sub>3</sub> and PM<sub>10</sub> levels at a rural mid-latitude site. *Atmos. Chem. Phys.* 9 (8), 2695–2714.

- Diario Oficial de la Federación, 2014. NORMA Oficial Mexicana NOM-020-SSA1-2014, Salud ambiental. Valor límite permisible para la concentración de ozono (O<sub>3</sub>) en el aire ambiente y criterios para su evaluación. SEGOB, Mexico. Available online <http://www.dof.gob.mx/nota-detalle.php?codigo=5356801&fecha=19/08/2014>.
- Ebi, K.L., McGregor, G., 2008. Climate change, tropospheric ozone and particulate matter, and health impacts. *Environ. Health Perspect.* 116 (11), 1449–1455.
- Falcon-Rodriguez, C.I., De Vizcaya-Ruiz, A., Rosas-Pérez, I.A., Osornio-Vargas, Á.R., Segura-Medina, P., 2017. Inhalation of concentrated PM<sub>2.5</sub> from Mexico City acts as an adjuvant in a Guinea pig model of allergic asthma. *Environ. Pollut.* 228, 474–483.
- Funk, C., Peterson, P., Landsfeld, M., Pedreros, D., Verdin, J., Shukla, S., Michaelsen, J., 2015. The climate hazards infrared precipitation with stations—a new environmental record for monitoring extremes. *Sci. Data* 2, 150066.
- Garrido-Perez, J.M., Ordóñez, C., García-Herrera, R., Barriopedro, D., 2018. Air stagnation in Europe: spatiotemporal variability and impact on air quality. *Sci. Total Environ.* 645, 1238–1252.
- Grigg, J., 2018. Air pollution and respiratory infection—an emerging and troubling association. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 148 (6), 700.
- Instituto Nacional de Ecología (INE), 1998. Segundo Informe sobre la Calidad del Aire en Ciudades Mexicanas – 1997, Mexico City, online available at: <https://sinaica.inecc.gob.mx/archivo/informes/2doInforme.pdf>.
- IPCC, 2013. Climate Change 2013 – the Physical Science Basis. Cambridge University Press, Cambridge.
- Strategies for mitigating air pollution in Mexico City. International best practice. Online available at: <https://www.itf-oecd.org/strategies-mitigating-air-pollution-Mexico-city>, 2017.
- Jilani, A.B., 2009. Atmospheric Dispersion and Consequence Modeling of Radiological Emergencies. Doctoral dissertation, Pakistan Institute of Engineering & Applied Sciences, Nilore, Islamabad, Pakistan.
- Lefohn, A.S., Malley, C.S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., De Marco, A., 2018. Tropospheric ozone assessment report: global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research. *Elem. Sci. Anth.* 6, 28.
- Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Stevenson, D.S., 2015. Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (15), 8889–8973.
- O’Kane, T.J., Risbey, J.S., Franzke, C., Horenko, I., Monselesan, D.P., 2013. Changes in the metastability of the midlatitude Southern Hemisphere circulation and the utility of nonstationary cluster analysis and split-flow blocking indices as diagnostic tools. *J. Atmos. Sci.* 70, 824–842.
- O’Kane, T.J., Risbey, J.S., Monselesan, D.P., Horenko, I., Franzke, C.L., 2016. On the dynamics of persistent states and their secular trends in the waveguides of the Southern Hemisphere troposphere. *Clim. Dyn.* 46 (11–12), 3567–3597.
- Ordóñez, C., Barriopedro, D., García-Herrera, R., Sousa, P.M., Schnell, J.L., 2017. Regional responses of surface ozone in Europe to the location of high-latitude blocks and subtropical ridges. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (4), 3111–3131.
- Paniagua, I.Y.H., Clemitshaw, K.C., Mendoza, A., 2017. Observed trends in ground-level O<sub>3</sub> in Monterrey, Mexico, during 1993–2014: comparison with Mexico City and Guadalajara. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (14), 9163–9185.
- Pelly, J.L., Hoskins, B.J., 2003. A new perspective on blocking. *J. Atmos. Sci.* 60 (5), 743–755.
- Perdigón-Morales, J., Romero-Centeno, R., Pérez, P.O., Barrett, B.S., 2018. The midsummer drought in Mexico: perspectives on duration and intensity from the CHIRPS precipitation database. *Int. J. Climatol.* 38 (5), 2174–2186.
- Polvani, L.M., Kushner, P.J., 2002. Tropospheric response to stratospheric perturbations in a relatively simple general circulation model. *Geophys. Res. Lett.* 29 (7), 1114.
- PROFECO, 2014. Gasoline quality norms in Mexico City, online available at: [https://www.profeco.gob.mx/revista/publicaciones/adelantos\\_04/gasolina\\_jul04.pdf](https://www.profeco.gob.mx/revista/publicaciones/adelantos_04/gasolina_jul04.pdf).
- Raga, G.B., Le Moine, L., 1996. On the nature of air pollution dynamics in Mexico City—I. Nonlinear analysis. *Atmos. Environ.* 30 (23), 3987–3993.
- Retama, A., Baumgardner, D., Raga, G.B., McMeeking, G.R., Walker, J.W., 2015. Seasonal and diurnal trends in black carbon properties and co-pollutants in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (16), 9693–9709.
- Rodriguez, R.R., Woollings, T., 2017. Impact of atmospheric blocking on South America in austral summer. *J. Climate* 30 (5), 1821–1837.
- Song, J., Lei, W., Bei, N., Zavala, M., de Foy, B., Volkamer, R., Cardenas, B., Zheng, J., Zhang, R., Molina, L.T., 2010. Ozone response to emission changes: a modeling study during the MCMA-2006/MILAGRO Campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 3827–3846.
- Soto-Coloballes, N.V., 2017. El control de la contaminación atmosférica en México (1970–1980): tensiones y coincidencias entre el sector salud y los industriales. *Dinamiz* 37 (1), 187–209.
- Stephens, S., Madronich, S., Wu, F., Olson, J.B., Ramos, R., Retama, A., Muñoz, R., 2008. Weekly patterns of Mexico City’s surface concentrations of CO, NO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub> and O<sub>3</sub> during 1986–2007. *Atmos. Chem. Phys.* 8 (17), 5313–5325.
- Stock, Z.S., Russo, M.R., Pyle, J.A., 2014. Representing ozone extremes in European megacities: the importance of resolution in a global chemistry climate model. *Atmos. Chem. Phys.* 14 (8), 3899–3912.
- Wang, T., Nie, W., Gao, J., Xue, L.K., Gao, X.M., Wang, X., Wang, S.L., 2010. Air quality during the 2008 Beijing Olympics: secondary pollutants and regional impact. *Atmos. Chem. Phys.* 10 (16), 7603–7615.
- World Health Organization (WHO), 2018. Ambient (outdoor) air quality and health, online available at: [http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](http://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
- Zhou, S.S., Tai, A.P., Sun, S., Sadiq, M., Heald, C.L., Geddes, J.A., 2018. Coupling between surface ozone and leaf area index in a chemical transport model: strength of feedback and implications for ozone air quality and vegetation health. *Atmos. Chem. Phys.* 18 (19), 14133–14148.