



Convenio No. INE/ADE-051/2009

Informe Final

**Análisis y síntesis de los resultados de las
Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006 para su uso
en la formulación de estrategias en materia de
cambio climático y contaminación local en la ZMVM**

Preparado para:
Instituto Nacional de Ecología (INE)

Preparado por:
Molina Center for Energy and the Environment (MCE2)

<http://www.mce2.org>

Octubre 12, 2009

Tabla de Contenido

Prefacio	iii
Agradecimiento	iv
Lista de Participantes	v
RESUMEN EJECUTIVO	vii
Introducción	vii
Las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006	viii
– Hallazgos Importantes de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO 2006	x
Impactos de la Región de Tula en la Calidad del Aire de la ZMVM	xvi
– Hallazgos Importantes en el Estudio de las Emisiones de la Región de Tula	xvii
Estudios de Modelación de los Impactos Potenciales del Cambio Climático en la ZMVM	xviii
Implicaciones de Política Pública para el mejoramiento de la Calidad del Aire en la ZMVM utilizando Resultados Clave de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006	xx
Conclusiones	xxvi
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	5
3. METODOLOGÍA	5
3.1. Evaluación de los resultados de las investigaciones científicas de las campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006	5
3.2. Estudiar los impactos de las emisiones de SO ₂ provenientes de la región de Tula en la calidad del aire de la Ciudad de México	5
3.3. Estudios de modelación de los impactos potenciales del cambio climático en la ZMVM	6
4. RESULTADOS	6
4.1. Síntesis de los Resultados de las Investigaciones Científicas de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006	6
4.1.1. La Campaña MCMA-2003	7
4.1.2. Alcances de la Campaña MILAGRO-2006	8
4.1.3. Los Resultados de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006	12
4.1.3.1. Meteorología y dinámica	12
4.1.3.2. Emisiones de gases y partículas (PM) de la ZMVM	16
4.1.3.3. Compuestos orgánicos volátiles: fuentes y concentraciones	21
4.1.3.4. Fotoquímica urbana y regional	25
4.1.3.5. Partículas en el Aire Ambiente	30
4.1.3.6. Las propiedades ópticas de los aerosoles e influencias de la radiativas	38
4.1.3.7. Vuelos de INTEX-B sobre la Ciudad de México y el Golfo de México	42
4.1.3.8. Estudios de Salud	43
4.1.4. Implicaciones de política pública para el mejoramiento de la calidad del aire en la ZMVM utilizando resultados clave de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006	44

4.1.5. Investigaciones Futuras	50
4.1.6. Resumen	50
4.2. Estudio sobre los Impactos de las Emisiones de SO ₂ Provenientes de la Región de Tula en la Calidad del Aire de la ZMVM	51
4.2.1. Antecedentes	51
4.2.1.1. Emisiones y detección del SO ₂	52
4.2.1.2. Transporte por el viento a escala de Cuenca	53
4.2.1.3. Transporte de sulfuro	53
4.2.2. Metodologías	54
4.2.3. Síntesis de los estudios pertinentes a la región de Tula y sus posibles impactos en la ZMVM	56
4.2.3.1. Estudios meteorológicos de la Región Tula-Tepeji	56
4.2.3.2. Estudios de emisiones en la Región Tula-Tepeji	56
4.2.4. Impactos de las emisiones provenientes de la Región de Tula en la ZMVM utilizando técnicas de modelación	59
4.2.4.1. Resultados de modelación durante la Campaña MILAGRO/MCMA-2006 (Marzo, 2006)	59
4.2.4.2. Resultados de la modelación durante la Campaña de Monitoreo de Tula (20 de Octubre – 6 de Diciembre de 2008)	61
4.2.5. Impactos de las emisiones provenientes de la Región de Tula en la ZMVM utilizando técnicas estadísticas	66
4.2.5.1. Determinación de la calidad de los datos	67
4.2.5.2. Estacionalidad y periodicidad de las series de tiempo de SO ₂	67
4.2.5.3. Correlaciones espaciales de las series de tiempo de SO ₂	69
4.2.5.4. Aplicación de técnicas de teoría de límites máximos	71
4.2.6. Análisis de la influencia del volcán Popocatepetl en los niveles de SO ₂ en la ZMVM utilizando datos de actividad volcánica	72
4.2.7. Resumen	75
4.3. Estudios de Modelación de los Impactos Potenciales del Cambio Climático en la ZMVM	77
4.3.1. Antecedentes	77
4.3.2. Actividades de Modelación	79
4.3.2.1. Sensibilidad de formación de ozono con respecto cambio climático: Efecto de temperatura	79
4.3.2.2. Estudios de modelación usando reducción de escala y un modelo acoplado	84
5. CONCLUSIONES	90
BIBLIOGRAFÍA	95
Apéndice A. Lista de instituciones participantes e instrumentos empleados durante la Campaña MILAGRO	A1
Apéndice B. Metodologías y análisis de los impactos de las emisiones de SO ₂ provenientes de la Región de Tula y del volcán Popocatepetl	B1
Apéndice C. Lista de publicaciones como resultado de las campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006	C1

Prefacio

Este documento corresponde al Informe Final preparado por el Molina Center for Energy and the Environment (MCE2) y sus colaboradores para el Instituto Nacional de Ecología (INE) en concordancia con lo establecido por el proyecto de “Análisis y síntesis de los resultados de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006 para su uso en la formulación de estrategias en materia de cambio climático y contaminación local en la ZMVM.”

El informe está dividido en tres secciones principales de acuerdo con sus tres objetivos específicos: La primera sección presenta un análisis y síntesis de los resultados de las investigaciones científicas de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006 llevadas a cabo en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM). Se presenta un resumen de los hallazgos importantes, y sus implicaciones en el mejoramiento de la calidad del aire. La segunda sección describe una revisión de los estudios pertinentes a la región de Tula, y los resultados de las simulaciones numéricas y los análisis estadísticos presentes sobre los impactos de las emisiones de SO₂ provenientes de Tula y del volcán Popocatepetl en la calidad del aire de la ZMVM. La tercera sección se refiere a una revisión de los estudios actuales pertinentes al tema de los efectos del cambio climático en la calidad del aire a escala regional, que son el resultado de estudios de modelación llevados a cabo en el presente estudio.

La información adicional relacionada al plan de mediciones, logística, descripción de los sitios de medición, presentaciones de las reuniones científicas, y programa de educación y divulgación, se encuentra disponible de manera electrónica en el sitio del Molina Center <http://www.mce2.org>.

Agradecimiento

Este estudio ha sido posible gracias al apoyo, la dedicación y el trabajo de muchas instituciones y personas. Queremos agradecer su participación y esperamos continuar nuestra colaboración.

Nuestro agradecimiento va dirigido muy especialmente al Instituto Nacional de Ecología y la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales por su apoyo para este estudio. Agradecemos a la Comisión Federal de Electricidad por proporcionar el informe de Tula y a la Secretaría de Medio Ambiente del Gobierno de Distrito Federal por los datos utilizados en este estudio.

La Campaña MILAGRO/INTEX-B ha sido un esfuerzo de colaboración por parte de un gran número de participantes y agencias multinacionales. Los participantes de MILAGRO/INTEX-B agradecen a los gobiernos del Distrito Federal, Estado de México, Hidalgo y Veracruz y el Molina Center for Energy and the Environment por su apoyo logístico, así como también a las Secretarías del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Relaciones Internacionales, Defensa, y Economía de México y la Embajada de los Estados Unidos por el apoyo; al Instituto Mexicano del Petróleo, Universidad Tecnológica de Tecámac y Rancho La Bisnaga, sedes de los supersitios, así como a muchas otras instituciones mexicanas por su apoyo. La Campaña MILAGRO/INTEX-B fue patrocinada por la Fundación Nacional de la Ciencia (NSF), el Departamento de Energía (DOE), la Agencia Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) de los Estados Unidos, el Molina Center for Energy and the Environment (MCE2) y por muchas instituciones mexicanas, incluyendo la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la Comisión Ambiental Metropolitana del Valle de México (CAM), el Consejo Nacional de la Ciencia y Tecnología (CONACYT) y Petróleos Mexicanos (PEMEX).

Lista de Participantes

Molina Center for Energy and the Environment (MCE²) y sus colaboradores

- Dra. Luisa T. Molina, Presidenta del Molina Center for Energy and the Environment, responsable técnico por parte del MCE²
- Dra. Naifang Bei, Investigador del Molina Center for Energy and the Environment
- Dr. Wenfang Lei, Investigador del Molina Center for Energy and the Environment
- Dr. Guohui Li, Investigador del Molina Center for Energy and the Environment
- Dr. Erik Velasco, Investigador del Molina Center for Energy and the Environment
- Dr. Miguel Zavala, Investigador del Molina Center for Energy and the Environment
- Dr. Benjamin de Foy, Investigador de Saint Louis University (colaborador del estudio sobre los impactos de las emisiones de SO₂ de la Región de Tula y del volcán Popocatepetl)
- Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez, Investigador de la UNAM/CCA (colaborador de los estudios sobre los impactos de las emisiones de SO₂ de la Región de Tula y de modelación de los impactos del cambio climático)
- Dr. Jose Agustín García Reynoso, Investigador de la UNAM/CCA (colaborador de los estudios sobre los impactos de las emisiones de SO₂ de la Región de Tula y de modelación de los impactos del cambio climático)
- Dr. Michel Grutter, Investigador de la UNAM/CCA (colaborador del estudio sobre los impactos de las emisiones de SO₂ de la Región de Tula)
- Dr. Ernesto Caetano, Investigador de la UNAM/CCA (colaborador del estudio de modelación de los impactos del cambio climático)
- Dr. Manuel Suárez, Investigador de la UNAM (colaborador del estudio de modelación de los impactos del cambio climático)
- Dr. Hugo Delgado, Investigador de la UNAM (colaborador del estudio sobre los impactos de las emisiones de SO₂ del volcán Popocatepetl)
- Dr. Gustavo Sosa, Investigador del Instituto Mexicano del Petróleo (colaborador del estudio sobre los impactos de las emisiones de SO₂ de la Región de Tula)
- Quim. Armando Retama, Director de la RAMA, SMA-GDF y su equipo (colaborador del estudio sobre los impactos de las emisiones de SO₂ de la Región de Tula)
- Dr. Marcelo Mena, Investigador de MIT/Universidad Andrés Bello (colaborador del estudio de modelación de los impactos del cambio climático)

Fundación México – Estados Unidos para la Ciencia (FUMEC)

Ing. Guillermo Fernández de la Garza, Director Ejecutivo de la Fundación México – Estados Unidos para la Ciencia, A.C., responsable por parte de FUMEC.

Instituto Nacional de Ecología (INE) de la SEMARNAT

Biól. Julia Martínez Fernández, Coordinadora del Programa de Cambio Climático, Coordinación del Programa de Cambio Climático (CPCC), responsable por parte del INE

Ing. Luis Alberto Conde Álvarez.- Depto. de Métodos y Estudios de Mitigación en Materia de Elaboración de Inventarios de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero

M en C. Verónica Garibay Bravo, Directora de Investigación sobre Calidad del Aire, Dirección General de Investigación sobre la Contaminación Urbana y Regional (DGICUR)

Dra. Beatriz Cárdenas González, Directora de Investigación Experimental en Contaminación Atmosférica, DGCENICA

RESUMEN EJECUTIVO

INTRODUCCIÓN

Cada vez existe más evidencia de que las actividades humanas dentro de un mundo más globalizado, industrializado e interrelacionado, están influenciando tanto la calidad del aire como el clima, de una escala urbana y regional hasta una escala continental y mundial. El rápido crecimiento demográfico y la mayor demanda energética, son las principales fuerzas que impulsan los cambios ambientales sin precedentes. La mayor parte del crecimiento ocurre en las regiones urbanas y en áreas suburbanas circundantes, lo que lleva al fenómeno de las megaciudades (áreas urbanas con más de 10 millones de habitantes). Los asentamientos densamente poblados pero bien planificados y administrados pueden reducir la necesidad de realizar cambios en el uso del suelo, a la vez que proporcionan infraestructura y servicios. Sin embargo, muchas áreas urbanas sufren de una expansión descontrolada, y sus actividades son la causa principal de los problemas ambientales. Estos mega-centros de población humana llevan a incrementar la demanda de energía, la actividad industrial y transporte, lo cual aumenta la emisión de contaminantes en la atmósfera. La contaminación atmosférica y el cambio climático son dos de los retos ambientales más importantes de este siglo. Estos retos se tornan particularmente serios en un mundo en desarrollo, donde el rápido crecimiento de las megaciudades está ocasionando contaminación atmosférica muy severa y sin precedentes.

La redistribución geográfica de contaminantes, la evolución de sus propiedades químicas, físicas y ópticas, y los mecanismos para su eventual remoción de la atmósfera son muy complejos y obviamente muy importantes, aún cuando en la actualidad se tiene un conocimiento limitado de los mismos.

MILAGRO (**M**egacity **I**nitiative: **L**ocal **A**nd **G**lobal **R**esearch **O**bservations) es el primer proyecto de colaboración internacional enfocado en caracterizar la exportación de contaminantes atmosféricos generados en megaciudades. La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) – una de las megaciudades más grandes del mundo y la ciudad más poblada de Norteamérica – fue seleccionada como caso de estudio para caracterizar las fuentes, concentraciones, transporte, y procesos de transformación de los contaminantes emitidos a la atmósfera de la ZMVM y para evaluar los impactos regionales y globales de estas emisiones. Los hallazgos de este estudio son pertinentes a la evolución e impactos de contaminantes de muchas otras megaciudades.

Las investigaciones anteriores sobre la contaminación del aire en la ZMVM generaron el marco ideal para la planeación de MILAGRO, en particular la Campaña MCMA-2003, coordinada por el Programa Integral sobre Contaminación del Aire Urbano, Regional y Global en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (Massachusetts Institute of Technology, MIT), y auspiciada por la Comisión Ambiental Metropolitana del Valle de México (CAM) y la Fundación Nacional de la Ciencia (National Science Foundation, NSF) de los Estados Unidos, para actualizar y mejorar el inventario de emisiones, así como el conocimiento de los procesos químicos, de dispersión y transporte de los contaminantes emitidos hacia la atmósfera de la ZMVM. La Campaña MCMA-2003 se llevó a cabo en abril del 2003, que es la temporada del año cuando los procesos fotoquímicos son más intensos. En esta campaña se instrumentó un supersitio de medición y se utilizó también un laboratorio móvil para realizar mediciones en varios puntos de la ZMVM.

La Campaña MCMA-2003 generó una base de datos muy extensa con información científica muy valiosa que fue fundamental para la planeación de la Campaña MILAGRO.

El objetivo de este estudio es identificar y proponer elementos técnicos y científicos que contribuyan al diseño de estrategias y programas para reducir los impactos locales de la contaminación atmosférica en la ZMVM y su contribución en las emisiones globales a partir de la revisión exhaustiva y la sistematización de la información generada durante las campañas de mediciones MCMA-2003 y MILAGRO-2006. Los objetivos particulares son:

- Evaluar los resultados de las investigaciones científicas de las Campañas MCMA-2003/MILAGRO y sus impactos locales, regionales y globales.
- Evaluar la influencia de las fuentes de emisión ubicadas en la zona industrial de Tula en la calidad del aire de la ZMVM.
- Analizar la sensibilidad de los impactos del aumento de temperatura en la producción de contaminantes secundarios en la ZMVM.

LAS CAMPAÑAS MCMA-2003 Y MILAGRO-2006

Las Campañas MCMA-2002/2003 en febrero de 2002 y abril del 2003 proporcionaron mediciones detalladas de muchos oxidantes precursores y de productos fotoquímicos intermedios incluyendo radicales, así como de datos meteorológicos y de emisiones (Molina et al., 2007). Las campañas fueron fundamentales en la selección de la ZMVM como caso de estudio para la realización de MILAGRO, el primer proyecto colaborador internacional para examinar las características y el transporte de contaminantes atmosféricos generados en megaciudades que tuvo lugar en marzo del 2006 e involucró más de 450 científicos de 150 instituciones de 30 países.

La Campaña MILAGRO se dividió en cuatro componentes que fueron llevados a cabo simultáneamente durante marzo de 2006:

- 1) La Campaña MCMA-2006 (Mexico City Metropolitan Area – 2006)** investigó las emisiones y concentraciones de contaminantes de la superficie dentro de la ZMVM, así como su transporte y transformación, y sus efectos en la salud humana. MCMA-2006 fue dirigida por el Molina Center for Energy and the Environment con el apoyo del NSF y Departamento de Energía (Department of Energy, DOE) de Estados Unidos, varias agencias de investigación mexicanas, incluyendo CAM, Instituto Nacional de Ecología (INE) de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), el Consejo Nacional de la Ciencia y Tecnología (CONACYT) y Petróleos Mexicanos (PEMEX), y diversas instituciones europeas. La Campaña MCMA-2006 también proporcionó muchas de las mediciones urbanas necesarias para entender la evolución de las emisiones hacia una escala mayor, lo cual era el enfoque de sus campañas hermanas.

Con la finalidad de contribuir a la educación y capacitación de investigadores jóvenes y aumentar la conciencia pública enfocada en los problemas de contaminación atmosférica, el Molina Center, en colaboración con el Instituto Nacional de Ecología y otras instituciones locales, prepararon una serie de actividades educativas los cuales se

llevaron en paralelo con actividades científicas de investigadores mexicanos e internacionales.

- 2) **La Campaña MAX-Mex (Megacity Aerosol Experiment: Ciudad de México)** se enfocó a la formación y los cambios en la composición de los aerosoles de la megaciudad de México durante su transporte, y en cómo la naturaleza química y física de éstos afecta los coeficientes radiativos de dispersión y de absorción. MAX-Mex fue dirigido por el Programa de Ciencias Atmosféricas de la División de Investigación de Cambio Climático del DOE en colaboración con científicos auspiciados por el NSF, la Agencia Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) de los Estados Unidos, y diferentes instituciones mexicanas
- 3) **La Campaña MIRAGE-Mex (Megacity Impacts on Regional and Global Environments - Mexico)** investigó las transformaciones químicas y físicas de los gases y partículas en la pluma de contaminantes producida por la Ciudad de México, como caso de estudio para analizar los impactos de las megaciudades en el clima y en la composición atmosférica regional y global. MIRAGE-Mex fue dirigido por el National Center for Atmospheric Research (NCAR) en colaboración con investigadores y académicos patrocinados por el NSF.
- 4) **La Campaña INTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment–Phase B)** fue una campaña completamente integrada y diseñada para estudiar el transporte y transformación de gases y aerosoles en escalas transcontinentales e intercontinentales, así como para analizar su impacto en la calidad del aire y el clima. INTEX-B fue dirigido por la NASA en colaboración con NSF y DOE.

La fase de mediciones de la Campaña MILAGRO consistió en utilizar una amplia gama de instrumentos en superficie, aviones y satélites, los cuales pueden usarse en su totalidad para rastrear la evolución de la pluma urbana cuando ésta se mezcla con la atmósfera regional de fondo. Se instalaron tres supersitios distanciados 30 km cada uno de ellos, con el fin de examinar la evolución de la pluma emitida por la ciudad, el primer sitio se ubicó dentro del área urbana en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP, “T0”), el segundo en las afueras de la ciudad, en la Universidad Tecnológica de Tecámac en el Estado de México (“T1”), y el tercero completamente fuera de la zona urbana en el Rancho La Bisnaga en el Estado de Hidalgo (“T2”). Se incluyeron plataformas adicionales dentro y cerca de la Ciudad de México incluyendo unidades móviles equipadas con laboratorios científicos y “lidars” fijos y móviles. Siete aviones de investigación equipados con diversos instrumentos proporcionaron información sobre la atmósfera a diversas altitudes cubriendo una gran gama de instrumentos basados en satélites que apuntaron a la atmósfera, ofreciendo una cobertura geográfica aún más amplia. La campaña global fue complementada con pronósticos meteorológicos y simulaciones numéricas, observaciones por satélite y redes de superficie. En conjunto, estas observaciones científicas han proporcionado la caracterización más completa de la composición y química de la atmósfera urbana y regional en la ZMVM, lo cual ha requerido –y continuará requiriendo- de numerosos análisis y actividades de modelación para generar con ello, el máximo beneficio de la información recopilada.

La revisión de los resultados publicados de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006 ya ha mejorado significativamente nuestra comprensión de los procesos meteorológicos y fotoquímicos que contribuyen a la formación de ozono, aerosoles secundarios y otros

contaminantes y sus transporte y transformación. Los resultados más importantes obtenidos durante las dos campañas intensivas han sido ya presentados en las reuniones científicas de MCMA-2003/MILAGRO-2006, así como en conferencias internacionales y han sido comunicados a los funcionarios del gobierno mexicano. Los principales hallazgos de estas campañas han sido publicados en dos ediciones especiales de MCMA-2003 y de MILAGRO/INTEX-B en la revista científica Química y Física Atmosférica (*Atmospheric Chemistry and Physics*, ACP), así como en otras revistas arbitradas sobre ciencias atmosféricas y ambientales. Una lista de publicaciones como resultado de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006 se proporciona en Apéndice C.

Un artículo científico sobre la Campaña MILAGRO está preparándose en el que se han revisado más de 120 trabajos resultantes de la Campaña MILAGRO / INTEX-B que se han publicado o presentado, así como otros documentos pertinentes de la MCMA-2003, con el objetivo de proporcionar una guía general para la comunidad científica interesada en la comprensión de la calidad del aire en una megaciudad como la ZMVM y sus impactos locales y regionales. Una lista completa de los artículos revisados en este informe se encuentra disponible de manera electrónica en el sitio del Molina Center: <http://mce2.org/publications.html>. Todas las bases de datos y las publicaciones están disponibles a la comunidad científica interesada en evaluar el impacto de las emisiones urbanas en la salud humana, viabilidad del ecosistema, y cambio climático.

Hallazgos Importantes de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO 2006

Meteorología y Dinámica

- Las observaciones y los estudios de modelación muestran que en la mayoría de las condiciones, la exportación de los contaminantes desde la cuenca es relativamente rápida y el arrastre de los contaminantes de días anteriores no es un factor relevante en la fotoquímica del Valle.
- Las condiciones sinópticas generales y circulaciones de la capa límite fueron similares a aquellas reportadas por estudios anteriores de la ZMVM y consistentes con estudios previos de climatología, lo que sugiere que los resultados obtenidos en MILAGRO son aplicables a las condiciones generales de la ZMVM.
- Las mediciones meteorológicas en superficie y a cierta altitud junto con mediciones de gases traza y aerosoles, indican que el transporte a escala sinóptica de la pluma de contaminantes de la Ciudad de México fue predominantemente hacia el noreste, aunque circulaciones en escala regional transportaron contaminantes hacia los valles y cuencas de los alrededores durante algunos días.
- En escala de la cuenca, por la mañana los vientos del norte transportaron la pluma hacia el sur. En algunos días, la pluma fue transportada sobre el borde de la cuenca o a través del paso de las montañas en el sureste. Un flujo por la tarde desde el sur invirtió la dirección del flujo en el paso de las montañas y contribuyó a la ventilación de la pluma de la ZMVM hacia el noreste.
- Lidars en superficie y sobre plataformas aéreas, así como mediciones meteorológicas han mostrado múltiples capas de partículas, resultado de procesos de mezclado complejos sobre el centro de México.
- Los flujos de salida de contaminantes durante la noche tienen impactos fuertes en el transporte y la acumulación de contaminación en la cuenca, causando altas concentraciones de contaminantes.

- Se encontró que plumas generadas por quema de biomasa se transportan a la ZMVM desde cuencas de los alrededores y regiones periféricas.
- El volcán Popocatepetl tiene impactos muy limitados en la calidad del aire de la ZMVM debido a la elevación de las emisiones y a la estratificación vertical de los flujos de vientos. Sin embargo, estos impactos pueden ser mayores en escala regional.
- Las trayectorias de globos meteorológicos controlados (CMET) encontraron un fuerte fenómeno de capas múltiples de la pluma urbana, persistente hasta el Golfo de México, con transporte muy rápido a grandes altitudes.
- Los modelos meteorológicos a meso-escala capturaron las características principales del transporte de viento de la cuenca y fueron lo suficientemente exactos como para ayudar en el análisis e interpretación de datos.
- La combinación de los análisis de Perfiles de Viento de Radar y los estudios de modelación ayudaron a identificar las posibles fuentes de área de metales pesados; sin embargo, podrían usarse más análisis para identificar a éstos manera más precisa.

Emisiones de Gases y Partículas (PM) de la ZMVM

- MILAGRO demostró la sinergia de utilizar múltiples técnicas de análisis y plataformas e instrumentos para evaluar los inventarios de emisiones y reducir las incertidumbres asociadas. El proceso combinado ayuda a reducir las incertidumbres asociadas en las estimaciones de emisiones y provee una guía para determinar prioridades para el mejoramiento y refinamiento de los inventarios de emisiones.
- Los estudios de emisiones confirmaron que los vehículos con motor de combustión juegan un papel muy importante en el aporte de NO_x y precursores de VOCs en la fotoquímica extremadamente activa de la ZMVM. Estos vehículos de la ZMVM producen cantidades abundantes de PM primarios, carbono elemental, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) adheridos a partículas, monóxido de carbono y una gran variedad de contaminantes tóxicos atmosféricos, tales como formaldehído, acetaldehído, benceno, tolueno, y xilenos.
- Varios estudios demostraron que algunas emisiones de fuentes móviles de vehículos a gasolina en la ZMVM han disminuido en los años recientes, CO en particular, pero todavía los vehículos son los principales contribuyentes de emisiones de la ZMVM.
- La contribución relativa de vehículos diesel a los niveles generales de NO_x se ha incrementado parcialmente, debido al incremento del consumo de diesel y a la introducción de tecnologías efectivas para el control de emisiones de vehículos a gasolina, lo cual no ha sido equiparable al uso de tecnologías de control de emisiones a diesel.
- Algunas diferencias identificadas entre las observaciones durante MILAGRO y las estimaciones de emisiones móviles del inventario incluyeron: una leve sobre estimación de CO y NO, (<30% y <20%) y una probable subestimación de entre 1.4 a 1.9 en los COVs en el inventario. Existe evidencia observacional y de modelación de que las estimaciones actuales de emisiones de PM se encuentran severamente subestimados.
- Las mediciones directas en la torre de flujo del sitio SIMAT, ubicado en el centro de la ciudad sugieren que los estimados de emisiones en el inventario de CO_2 , olefinas y COVs aromáticos y algunos oxigenados son correctas para emisiones de fuentes de combustión, pero sobreestiman las emisiones evaporativas de fuentes de área en la escala de varios kilómetros que comprenden las mediciones. En contraste, las mediciones de flujo realizadas por aeronaves indican una subestimación de emisiones

de tolueno y benceno en el inventario de emisiones para el sector industrial noreste de la ciudad.

- Las mediciones de flujo realizadas desde superficie y desde el aire demostraron que las técnicas de covarianza turbulenta en combinación con sensores de respuesta rápida pueden ser utilizados para evaluar directamente inventarios de emisiones que de otra manera no sería posible con otro método de evaluación indirecto, haciendo de éstos herramientas importantes para mejorar los procesos de manejo de calidad del aire.
- Debido a las incertidumbres en los estimaciones actuales de emisiones de PM en los inventarios de emisiones, es importante caracterizar de una mejor forma las contribuciones de PM de fuentes de emisiones móviles (diesel y gasolina) en la ZMVM.
- Las fuentes adicionales tales como el comercio informal y la preparación de alimentos en la calle necesitan caracterizarse. Los resultados muestran que existe el potencial de impactos severos locales en la calidad del aire por la preparación de alimentos y quema de basura, ya que éstos pueden ser una fuente importante de gases reactivos y partículas finas.
- Las emisiones provenientes de múltiples fuentes urbanas/industriales pueden tener una influencia importante en el Hg de la ZMVM. Sin embargo, otras especies no tratadas en esta revisión (e.g., NH₃, polvo, metales) justifica la realización estudios en la ZMVM.

Compuestos Orgánicos Volátiles: Fuentes y Concentraciones

- Los estudios han proporcionado una mejor comprensión de las fuentes y las cargas atmosféricas de COVs, incluyendo la primera detección espectroscópica de glioxal en la atmósfera y un análisis de la fracción alta de formaldehído en aire ambiente proveniente de fuentes de emisión primarias.
- La evaporación de combustible y emisiones industriales son fuentes importantes de COVs aromáticos en la cuenca.
- El uso de GLP continua siendo una fuente importante de alcanos de bajo peso molecular.
- Las emisiones de varios hidrocarburos son mayores en la ZMVM que en EU, debido al amplio uso del GLP y a las altas emisiones industriales y evaporativas de aromáticos en la Ciudad de México.
- La reactividad total de OH debido a COVs en la ZMVM continúa siendo muy parecida a los resultados del estudio realizado en 2003; sin embargo la atribución por especies es un poco diferente; el estudio actual encontró que el formaldehído y el acetaldehído son las dos especies más importantes de COVs medidas en cuanto a la reactividad de OH.
- Los aldehídos son los componentes más importantes de la reactividad en las masas de aire expeditas por la ciudad. Estos compuestos son producidos por la oxidación de los COVs en la atmósfera, y algunos también son emitidos directamente. A pesar de su importancia, estos compuestos no se miden rutinariamente.
- Las variaciones diurnas sugieren que la formación fotoquímica de COVs secundarios es muy importante en la ZMVM.
- Los incendios forestales son una fuente modesta de COVs en cuanto a mediciones a nivel de superficie.

- La fotoquímica rápida, transforma la distribución de reactividad COVs/OH de ser dominada en un principio por los NMHCs durante la mañana en la ZMVM a ser dominada por COVs oxigenados (OVOCs) a cierta altura y viento abajo.
- Existen fuentes muy grandes de metanol en la cuenca de la ZMVM que no son biogénicas.

Fotoquímica Urbana y Regional

- Las concentraciones medidas de OH y HO₂ en la ZMVM fueron más altas que las simuladas durante la mañana, cuando los NO_x son altos, lo que sugiere que posiblemente existen fuentes significativas de radicales que no se han tomado en cuenta en modelos actuales de química de la atmósfera.
- La fotólisis de HONO y HCHO así como la ozonólisis de alquenos son fuentes importantes de radicales en la ZMVM, mientras que la fotólisis de ozono contribuye en menor medida a la producción total de radicales. Al incluir las fuentes heterogéneas de HONO mejora substancialmente la comparación entre las concentraciones medidas y observadas de HONO y HO_x y se incrementa la producción de O₃ y SOA.
- La tasa neta instantánea de producción de ozono a partir de radicales HO₂ así como la tasa observada de producción de ozono por todos los mecanismos conocidos se encuentran dentro de las más altas observadas en otras regiones.
- Diversos modelos químicos de transporte y análisis de mediciones indican que la producción de ozono en la ZMVM es generalmente limitada por COVs.
- En la escala regional, los incrementos significativos de O₃ sobre niveles de fondo fueron observados en plumas que pudieron ser rastreadas a la Ciudad de México, con indicaciones de que la producción de O₃ ocurrió durante el tiempo de transporte de la pluma.
- La producción regional de O₃ parece ser sensible a NO_x así como a COVs y CO, con la reactividad regional de radicales OH dominada por orgánicos oxigenados y CO.
- Se encontró que la exportación a escala regional de nitrógeno reactivo de la Ciudad de México se lleva a cabo principalmente a través de la formación de nitratos de peroxiacetilo (PANs), los cuales pueden descomponerse térmicamente, llevando a la regeneración de NO_x y contribuyendo a la formación regional de O₃.
- La quema de biomasa tiene una influencia significativa en la química regional, contribuyendo a más de la mitad del aerosol orgánico y alrededor de un tercio del benceno, nitrógeno reactivo, y monóxido de carbono al flujo de salida regional.
- En Tenango del Aire, Estado de México, los indicadores del impacto de ozono en salud humana y en ecosistemas, se excedieron de manera significativa durante MILAGRO. La Norma Oficial Mexicana, NOM-020-SSA1-1993, en sus valores de 1 hora y de ocho horas, así como el índice acumulativo AOT40, señalaron el alcance regional de la contaminación atmosférica en el centro de México y la producción de ozono fuera de las áreas de emisión de contaminantes primarios.
- El paso de montaña que conecta ambas cuencas juega un importante papel en la calidad del aire en la ZMVM y la región. La sensibilidad de las parcelas de aire en Tenango en base al indicador fotoquímico O₃/NO_y fue en general hacia los NO_x

indicando el paso de parcelas envejecidas típicas de ambientes rurales en las que el procesamiento de los NO_x fue prácticamente completo.

- Las áreas agrícolas en la región Chalco-Amecameca-Cuautla actúan como fuente de PM_{10} , cuya intensidad e impacto en la ZMVM, también depende de las interacciones sinópticas y de mesoescala.

Partículas en el Aire Ambiente

- Durante el estudio, las concentraciones de PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$ en el área urbana fueron alrededor del doble de las concentraciones encontradas en aéreas rurales alrededor de la Ciudad de México.
- El $\text{PM}_{2.5}$ constituyó alrededor de la mitad de las concentraciones de PM_{10} , con pequeñas cantidades de masa en el rango $\text{PM}_{2.5}$ - $\text{PM}_{1.0}$.
- La materia mineral contribuyó aproximadamente 25% de PM_{10} y 15% y 28% en promedio al $\text{PM}_{2.5}$ en aéreas urbanas y rurales, respectivamente. Aproximadamente 25% de $\text{PM}_{2.5}$ son iones orgánicos secundarios, con el remanente de la masa de $\text{PM}_{2.5}$ compuesta principalmente de aerosoles carbonáceos.
- Durante este estudio, excepto por mediciones a nivel de superficie en sitios de muestreo centrales en la Ciudad de México, la eficiencia de absorción de la masa de carbón elemental fue relativamente constante en mediciones realizadas en plataformas aéreas y a nivel de superficie.
- Aunque existen diferencias entre los diferentes métodos de asignación de fuentes, los resultados fueron consistentes en las conclusiones sobre las fuentes dominantes de aerosoles carbonáceos, que fueron aerosoles orgánicos secundarios (SOA), quema de biomasa y emisiones vehiculares (hollín).
- El efecto de la quema de biomasa sobre el flujo de aerosoles desde la región hacia fuera, fue mucho mayor que sobre las concentraciones superficiales dentro de la ciudad.
- Durante la Campaña MCMA-2003 y de nuevo en 2006, se observó que durante las horas con radiación solar los aerosoles orgánicos secundarios crecen mucho más rápidamente, de lo que los modelos atmosféricos actuales o experimentos de simulación en el laboratorio pueden explicar con los precursores esperados.
- La formación de SOA a partir de precursores primarios semi-volátiles e intermediarios volátiles tiene el potencial de explicar la diferencia entre las mediciones y predicciones de SOA. Sin embargo, estas predicciones se encuentran limitadas por los datos y mediciones; son necesarias mediciones más específicas en campañas futuras.
- Los SOA biogénico transportados desde las regiones costeras contribuyen alrededor de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ a las concentraciones en la ZMVM.
- Los alquenos antropogénicos contribuyen poco a la masa de SOA, pero contribuyen indirectamente al reaccionar para producir radicales que también reaccionan con otros COVs precursores de SOA.
- Es necesario realizar estudios adicionales para cuantificar las fuentes de carbono moderno en aerosoles orgánicos durante períodos de baja quema de biomasa.
- Se encontró que el OA primario proveniente de fuentes antropogénicas y de quema de biomasa era semivolátil, mientras que el OA secundario era menos volátil que el POA y el SOA envejecido era básicamente no-volátil, en discrepancia con los modelos actuales.

- Las tasas de formación de partículas nuevas en la Ciudad de México fueron muy altas y se encontró que estaban impactadas por compuestos orgánicos nitrogenados, ácidos orgánicos, y ácidos orgánicos hidroxilados, con solo una fracción pequeña de sulfatos en los aerosoles.
- Se pueden hacer buenas predicciones de los CCN suponiendo un mezclado interno después de algunas pocas horas de envejecimiento fotoquímico, lo cual ocurre en escalas más pequeñas que los modelos globales.

Las Propiedades Ópticas y las Mediciones Remotas de Aerosoles y Superficie de la Tierra

- En los sitios a nivel de superficie T0 y T1, los albedos de dispersión simple (SSA) estuvieron frecuentemente en intervalos de 0.7-0.8 con algunos valores matutinos muchos menores. Esto es consistente con concentraciones de aerosoles altamente absorbentes provenientes de la quema de combustibles fósiles y quema de biomasa.
- La contribución de aerosoles provenientes de la quema de biomasa contienen tanto hollín como compuestos orgánicos oxidados, lo que aumentó la absorción de radiación UV. Esta observación indica que actividades de quema de biomasa pueden tener impactos importantes en la absorción o calentamiento por aerosoles carbonáceos en escalas urbanas (de megaciudades) así como regionales.
- Los compuestos orgánicos oxidados de incendios y aquellos de formación secundaria tuvieron una absorción fuerte en la región de 300-400 nm lo que lleva al aumento en absorción óptica por estos aerosoles por encima de lo anticipado del carbono negro exclusivamente.
- Las mediciones de albedo de la superficie y reflectividad en ZMVM mostraron que muchas de las superficies urbanas son más reflejantes que lo asumido en algoritmos de recuperación de satélites, y que el uso de una reflectividad visible de la superficie más grande en los algoritmos puede utilizarse para obtener una estimación exacta de la profundidad óptica de aerosoles (AOD).
- Las comparaciones entre AOD del espectrofotómetro solar (sunphotometer) en aeronaves (AATS) y de los sensores de los satélites OMI y MODIS muestran que AODs de MODIS y AATS están de acuerdo dentro de la raíz del cuadrado media (RMS) de las diferencias entre 0.00-0.06, dependiendo de la longitud de onda, pero que AODs del OMI y AATS pueden diferir considerablemente más.

Estudios de Salud

- Estos estudios apoyan el hecho de que las fuentes locales de contaminación atmosférica juegan un papel predominante en los efectos agudos observados en las poblaciones estudiadas y en los efectos tóxicos evaluados *in vitro*. Sin embargo, todavía existen huecos para entender la participación relativa que tienen las interacciones entre los contaminantes localmente emitidos y aquellos que son transportados de fuentes más lejanas, en los efectos crónicos sobre la salud de las poblaciones expuestas.

Investigaciones Futuras

A pesar del uso creciente de técnicas avanzadas de observación de partículas durante MILAGRO, algunas preguntas permanecen sin respuesta o son fuertemente debatidas y deben ser el foco de más investigaciones. La fracción de polvo debida a la resuspensión en carretera contra las fuentes naturales no está clara. Existe la necesidad de caracterizar las fuentes

regionales de polvo y las características del suelo para estas regiones, no sólo para el Valle de México, sino para toda la meseta central de México. Es importante el impacto de reacciones químicas de partículas con compuestos en fase gaseosa, por ejemplo, para el consumo de nitrato en forma de polvo grueso, pero se requiere seguir investigando éste aspecto para alcanzar un entendimiento cuantitativo, incluyendo la modelación en 3D. La identificación de las fuentes industriales de metales y aerosoles orgánicos y de las fuentes de cloruro urbanas sigue siendo poco clara. El análisis cuantitativo con alta resolución de tiempo en el análisis de polvo y los metales pueden proporcionar información muy útil para la identificación del origen de las partículas.

El inventario de emisiones 2006 de la ZMVM subestima las $PM_{2.5}$ primarias y necesita ser actualizado con la información proveniente de MILAGRO y otros estudios. Las $PM_{2.5}$ provenientes de incendios forestales parecen ser subestimadas por un orden de magnitud en el inventario oficial (aunque una fracción de los incendios ocurren fuera del área del inventario), pero quizás se sobreestima alrededor de dos veces para un inventario personalizado basado en satélites usando modelación en 3D. El impacto de algunas fuentes de aerosoles orgánicos primarios, tales como cocinar alimentos, el uso de biocombustibles, y la quema de basura a cielo abierto puede ser importante, pero sigue siendo pobremente caracterizado. Algunas diferencias en la distribución de las partículas de la quema de biomasa entre las diferentes aproximaciones fueron observadas y requieren de mayor investigación, ya que estas técnicas en conjunto representan técnicas avanzadas en el aporte de las fuentes. Las diferencias en la oxidación relativa de aerosoles orgánicos en las zonas urbanas frente a las muestras de fondo, obtenidas mediante técnicas diferentes requieren de mayores investigaciones.

IMPACTOS DE LA REGIÓN DE TULA EN LA CALIDAD DEL AIRE DE LA ZMVM

La zona de Tula-Tepeji se encuentra localizada a una distancia de aproximadamente 60 kilómetros al norte de la Ciudad de México y se ubica en la región del Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo y se encuentra diametralmente opuesta al volcán Popocatepetl. Entre las grandes industrias que existen en la zona se incluyen la refinería Miguel Hidalgo, la Termoeléctrica Francisco Pérez Ríos y la industria cementera. Existen además otras industrias de menor, pero relevante, actividad tales como la de alimentos y la textil. Existen en la zona también minas a cielo abierto y actividades agrícolas que pueden ser fuentes importantes de materia particulada y de contaminantes gaseosos en la región. Las actividades industriales de la zona de Tula-Tepeji generan una carga importante de emisiones contaminantes a la cuenca atmosférica que pueden impactar la calidad del aire de la región. Los contaminantes emitidos tienen también el potencial de impactar tanto localmente como regionalmente la población expuesta y los ecosistemas circundantes

Los análisis de los datos obtenidos durante las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO/MCMA-2006 han mostrado que las emisiones industriales en la región de Tula pueden llegar a impactar los niveles de calidad del aire de la ZMVM. En particular, los impactos pueden ser significativos en parte porque los flujos de emisión de algunas de las fuentes emisoras más importantes de la región pueden llegar a ser mucho más altas que las fuentes dentro de la ZMVM. Sin embargo, la cuantificación precisa de la magnitud y de la extensión espacial de los impactos dependen fuertemente de los patrones de transporte y condiciones meteorológicas (e.g., los campos de viento y su interacción con la topografía, deposición húmeda, mezclado vertical, etc.) antes, durante y después de la ocurrencia de los eventos de emisión.

En este reporte, las mediciones de SO₂ y los datos meteorológicos obtenidos durante MILAGRO en marzo de 2006 y una campaña en octubre-diciembre 2008, junto con las mediciones de largo plazo obtenidos por la RAMA y las observaciones satelitales, fueron evaluadas para identificar las fuentes de las plumas de SO₂ observadas en la ZMVM y su transporte. Fueron utilizados simulaciones numéricas y análisis estadísticos para estimar la magnitud y las características de los impactos de las emisiones de SO₂ del complejo industrial de Tula y del volcán Popocatepetl en la calidad del aire de la ZMVM. Ambos procedimientos, la modelación y los análisis estadísticos, son complementarios y permiten estudiar los impactos tanto en forma episódica como en largo plazo. Estos resultados serán importantes para ayudar a los tomadores de decisiones sobre el diseño y evaluación de políticas públicas para el control y mitigación de la calidad del aire en la región.

Hallazgos Importantes en el Estudio de las Emisiones de la Región de Tula

- 1) El Corredor Industrial Tula se encuentra a lo largo del camino en donde durante la noche hay flujos de salida que transportan los contaminantes atmosféricos hacia la ZMVM. Estos flujos de aire tienen bajas velocidades y bajas alturas de mezclado, lo que significa que pueden causar grandes impactos en la contaminación de la ZMVM. Esto es importante tanto en términos de impactos regulares de la contaminación atmosférica y en términos de planeación y prevención de desastres.
- 2) Los flujos de las emisiones de SO₂, CO y de NO_x provenientes de algunas de las fuentes industriales más importantes en la región de Tula han sido estimados por varios grupos recientemente. En lo general los resultados concuerdan en la magnitud de los flujos de emisión estimados entre los varios métodos utilizados. Sin embargo, parte de las diferencias encontradas en los resultados reportados pueden explicarse con: 1) las incertidumbres asociadas con las técnicas de estimación utilizadas, y 2) la variabilidad de corto plazo intrínseca de los procesos de producción en las fuentes industriales de emisión. Además, es importante mencionar que los flujos de emisión durante la noche no han sido estimados por dichos estudios. Todo esto sugiere que hay que tomar con cautela la extrapolación de los flujos estimados para la evaluación de inventarios de emisiones de base anual.
- 3) Aunque existen evidencias de variabilidad de largo plazo que sugieren que las emisiones de SO₂ de la zona industrial de Tula han decrecido paulatinamente en los últimos años, está también claro que en la región de Tula existen fuentes industriales importantes que pueden potencialmente contribuir a deteriorar la calidad del aire regionalmente. Por ello, es imperativo mantener un programa constante de mediciones de contaminantes clave en la región.
- 4) Las simulaciones que incluyeron tanto las emisiones de Tula y las del volcán Popocatepetl mostraron que los impactos en los niveles en superficie de SO₂ en la ZMVM están fuertemente ligados a los patrones de vientos predominantes. En ese sentido, la habilidad para cuantificar con precisión los impactos en sitios receptores dentro de la ciudad depende en gran medida en la capacidad de los modelos meteorológicos para simular adecuadamente las características de dispersión y de transporte de contaminantes dentro de la cuenca. En general se encontró que durante los periodos de simulación alrededor de la mitad de los impactos en las concentraciones de SO₂ en la ZMVM se debieron a las emisiones originadas en el complejo de Tula y

menos del 10% proveniente del volcán, con el balance remanente debido a las fuentes locales.

- 5) Los resultados de modelación de los datos de superficie sugieren que Tula fue una fuente más significativa de impactos de SO₂ en la ZMVM que el volcán Popocatepetl durante los periodos de simulación seleccionados. Los modelos muestran que en algunos casos donde la pluma del volcán se transportó encima de la cuenca en el modelo, la estratificación vertical previno impactos en la superficie. En general, el modelo mostró un acuerdo suficiente con los datos para ser capaz de apoyar las conclusiones presentadas. Sin embargo, se presentaron casos con deficiencias importantes en el modelo que estuvieron relacionadas con la resolución vertical del modelo WRF. Es preciso continuar trabajando para mejorar aun más la precisión de las simulaciones meteorológicas y de emisión de las fuentes regionales y locales dentro de la cuenca de la ZMVM.
- 6) Los resultados de la aplicación de los métodos estadísticos independientes, sugieren que los impactos regionales de las emisiones de SO₂ a largo plazo, sobre la calidad del aire de la Ciudad de México, es alrededor del 18% en términos del número de eventos extremos en la concentración de SO₂ con respecto al total del número de observaciones. Sin embargo, el análisis del impacto identificado como eventos extremos, sugiere que la contribución a largo plazo es de alrededor el 60% con respecto al total de la concentración de SO₂ encontrado en la Ciudad de México. Esto significa que el número de eventos con concentraciones extremas de SO₂ a través o mediante fuentes regionales es de alrededor del 18%, mientras que su contribución de la concentración total de SO₂ observada se incrementa alrededor del 60%. El porcentaje más alto es debido a la magnitud de las concentraciones de SO₂ registradas durante los eventos.
- 7) Tanto las simulaciones numéricas como los análisis estadísticos aplicados a las bases de datos de emisión del volcán Popocatepetl sugieren que la contribución de largo plazo de las emisiones volcánicas de SO₂ a los impactos en la ZMVM es pequeña, aunque tal vez sean un poco más significativos en el sureste de la ciudad. Este resultado no excluye que dada las condiciones apropiadas de transporte sea posible una influencia muy grande sobre la ciudad en el corto plazo para un evento de emisión volcánico determinado. También, esto sugiere fuertemente que los impactos a largo plazo del volcán tienen un alcance espacial mucho mayor que a una escala local (~60 a 100 km), subrayando la importancia del impacto de las emisiones volcánicas del estudio del Popocatepetl a escala regional y global.

ESTUDIOS DE MODELACIÓN DE LOS IMPACTOS POTENCIALES DEL CAMBIO CLIMÁTICO EN LA ZMVM

El cambio climático y la calidad del aire han emergido como dos de los aspectos ambientales más imperativos en escalas regionales y globales. El calentamiento del sistema climático es inequívoco, y los cambios futuros en el clima pueden causar una degradación significativa en la calidad del aire regional, y a su vez la contaminación del aire puede contribuir al cambio climático. Estos dos aspectos están intrínsecamente acoplados a través de procesos de química atmosférica, radiativos, y dinámicos. Por un lado, los cambios en el clima pueden alterar parámetros meteorológicos, tales como temperatura, campos de viento, cobertura de

nubes, humedad, el mezclado vertical, precipitación y patrones de viento sinópticos, y modificar por tanto las emisiones biogénicas que dependen en parte de estos parámetros. Dichas alteraciones pueden afectar en forma integral la calidad del aire en los procesos de formación de ozono superficial y la formación de material particulado. Además, la contaminación del aire puede afectar el clima a través de la modificación de las propiedades físicas y químicas de los aerosoles y de las nubes, así como de la capacidad oxidativa de la atmósfera y, por tanto, el tiempo de vida de gases de efecto invernadero.

Cada vez se reconoce más que las comunidades científicas y políticas deben impulsar conjuntamente la exploración de los impactos potenciales del cambio climático en la calidad del aire regional. Las observaciones recientes, las simulaciones con técnicas modelación, y la química atmosférica básica sugieren la posibilidad de que dichos impactos sean significativos. Por ejemplo, existen análisis que muestran que los cambios en patrones climatológicos juegan un rol mayor en establecer las condiciones que conducen a la formación y la acumulación de ozono. Hasta ahora los estudios del impacto del clima sobre la calidad de aire se enfocan en Estados Unidos, aunque recientemente han aparecido algunos que se han enfocado en otras áreas, incluso en México.

En la ZMVM la temperatura del aire a nivel de superficie se ha incrementado unos pocos grados Celsius y la mayoría del incremento en la región urbana ha ocurrido en el último siglo debido en parte al efecto de la isla de calor urbana. Este fenómeno se ha manifestado en la ZMVM en un aumento de 6 a 8 °C como consecuencia del crecimiento en urbanización y los cambios consecuentes del uso de suelo. Es probable que el cambio climático, el cual puede incluir incrementos en temperatura, pueda influir adversamente en la calidad del aire de la ZMVM. Además, cambios en las emisiones antropogénicas y uso de suelo que acompañan al crecimiento poblacional y la urbanización impondrán impactos adicionales en la calidad del aire.

En esta sección del estudio se enfoca en el efecto de la temperatura en las concentraciones modeladas de ozono, mediante el uso del modelo de transporte químico CAMx (Comprehensive Air Quality Model with extensions). Adicionalmente consideramos el impacto combinado del aumento de temperatura a las emisiones biogénicas, y su consiguiente efecto en la formación de ozono.

Adicionalmente, se encuentran en desarrollo trabajos de investigación para estudiar los impactos del cambio climático en la calidad del aire utilizando un sistema de modelación que incluye un modelo climático/químico global, un modelo meteorológico regional y un modelo regional MQT. Esta actividad forma parte de un proceso de colaboración de investigación con el grupo de investigadores de la UNAM/CCA en México y de la Universidad Andrés Bello en Chile.

Sensibilidad de Formación de Ozono con respecto Cambio Climático: Efecto de Temperatura

El impacto del aumento de temperatura en las concentraciones de ozono en la ZMVM fue investigado utilizando el modelo de calidad del aire CAMx, mediante un aumento sistemático y homogéneo de temperatura. Los escenarios utilizados incluyeron casos bien validados de la calidad del aire para la ZMVM. Los resultados muestran que el máximo ozono aumenta linealmente con la temperatura a tasas de 0.55-1.87 ppbK⁻¹ para 1-hr O₃ y 0.51-0.73 para 8-h O₃ promediados sobre el área urbana, y de 0.66-0.86 ppbK⁻¹ para 1-h O₃ y 0.51-0.73 para 8-h O₃ promediados para toda la ZMVM. El efecto de la temperatura varía espacialmente, con mayor sensibilidad en regiones de alto ozono y menor sensibilidad en regiones de bajo ozono. La sensibilidad estimada para 1-h O₃ con respecto a la temperatura es menor que las obtenidas en otros estudios en Europa y los Estados Unidos, particularmente en áreas urbanas,

mientras que la sensibilidad de 8-h O₃ es mayor que la estimada en otras áreas urbanas. Adicionalmente el efecto de incrementos de emisiones biogénicas debido a incrementos de temperatura (representado como en un 30%) muestra aumentos adicionales a la formación de ozono. Sin embargo, este efecto por sí solo es menor que el efecto de la temperatura solamente.

Estudios de Modelación usando Reducción de Escala y un Modelo Acoplado

El modelo MCCM de calidad del aire puede describir la meteorología y la calidad del aire en la región y con ello se puede evaluar escenarios de cambio climático, así mismo un modelo acoplado puede describir mejor los procesos físicos y químicos en la zona de estudio. De los resultados de los escenarios futuros se observa que existe un incremento en la temperatura en la ZMVM de 4°C y en las ciudades aledañas de 2°C, para el caso de la capa de mezclado, ésta se incrementa entre 70 a 450 m en la ZMVM con respecto al caso base utilizado de 1980s.

La concentración de ozono es menor en el escenario de 2070's en comparación con el caso de 1980's y puede deberse al incremento en la altura de la capa de mezcla. Con lo anterior se pudo obtener el efecto del cambio climático en las concentraciones de contaminantes ambientales, observándose que pueden existir variaciones desde -20 a 20 ppb teniéndose reducciones en la concentración de ozono en la ZMVM de cerca de un 10%.

IMPLICACIONES DE POLÍTICA PÚBLICA PARA EL MEJORAMIENTO DE LA CALIDAD DEL AIRE EN LA ZMVM UTILIZANDO RESULTADOS CLAVE DE LAS CAMPAÑAS MCMA-2003 Y MILAGRO 2006

Los avances científicos en la meteorología, en la caracterización de fuentes de emisión, y en los mecanismos de formación del ozono y de las partículas finas secundarias obtenidas de las Campañas MCMA 2003 y MILAGRO 2006 tienen implicaciones importantes para el diseño de las nuevas políticas de mejoramiento de la calidad del aire y de la mitigación de cambio climático en la ZMVM. Ejemplos de reducciones substanciales de concentraciones de contaminantes criterio se han obtenido a través del desarrollo e implementación de programas de manejo de la calidad del aire en la ZMVM [Molina y Molina, 2002; CAM 2002]. Sin embargo, las concentraciones de otros contaminantes incluyendo ozono, compuestos tóxicos, y partículas se mantienen en niveles altos con las consecuencias potencialmente dañinas a la salud humana y al clima. Esto indica que la evaluación, la mejora y el diseño de nuevos programas de manejo de la calidad del aire deberían estar basados en un entendimiento científico actualizado de los procesos físicos y químicos que afectan la contaminación del aire en la ZMVM.

Muchos de los resultados de las Campañas MCMA 2003 y MILAGRO 2006 tienen implicaciones en las estrategias relacionadas con el mejoramiento de la congestión del tráfico, el control del crecimiento de la flota vehicular, la eficiencia energética en los sectores de transporte privado y público, industrial, comercial y residencial. Además, dada la importancia de los inventarios de emisiones como herramientas claves para la evaluación y el diseño de programas de manejo de la calidad del aire, los resultados de estas campañas subrayan la importancia de continuar los esfuerzos para mejorar la precisión y confiabilidad de los inventarios de emisiones de gases y partículas (particularmente hollín). Las estrategias del manejo de la calidad del aire deberían basarse en un análisis integral de los factores que controlan la contaminación del aire y el cambio climático en la ZMVM con una perspectiva de largo plazo. En general, se espera que estas estrategias no sólo ayudarán a mejorar la calidad

del aire, pero también ayudarán a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. A continuación, resumimos las implicaciones de los resultados de estos estudios para el diseño y la gestión de políticas de la calidad del aire.

A. Políticas Relativas a la Meteorología y Dinámica

1. Política potencial: Considerar el perfil temporal en que se emiten los contaminantes durante la planeación de políticas

Racionalización: Los picos altos de contaminación por la mañana son afectados fuertemente por los flujos de ventilación con muy poco mezclado vertical antes de la salida del sol. La reducción de emisiones nocturnas y durante las primeras horas en la mañana tendría un gran impacto en los altos niveles de contaminantes en esas horas.

2. Política potencial: Incluir los flujos de ventilación nocturnos en las evaluaciones de impacto ambiental para el Corredor Industrial de Tula

Racionalización: Existen vientos estables y ligeros de la región de Tula hacia la ZMVM antes del amanecer y en algunas ocasiones después de la puesta del sol. Estos flujos pueden transportar y elevar las concentraciones de contaminantes en el aire de la ZMVM. Estos eventos de transporte deberían ser considerados tanto desde la perspectiva de calidad del aire tanto como de análisis de riesgos. En contraste, se encontró que el volcán Popocatepetl tiene en general poca influencia en los niveles de la calidad del aire en la ZMVM en superficie. Sin embargo, los eventos en que la influencia es significativa ocurren durante periodos de altos mezclados verticales de la pluma debido a la altura de la capa de mezclado y la fuerte dilución. Estos resultados también implican que las emisiones volcánicas pueden llegar a tener una influencia importante en la calidad del aire en escalas regionales.

3. Política potencial: Desarrollar planes de contingencia con base en los procesos de ventilación de la cuenca

Racionalización: Se ha encontrado que la ZMVM es más parecida a Houston que a Los Ángeles en cuanto que los días con mala calidad del aire pueden ser el resultado de contaminantes emitidos en un día con poca ventilación. Por lo tanto, las acciones de respuestas rápidas deberían ser enfocadas a las emisiones nocturnas y de la mañana.

B. Políticas Relativas a Mejorar el Inventario de Emisiones

1. Política potencial: Mejorar la cuantificación de las emisiones de vehículos a diesel

Racionalización: En comparación con los vehículos a gasolina, los camiones a diesel contribuyen desproporcionadamente a las emisiones de NO_x y PM (particularmente en el modo PM fino). Nuestros estudios recientes en emisiones móviles subrayan la importancia de tener una mejor cuantificación de las emisiones gaseosas y de partículas de vehículos a diesel en la ZMVM. Esto se puede realizar de las siguientes maneras: (a) instituyendo un programa de verificación de emisiones de vehículos a diesel (la flota de camiones a diesel en la ZMVM tiende a ser antigua, tener tasas de renovación lentas, y no tener controles de emisión); (b) llevar a cabo una campaña de mediciones específicamente diseñada para caracterizar las emisiones de vehículos a diesel en circulación en la ZMVM. Además, otras acciones sencillas podrían realizarse para mejorar la estimación de emisiones de vehículos a diesel en la ZMVM, incluyendo: (a) Mejorar las bases de datos de los inventarios en

cuanto a la clasificación y el número de vehículos a diesel locales y no-locales que circulan en la ciudad; (b) Desarrollar factores de emisión locales de vehículos a diesel; y (c) como parte del desarrollo del inventario de emisiones, llevar a cabo cálculos de balance de masa del combustible consumido por los vehículos a diesel en la ZMVM.

2. Política potencial: Investigar las fuentes de los niveles elevados de metanol en la ZMVM

Racionalización: Las concentraciones de metanol son particularmente altas en la ZMVM. Aunque el metanol puede tener un origen industrial, la quema de biomasa puede también contribuir a los altos niveles de concentración de este compuesto y esto debería ser investigado.

3. Política potencial: investigar más a fondo las fuentes de PM primario en la ZMVM

Racionalización: Las mediciones recientes y los estudios de modelación sugieren que las emisiones de PM pueden estar severamente subestimadas en las estimaciones actuales del inventario de emisiones. Esto puede deberse a las incertidumbres en las bases de datos durante el desarrollo de los inventarios de emisiones para varias fuentes de emisión claves. Estos incluyen las emisiones de vehículos a diesel, la resuspensión de partículas en carreteras, las emisiones industriales, y otros. Las incertidumbres en las estimaciones de emisiones de otras categorías de fuentes pueden impactar adicionalmente en las discrepancias actuales identificadas para varios compuestos de COVs, incluyendo el benceno y el tolueno. En general, estos resultados tienen implicaciones importantes en el desarrollo de inventarios de emisiones.

4. Política potencial: Análisis de incertidumbres en el inventario de emisiones

Racionalización: Las técnicas denominadas “de abajo-hacia-arriba” introducen varios grados de incertidumbre para las diferentes categorías de fuentes de emisión consideradas durante el desarrollo de un inventario de emisiones. Sin embargo, el desarrollo del inventario de emisiones se puede beneficiar considerablemente con la aplicación consistente de métodos estándar de estimación de incertidumbres durante los procedimientos de estimación de emisiones. La aplicación formal de técnicas de estimación de incertidumbres puede tener grandes beneficios porque puede ayudar a identificar problemas y prioridades para la mejora del inventario.

5. Política potencial: La cuantificación de la distribución de la volatilidad de las emisiones de los aerosoles orgánicos

Racionalización: Los avances recientes en las investigaciones de emisiones de las partículas han mostrado que los procesos físicos que ocurren justo después de que las emisiones se mezclan con el aire ambiente, se produce una transferencia de masa entre las fases de gas y de partículas en una forma mucho más dinámica que lo que anteriormente se creía. Como resultado, el desarrollo de un inventario preciso de emisiones de las partículas es todavía un reto mayor. Sin embargo, los resultados de las campañas en la ZMVM han provisto información importante sobre la composición de las partículas y el grado de oxidación en varias edades. Esta información puede ser utilizada para ayudar a desarrollar un inventario local de las partículas con una distribución de sus constituyentes basada en mediciones. La reducción de las incertidumbres en la distribución de los constituyentes de las partículas es un paso importante en la utilización de modelos de

calidad del aire para la evaluación de las estrategias del control de la calidad del aire para controlar la formación secundaria de aerosoles.

6. Política potencial: Actualizar los perfiles y factores de emisión locales de COVs para la ZMVM

Racionalización: Estos dos tipos de información son críticos para el desarrollo de un inventario de emisiones. Sin embargo, debido a que dependen fuertemente de la tecnología y condiciones locales, cambian continuamente con el tiempo. La estimación de las emisiones en el inventario de emisiones se beneficiaría mucho, actualizando las bases de datos de factores de emisiones y los perfiles de COVs. Los esfuerzos en este sentido se han dirigido históricamente hacia las fuentes móviles; sin embargo, las bases de datos para fuentes biogénicas, industriales y otras basadas en población pueden también beneficiarse.

C. Políticas de Control de Emisiones

1. Política potencial: Incentivar o hacer obligatorio el uso de pinturas de bajos COVs

Racionalización: La pintura es responsable del 20% de las emisiones de tolueno, y emite además xilenos. El tolueno y los xilenos contribuyen significativamente la reactividad de COV y, por tanto, a la formación de ozono, y son los contribuyentes aromáticos más relevantes para la formación de SOA. Las nuevas regulaciones ambientales y la demanda del consumo han llevado al desarrollo de pinturas y acabados de bajo y nulo contenido de COVs. La mayoría de los fabricantes de pintura producen ahora una o más variedades de pintura sin COVs. Estas nuevas pinturas son además durables, costo-efectivas y menos dañinas al ambiente y a la salud humana.

2. Política potencial: Programa para la verificación/prueba de mantenimiento en carretera para taxis y otros vehículos altamente contaminantes

Racionalización: Tales programas han sido considerados en el pasado como muy costosos o difíciles en su ejecución. Sin embargo, si es dirigido a taxis y vehículos antiguos altamente contaminantes solamente, y utilizado en combinación con un programa de microfinanciamiento, este tipo de programas crearían incentivos eficientes para algunos de los vehículos más contaminantes (en comparación con otros vehículos en la ZMVM, los taxis tienen mucho más kilómetros recorridos por día) para cambiar a una tecnología menos contaminante. Incentivos adicionales podrían ser provistos a familias de bajo ingreso para ser asistidos en la compra de vehículos menos contaminantes que sería más costo-efectivo que arreglar un taxi antiguo o un carro antiguo.

3. Política potencial: Reducir la emisión de aldehídos de fuentes móviles

Racionalización: Las concentraciones ambientes de aldehídos y otros oxigenados medidos en la ZMVM sugiere que estos compuestos contribuyen significativamente a la reactividad de COVs en la ciudad. Las fuentes móviles (tanto de vehículos a diesel como a gasolina) contribuyen significativamente a estos compuestos en la ZMVM. Las reducciones de las emisiones de fuentes móviles pueden ayudar a reducir la contribución de la reactividad de COVs por los compuestos oxigenados. El uso de mezclas de etanol en las gasolinas, puede incrementar las emisiones de carbonilos. A la fecha no se conoce el incremento en las emisiones de carbonilos por uso de estas mezclas bajo condiciones de operación características de las ZMVM, ni su efecto en la reactividad del smog fotoquímico en la

región. Se recomienda realizar estudios en estos temas antes de implementar el uso de estas mezclas.

4. Política potencial: Incentivar la renovación de la flota vehicular y la remoción de vehículos antiguos altamente contaminantes

Racionalización: Los análisis de correlación entre los cambios en la flota vehicular y las tendencias en las emisiones han mostrado que a pesar de los grandes incrementos en el tamaño de la flota vehicular, las emisiones asociadas no se han incrementado en la misma proporción. Esto es el resultado del efecto combinado de la remoción de los vehículos antiguos de la flota y de las tecnologías mucho más limpias implementadas en los vehículos nuevos. Esto también sugiere fuertemente que incrementando la tasa de renovación de la flota vehicular en la ZMVM puede tener grandes beneficios en términos de masa de COVs y reducción de emisiones de NO_x.

5. Política potencial: incentivar el uso del transporte público por sobre el vehículo privado en la planeación urbana

Racionalización: Las preferencias de modos de transportación de baja capacidad deberían ser cambiadas hacia modos de alta capacidad con un diseño integral y organizado del desarrollo de la ciudad y planeación urbana. Lo más importante, los modos de transporte públicos deberían ser favorecidos sin comprometer la comodidad, la eficiencia y la seguridad durante el transporte.

6. Política potencial: Programa de asistencia para la implementación de controles de emisiones en la flota vehicular a diesel

Racionalización: Como ha sido descrito, la flota vehicular a diesel en la ZMVM tiende a ser antigua, tener tasas de renovación lentas y no contar con sistemas de control de emisiones. Esto sugiere que un programa de asistencia para la implementación de controles de emisiones en la flota vehicular a diesel puede tener beneficios significativos para reducir los impactos de sus emisiones.

7. Política potencial: Control de fugas en la distribución y en el uso del gas licuado del petróleo

Racionalización: La concentración de COVs totales en la ZMVM continúa dominada por alcanos de bajo peso molecular, particularmente propano. Esta situación no ha cambiado desde hace por lo menos 15 años, cuando Blake y Rowland (1995) reportaron altos niveles de estos compuestos en la Ciudad de México debido al uso extensivo del gas licuado del petróleo (GLP) como el combustible más utilizado en la cocción de alimentos y calentadores de agua. Por lo tanto, continúa siendo necesario un programa para el control de fugas durante la distribución y uso de GLP.

8. Política potencial: Reducir las emisiones de SO₂ y NH₃

Racionalización: Los niveles de SO₂ se han reducido continuamente en la ZMVM como resultado de varias políticas de control de emisiones. Entre ellas, la introducción de gasolinas y diesel con bajo contenido de azufre ha jugado un papel importante en la reducción de los niveles de SO₂. No hay mediciones continuas de sulfatos en la ciudad, pero debido a que los niveles de amoníaco son relativamente altos, es posible que la formación de sulfatos ha sido disminuida en comparación con hace una década o más. Sin embargo, debido a que las tasas de formación de estos compuestos inorgánicos son

relativamente lentas, la reducción de las emisiones de ambos SO₂ y NH₃ puede tener beneficios al reducir los niveles de PM inorgánicos viento abajo en escalas regionales.

9. Política potencial: Control y manejo de emisiones de quema abierta de biomasa

Racionalización: La contribución de los incendios forestales a los niveles ambientales de varios contaminantes (incluyendo las partículas) en la ZMVM puede ser significativa durante la temporada seca cálida. La contribución de la quema de biomasa en actividades de agricultura puede también ser muy importante, pero su cuantificación ha sido menos estudiada. Es claro, sin embargo, que políticas de control hacia la reducción y el control de las emisiones de la quema de biomasa tendrá beneficios substanciales en los impactos en escalas regionales.

10. Política potencial: Control de emisiones provenientes del uso de biocombustibles sólidos

Racionalización: El uso de combustibles sólidos puede ser una fuente de contaminación importante en la periferia de la ZMVM y las áreas rurales adyacentes. Las mejoras tecnológicas relativamente baratas pueden llevar a reducciones significativas en las emisiones de las partículas y otros contaminantes.

11. Política potencial: Control de emisiones provenientes de la quema de basura

Racionalización: La quema de basura ha sido poco caracterizada todavía, pero puede ser potencialmente una fuente importante de emisiones en la ZMVM. La prohibición de la quema de basura y otras políticas relacionadas tales como incentivos para el reciclamiento de desperdicios y basura pueden por tanto tener beneficios importantes en la reducción de emisiones.

12. Política potencial: Control de emisiones por buen manejo del uso de suelos

Racionalización: El manejo sustentable del uso de suelos agrícolas, forestales, y del ex-lago de Texcoco puede ayudar a reducir las emisiones por resuspensión de partículas que afectan la calidad del aire en la ZMVM en la región.

13. Política potencial: Control regional de emisiones

Racionalización: Las diferentes fuentes de emisiones en la ZMVM pueden contribuir significativamente a los impactos en los niveles de contaminación en escala regional. De igual manera, las emisiones generadas en la región Central del país pero fuera de la Ciudad de México pueden también contribuir a altos niveles de contaminación. En particular, beneficiaría la homologación del control de emisiones vehiculares en los estados de la región central del país, al igual que el contar con una red regional de monitoreo de la calidad del aire.

14. Política potencial: Implementar políticas que estimulen la evaluación del impacto de la contaminación atmosférica en la salud humana

Racionalización: Estos estudios apoyan el hecho de que las fuentes locales de contaminación atmosférica juegan un papel predominante en los efectos agudos observados en las poblaciones estudiadas y en los efectos tóxicos evaluados *in vitro*. Sin embargo, todavía existen huecos para entender la participación relativa que tienen las

interacciones entre los contaminantes localmente emitidos y aquellos que son transportados de fuentes más lejanas, en los efectos crónicos sobre la salud de las poblaciones expuestas.

CONCLUSIONES

La Campaña MILAGRO, así como los estudios anteriores 2002/2003, fue diseñada para investigar la fotoquímica atmosférica extremadamente activa en el área metropolitana de Norte América de mayor población. La fase de observación de la Campaña MILAGRO ha proporcionado información muy rica que podría demorar años para ser analizada y evaluada plenamente. Muchos aspectos interesantes de la química atmosférica dentro y cerca de la ZMVM son emergentes y ya se han agregado a nuestro entendimiento de las propiedades químicas y físicas de la atmósfera reactiva de la ciudad y sus impactos regionales.

Se utilizaron un gran número de instrumentos en la ZMVM durante MILAGRO tanto en superficie como mediciones de aeronaves; así mismo, se desplegaron por primera vez algunos instrumentos innovadores y técnicas de medición. La Campaña MILAGRO ha demostrado la sinergia de la utilización de múltiples plataformas de medición, instrumentación y técnicas de análisis de datos para obtener una mejor comprensión de las características físicas y químicas de las emisiones en una megaciudad. Por otra parte, el despliegue de un número importante de instrumentos avanzados, muchos de ellos funcionando en tiempo real con tiempos de respuesta (~1 s), junto con un gran número de instrumentos de monitoreo de la calidad del aire desplegados en los aviones y en los sitios de superficie, así como a bordo de varios laboratorios móviles, han proporcionado grandes oportunidades para intercomparar y evaluar una serie de instrumentos en un ambiente altamente contaminado.

Se desarrollaron varias técnicas innovadoras en 2003 y se usaron de nuevo en 2006 para evaluar los inventarios de emisiones oficiales utilizados en los modelos de calidad del aire. Se obtuvieron índices de emisión para la flota vehicular dentro de la flota promedio para varias clases de vehículo y para diferentes regímenes de manejo usando un laboratorio móvil. Fue demostrada la viabilidad de usar técnicas de “covarianza turbulenta” para medir flujos de compuestos orgánicos volátiles en un centro urbano, resultando una valiosa herramienta para validar el inventario de emisiones. En conjunto, éstas técnicas han permitido la reevaluación de los inventarios de emisión usados en modelos de calidad del aire con observaciones de la concentración de muchas especies, y para algunos flujos.

Los estudios han proporcionado una mejor comprensión de las fuentes y las cargas atmosféricas de COVs, incluyendo la primera detección espectroscópica de glioxal en la atmósfera y un análisis de la fracción alta de formaldehído en aire ambiente proveniente de fuentes de emisión primarias. El uso de gas licuado de petróleo continuo siendo una fuente importante de alcanos de bajo peso molecular. La evaporación de combustible y emisiones industriales son fuentes importantes de COVs aromáticos y metanol en la cuenca. También existen fuentes muy grandes de metanol en la cuenca de la ZMVM que no son biogénicas. Se encontró que las dos especies medidas más importantes de COVs en términos de reactividad de OH fueron el formaldehído y acetaldehído. Los aldehídos son los componentes más importantes de la reactividad en las masas de aire expedidas por la ciudad. Estos compuestos son producidos por la oxidación de los COVs en la atmósfera, y algunos también son emitidos directamente. A pesar de su importancia, estos compuestos no se miden rutinariamente.

Los estudios han mejorado significativamente la caracterización de formación de ozono y su sensibilidad en los cambios de emisiones de COVs y óxidos de nitrógeno. Los resultados demuestran que en la ZMVM esa formación de smog fotoquímico en la región urbana del centro está limitada por los COV. La formación de ozono en el área rural circundante es principalmente limitada por NO_x, pero puede ser limitada por los COV, y el rango de la limitación por NO_x o COV en esas áreas depende de la meteorología. Aunque la formación del smog fotoquímico urbano está limitada por COVs, las reducciones de emisiones de NO_x pueden reducir la formación de oxidantes regionales. La producción de ozono continúa durante varios días en las masas de aire expeditas por la ciudad, debido a la formación de nitratos de peroxiacetilo que aumentan eficientemente la vida de los NO_x.

Se ha obtenido también un conocimiento mucho más extenso sobre la composición, distribución del tamaño y cargas de masa atmosféricas de PM fino primario y secundario, así como una mejor comprensión de la evolución y de las propiedades radiativas de los aerosoles. Los resultados de las mediciones en superficie y de las aeronaves confirman que las plumas de contaminantes de las megaciudades constituyen fuentes significativas de aerosoles tanto primarias como secundarias en escala regional. El carbono negro y los aerosoles orgánicos secundarios contribuyen a los niveles de dispersión simple de albedo en la ZMVM y viento abajo en donde son substancialmente más pequeños que en otras áreas (como en la zona este de Estados Unidos). Los estudios de MILAGRO han reportado aumentos significativos en la absorción de radiación UV-visible proveniente de la quema de biomasa, aerosoles orgánicos secundarios, y componentes de aerosoles carbonáceos envejecidos. Los resultados apuntan hacia un transporte significativo de aerosoles, la mayoría en la capa inferior de la atmósfera, pero pueden ser exportados y ascender hacia la tropósfera libre por medio de patrones de ventilación. Los datos de satélite de aerosoles están siendo mejorados utilizando comparaciones con mediciones de radiación y de las propiedades de los aerosoles en la superficie y los obtenidos por avión.

Las simulaciones que incluyeron tanto las emisiones de Tula y las del volcán Popocatépetl mostraron que los impactos en los niveles en superficie de SO₂ en la ZMVM están fuertemente ligados a los patrones de vientos predominantes. En general se encontró que durante los periodos de simulación alrededor de la mitad de los impactos en las concentraciones de SO₂ en la ZMVM, se debieron a las emisiones originadas en el complejo de Tula y menos del 10% proveniente del volcán, con el balance remanente debido a las fuentes locales. Es imperativo mantener un programa constante de mediciones de contaminantes clave en la región.

Tanto las simulaciones numéricas como los análisis estadísticos aplicados a las bases de datos de emisión del volcán Popocatépetl sugieren que la contribución de largo plazo de las emisiones volcánicas de SO₂ a los impactos en la ZMVM es pequeña. Este resultado no excluye que dada las condiciones apropiadas de transporte sea posible una influencia muy grande sobre la ciudad en el corto plazo para un evento de emisión volcánico determinado. También, esto sugiere fuertemente que los impactos a largo plazo del volcán tienen un alcance espacial mucho mayor que a una escala local (~60 a 100 km), lo cual subraya su importancia como materia de estudio para entender los efectos de cambio climático regional y global.

Con la aproximación de análisis de sensibilidad, investigamos el impacto del aumento de temperatura en concentraciones de ozono en la ZMVM utilizando el modelo de calidad del aire CAMx, mediante un aumento sistemático y homogéneo de temperatura. Los escenarios utilizados incluyeron casos bien validados de la calidad del aire para la ZMVM. Los resultados muestran que el máximo ozono aumenta linealmente con temperatura para el rango de

aumento de temperatura estudiado. La sensibilidad con respecto a la temperatura se asemeja a valores de otros estudios en Europa y Estados Unidos, particularmente en las zonas urbanas. Adicionalmente el efecto de aumento de emisiones biogénicas debido a aumentos de temperatura (representado como en un 30%) muestra aumentos adicionales a la formación de ozono. Sin embargo este efecto por sí solo es menor que el efecto de la temperatura solamente.

Con la aproximación de reducción de escala dinámica y un modelo acoplado (MCCM), los resultados de simulación de los efectos del cambio climático sobre la calidad del aire sugieren. Que existe un incremento en la temperatura en la ZMVM de más de 4 °C y en las ciudades aledañas del orden de más de 2°C, para el caso de la capa de mezclado esta se incrementa ligeramente en la ZMVM con respecto al caso base utilizado de 1982. La concentración de ozono es menor en el escenario de los 2070s en comparación con los años 1980s y puede deberse al incremento en la altura de la capa de mezcla. Con lo anterior se pudo obtener el efecto del cambio climático en las concentraciones de contaminantes ambientales, observándose que pueden existir variaciones desde -20 a 20 ppb en la zona urbana, de -25 a 15 ppb en la cuenca aunque existe una variabilidad espacial significativa.

Las diferencias aparentes entre las dos aproximaciones indican la necesidad de estudios crecientemente más complejos que vayan incluyendo nuevas variables o forzantes como el cambio en las propiedades ópticas y térmicas de la superficie por el cambio de uso, el cambio en la especiación de emisiones, su intensidad y distribución espacial por el cambio tecnológico, aplicación de medidas de control y la expansión urbana.

En resumen, MILAGRO es la primera valoración del problema de calidad del aire regional en una megaciudad. Los resultados proveen una oportunidad de estudiar procesos importantes pero pobremente entendidos (el acoplamiento de las fases gaseosa, aerosoles, radiación y la meteorología) en el aire urbano y han mejorado además nuestro entendiendo de la importancia de diferentes fuentes de emisiones (antropogénicas, quema de biomasa, naturales) y han provisto de información útil para los tomadores de decisiones para el diseño adecuado de planes de manejo de la calidad del aire y permiten además a la sociedad global mejorar el entendimiento de cómo la urbanización futura influirá en composición atmosférica en escalas geográficas grandes. Además, los análisis de la información obtenida proveen una oportunidad excelente para los estudiantes locales e internacionales para trabajar con expertos multinacionales en disciplinas diferentes y es una oportunidad para promover la colaboración entre el personal técnico local, oficiales gubernamentales, y científicos internacionales.

Análisis y síntesis de los resultados de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006 para su uso en la formulación de estrategias en materia de cambio climático y contaminación local en la ZMVM

1. INTRODUCCIÓN

Las megaciudades (áreas urbanas con más de 10 millones de habitantes) presentan un reto mayor para el medio ambiente global. Los asentamientos densamente poblados, pero bien planificados y administrados, pueden reducir la necesidad de realizar cambios en el uso del suelo, a la vez que proporcionan infraestructura y servicios. Sin embargo, muchas áreas urbanas sufren de una expansión descontrolada, y sus actividades son la causa principal de serios problemas ambientales. El crecimiento poblacional, el uso vehicular, y los mayores niveles de industrialización, han llevado inevitablemente a una mayor demanda de energía, a un mayor consumo de combustibles y al aumento de emisiones de contaminantes hacia la atmósfera. Como resultado, la contaminación no sólo es uno de los retos ambientales más importantes de este siglo, pero también genera consecuencias de salud serias a las personas y altos costos económicos a la sociedad. Este reto se torna particularmente serio en países en vías de desarrollo, donde el rápido crecimiento de las megaciudades está ocasionando niveles de contaminación atmosférica muy severos y sin precedentes [Molina y Molina, 2004; Molina et al., 2004].

Cada vez existe mayor conciencia sobre la influencia que ejercen las emisiones contaminantes provenientes de áreas urbanas e industriales sobre la calidad del aire y el cambio climático a escala regional, continental y global [Molina and Molina, 2002; Molina et al., 2004; Lawrence et al., 2007]. Las emisiones urbanas e industriales de un mundo desarrollado, y el incremento de las megaciudades, tienden a cambiar la composición química de la tropósfera viento abajo de ellas. Las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) conducen a la formación de smog fotoquímico y de muchos oxidantes asociados con él, degradando la calidad del aire y amenazando la salud, tanto humana como de los ecosistemas en general y la productividad agrícola. En escalas mayores, estas mismas emisiones estimulan la producción de ozono, (un poderoso gas de efecto invernadero) dentro de la tropósfera libre, contribuyendo significativamente al calentamiento global. Las áreas urbanas e industriales también son una fuente importante de gases de efecto invernadero, incluyendo dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), y halocarbonos, así como otras especies importantes que contribuyen al cambio climático. Las emisiones de óxido de nitrógeno y óxido de azufre se convierten en ácidos fuertes a través de los procesos fotoquímicos de la atmósfera en escalas regional y continental, generando lluvia ácida que cae sobre ecosistemas sensibles. Las emisiones primarias de origen antropogénico de aerosoles carbonáceos, y de contaminantes precursores de aerosoles secundarios, tales como NO_x , COVs, SO_2 , y NH_3 , conducen a niveles muy elevados de aerosoles finos que afectan tanto a la calidad del aire de las localidades donde son emitidos, como a miles de kilómetros viento abajo al modificar la microfísica de la formación de nubes.

La redistribución geográfica de contaminantes, la evolución de sus propiedades químicas, físicas y ópticas, y los mecanismos para su eventual remoción de la atmósfera son muy complejos y obviamente muy importantes, aún cuando en la actualidad se tiene un conocimiento limitado de los mismos.

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), una de las megaciudades más grandes del mundo y la ciudad más poblada de Norteamérica, exhibe los tipos de problemas ambientales experimentados por megaciudades alrededor del mundo y confronta también los obstáculos similares para resolverlos. La ZMVM se localiza en una cuenca a una altitud de 2240 m sobre el nivel medio del mar (msnm). La cuenca está rodeada en tres lados por cordilleras, presentando dos aberturas, una en el norte relativamente amplia y una pequeña en el sursureste, como se puede observar en el mapa topográfico de la ZMVM mostrado en la Figura 1. Durante el siglo XX la ZMVM experimentó un gran incremento en la población y en el área urbanizada como resultado de la migración proveniente de otras partes del país atraídos por el crecimiento económico e industrial de la ciudad. La población del Valle de México pasó de menos de 3 millones de habitantes en 1950 a más de 18 millones en el año 2000, cubriendo una extensión de ~1500 km²; lo que corresponde a un aumento aproximado de 10 veces en 50 años. La expansión del ZMVM no es única en la región; las áreas metropolitanas vecinas (Puebla, Tlaxcala, Cuernavaca, Pachuca, y Toluca) también están extendiendo sus territorios. Esta expansión múltiple ha producido un complejo urbano inmediato conocido en México como "Megalopolis," que se extiende más allá del ZMVM incluyendo los alrededores de la "corona" de ciudades tales como Puebla, Tlaxcala, Cuernavaca, Cuautla, Pachuca, y Toluca, extendiéndose de 75-150 km del centro de la ciudad con una población estimada de aproximadamente 30 millones. El crecimiento de la Megalopolis tendrá consecuencias claramente importantes para el uso de energía y la ecología regional y el medio ambiente [Molina y Molina, 2002].

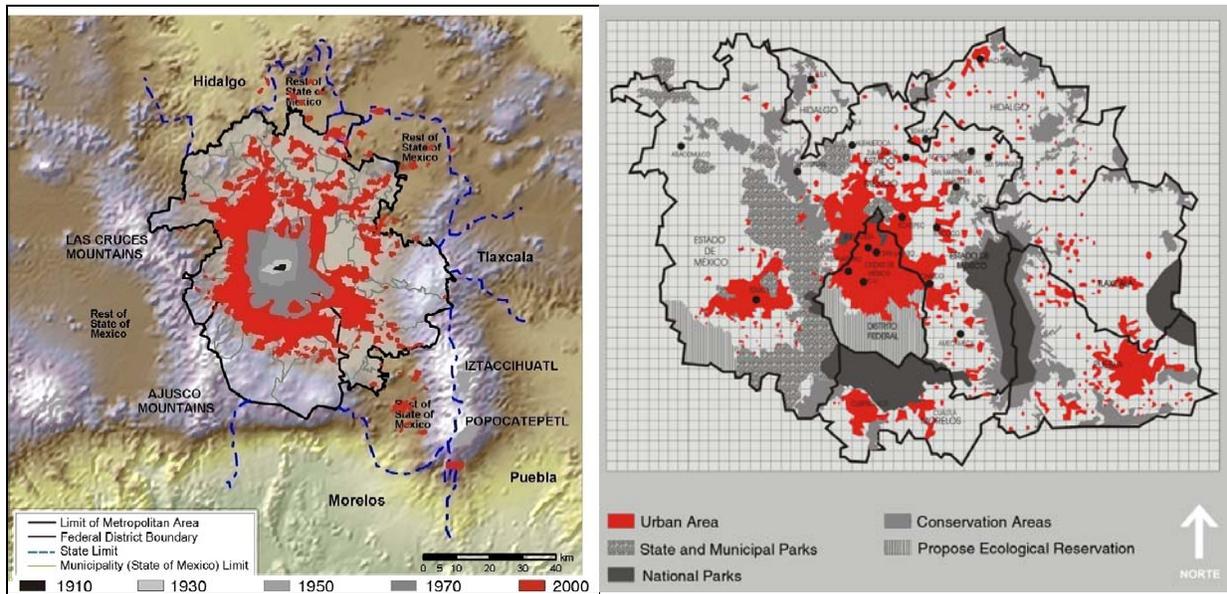


Figura 1. Panel de la izquierda: Mapa topográfico de la ZMVM; Panel derecho: Megalópolis en el año 2000 (Fuente: Molina y Molina, 2002).

Las acciones emprendidas en la década pasada por el gobierno de la Ciudad de México produjeron avances significativos en el mejoramiento de la calidad del aire. Se registraron disminuciones importantes en las concentraciones de contaminantes criterio, tales como plomo, monóxido de carbono y dióxido de azufre. Esto se debió al desarrollo de exhaustivos programas de gestión y evaluación de la calidad del aire a través de la implementación de sistemas de monitoreo (Molina et al., 2002; 2009a). La Figura 2 muestra las tendencias de la

calidad del aire. A pesar de estos avances, los habitantes de la ZMVM continúan expuestos a concentraciones peligrosas de contaminantes atmosféricos, especialmente de materia particulada (PM) y ozono, dos de los contaminantes más importantes desde el punto de vista de salud pública [Evans et al., 2002].

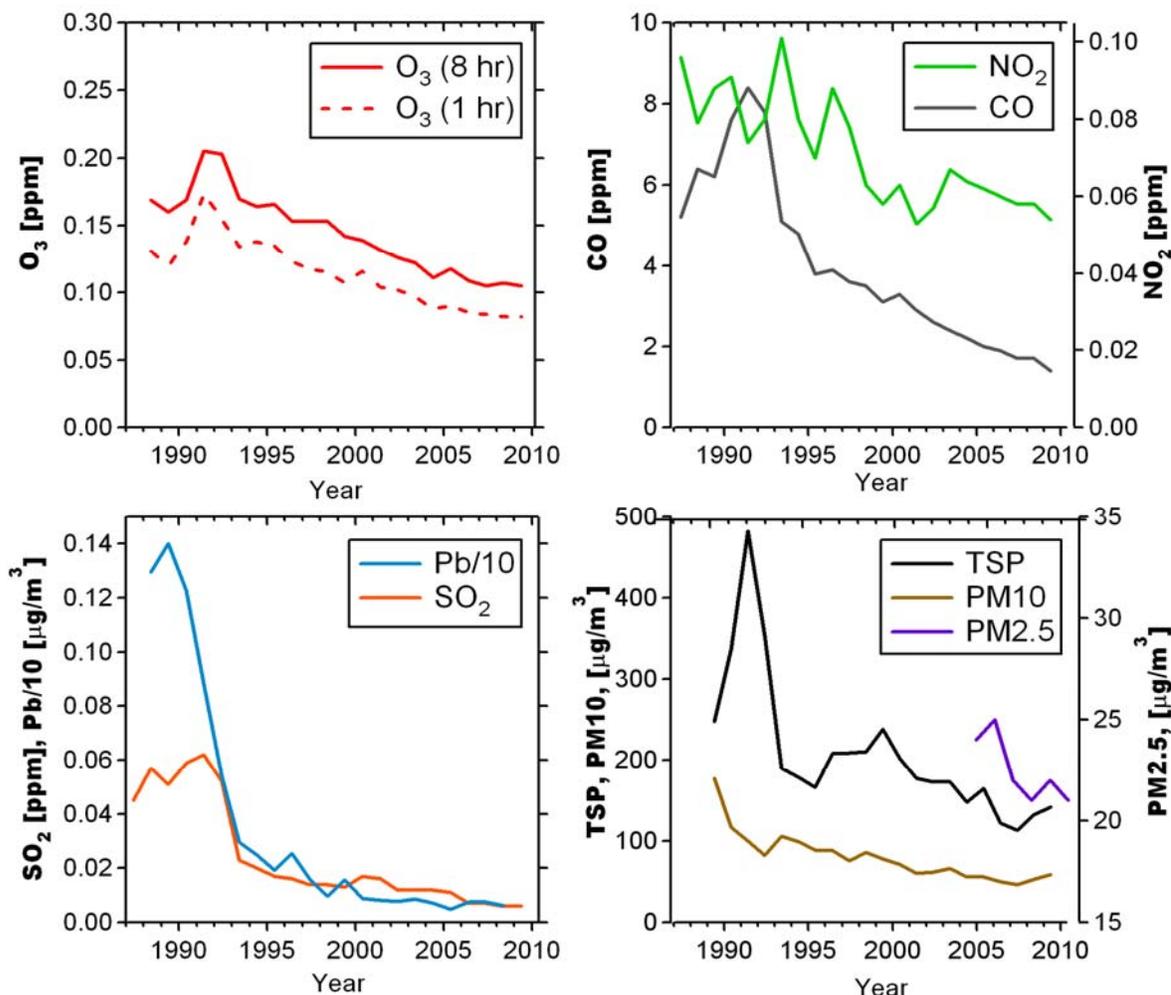


Figura 2. Tendencias de calidad del aire de la ZMVM. Los gráficos presentan las concentraciones estimadas mediante el promedio del 5º máximo anual para todas las estaciones con datos validados para un año dado, para los siguientes contaminantes criterio: O₃, NO₂, CO, SO₂, Pb (dividido por 10), TSP (Partículas Suspensas Totales), PM₁₀ y PM_{2.5}. (Fuente: SMA-GDF, 2009).

En 1999, la Comisión Ambiental Metropolitana (CAM) contrató el Programa Integral sobre Contaminación del Aire Urbano, Regional y Global en el Massachusetts Institute of Technology (MIT) para preparar el Diseño de una Estrategia Integral de Gestión de la Calidad del Aire en el Valle de México 2001-2010. El Programa Integral era un programa de investigación interdisciplinaria y educación iniciado en el MIT por la Dra. Luisa T. Molina y el Dr. Mario J. Molina para estudiar los problemas de contaminación del aire ocasionados por actividades humanas en ciudades grandes. Aunque el enfoque inicial del Programa Integral estaba centrado en la ZMVM, su meta era desarrollar método de valoración integrada aplicable a otros centros urbanos grandes a lo largo del mundo [Molina y Molina, 2002].

El Proyecto de la Ciudad de México del MIT involucró la participación de muchos investigadores de EE.UU. y México e incluyó la colaboración activa con los funcionarios mexicanos y tomadores de decisión. Un documento preparado por el Proyecto sirvió como base para el programa de gestión de la calidad del aire para los próximos diez años (PROAIRE 2002-2010) [CAM, 2002] y produjo la publicación del libro "Air Quality in Mexico Megacity: An Integrated Assessment" [Molina y Molina, 2002] el cual proporciona una evaluación objetiva de las causas de los problemas urbanos y regionales de la contaminación del aire en la ZMVM y sugiere recomendaciones para la solución de estos problemas.

Una de las recomendaciones principales fue la necesidad de una mayor base de datos experimentales para actualizar y mejorar el inventario de emisiones, así como el mejorar el conocimiento de los procesos químicos, de dispersión y transporte de los contaminantes emitidos hacia la atmósfera de la ZMVM [Molina y Molina, 2002]. Esto llevó a una campaña exploratoria de monitoreo innovadora durante febrero del 2002 que utilizó un laboratorio móvil; esto fue seguido por una intensiva campaña de monitoreo de cinco semanas en la primavera del 2003. Las campañas fueron coordinadas por la Dra. Luisa Molina y el Dr. Mario Molina con recursos otorgados por el Fideicomiso Ambiental del Valle de México.

Las Campañas MCMA-2002/2003 en febrero de 2002 y abril del 2003 proporcionaron mediciones detalladas de muchos oxidantes precursores y de productos fotoquímicos intermedios incluyendo radicales, así como de datos meteorológicos y de emisiones [Molina et al., 2007]. Las campañas fueron fundamentales en la selección de la ZMVM como caso de estudio para la realización de MILAGRO (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations), el primer proyecto colaborador internacional para examinar las características y el transporte de contaminantes atmosféricos generados en megaciudades que tuvo lugar en marzo del 2006, con la participación de aproximadamente 450 investigadores y estudiantes provenientes de 150 instituciones mexicanas y extranjeras. MILAGRO incluyó una amplia gama de instrumentos en sitios superficiales, en aeronaves, y en satélites que generaron información detallada de la química en fase gaseosa y aerosoles, microfísica de aerosoles, óptica, radiación y meteorología [Molina et al., 2008, 2009b; Singh et al., 2009].

Estas campañas intensas han resultado en un conjunto muy valioso de información sobre emisiones, procesos de dispersión y de transformación de contaminantes emitidos en la atmósfera de la ZMVM y sus impactos urbanos, regionales y hemisféricos. Todas estas campañas han resultado también en la formación de capacidades técnicas y científicas así como en la publicación de más de 100 artículos científicos publicados en revistas de alto impacto en los que se reportan los hallazgos de dichas mediciones, mismos que pueden consultarse en la página <http://mce2.org/publications.html>. Asimismo, la colaboración de diferentes instituciones mexicanas y de los Estados Unidos, como el Massachusetts Institute of Technology, el Molina Center for Energy and the Environment y la Fundación México Estados Unidos para la Ciencia A.C. ha hecho posibles la promoción y realización de las mismas. Los resultados de estas actividades se han presentado en un gran número de foros científicos de muy alto nivel, organizados por la Dra. Luisa Molina con la participación de investigadores de MILAGRO y otros científicos internacionales.

Este final informe describe los resultados de la revisión de los hallazgos científicos obtenidos y publicados de las campañas de MCMA-2003 y MILAGRO-2006 específicamente relacionados con la descripción de la química atmosférica de la ZMVM, con la influencia de parámetros meteorológicos en el comportamiento de los contaminantes atmosféricos (locales y globales) y

con la influencia de las fuentes de emisión ubicadas en la zona industrial de Tula sobre la contaminación atmosférica en la ZMVM.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

El objetivo de este estudio es identificar y proponer elementos técnicos y científicos que contribuyan al diseño de estrategias y programas para reducir los impactos locales de la contaminación atmosférica en la ZMVM y su contribución en las emisiones globales a partir de la revisión exhaustiva y la sistematización de la información generada durante las campañas de mediciones MCMA-2003 y MILAGRO-2006.

2.2. Objetivos Particulares

- Evaluar los resultados de las investigaciones científicas de las Campañas MCMA-2003/MILAGRO y sus impactos locales, regionales y globales.
- Evaluar la influencia de las fuentes de emisión ubicadas en la zona industrial de Tula en la calidad del aire de la ZMVM.
- Analizar la sensibilidad de los impactos del aumento de temperatura en la producción de contaminantes secundarios en la ZMVM.

3. METODOLOGÍA

3.1. Evaluación de los resultados de las investigaciones científicas de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006

- Realizar una revisión y síntesis de los artículos científicos publicados derivados de las campañas de MCMA-2003 y MILAGRO-2006.
- Identificar los hallazgos relacionados con la descripción de la química atmosférica de la ZMVM (procesos fotoquímicos, transporte de contaminantes, formación de contaminantes secundarios, influencia de los parámetros meteorológicos, etc.).

3.2. Estudiar los impactos de las emisiones de SO₂ provenientes de la región de Tula en la calidad del aire de la Ciudad de México

Para estudiar los impactos de las emisiones de SO₂ provenientes de la región de Tula en la calidad del aire de la Ciudad de México, en nuestro análisis hemos utilizado tanto técnicas de modelación de la calidad del aire de la región como el análisis estadístico de las series de tiempo de las estaciones de monitoreo de la RAMA. Específicamente, la metodología seguida incluye:

- Una revisión de los estudios pertinentes a la región de Tula y sus posibles impactos en la ZMVM. La revisión de dichos estudios incluye tanto estudios de emisiones como de concentraciones ambientales y de condiciones meteorológicas de la región mediante herramientas de modelación y observaciones de campo obtenidas en campañas de monitoreo.

- La aplicación de un modelo regional de la calidad del aire, el CAMx, acoplado con un modelo meteorológico regional, para cuantificar los impactos en la calidad del aire en la ZMVM. Para ello, hemos seguido la técnica de separación de fuentes. En dicha técnica las fuentes son incluidas y retiradas en forma sistemática para determinar su contribución a la concentración total en celdas receptoras.
- El análisis estadístico de los datos de SO₂ obtenidos por la red de monitoreo atmosférico RAMA utilizando filtros apropiados en series de datos de largo plazo. Estos filtros, junto con la aplicación de técnicas de análisis de potencia de Fourier, análisis de variabilidad y técnicas de límites máximos – y que son descritos en detalle en la sección de análisis estadísticos- son utilizados para determinar la influencia de fuentes regionales de SO₂ en los datos de la red de monitoreo. Utilizando los datos disponibles provenientes del proyecto NOVAC, hemos realizado también un análisis preliminar de la correlación entre flujos estimados para el volcán Popocatépetl con los niveles de SO₂ registrados por la red de monitoreo de la Ciudad de México.

3.3 Estudios de modelación de los impactos potenciales del cambio climático en la ZMVM

- Una revisión de los estudios actuales pertinentes en el tema de los efectos del cambio climático en la calidad del aire, y viceversa, en escalas regionales.
- Examinar la sensibilidad en la formación de ozono y PM en escenarios futuros al cambio climático perturbando sistemáticamente parámetros meteorológicos que afectan la calidad del aire utilizando el modelo regional CAMx.
- En colaboración con otros grupos de la investigación, aplicar de la técnica de reducción de escala (“downscaling”) para estudiar los impactos de cambio climático de forma regional, empleando modelos globales y acoplarlos al modelo regional de calidad del aire. La metodología se describe en más detalle abajo en la Sección 4.3.2.

4. RESULTADOS

4.1. Síntesis de los Resultados de las Investigaciones Científicas de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006

MILAGRO (**M**egacity Initiative: **L**ocal **A**nd **G**lobal **R**esearch **O**bservations) es el primer proyecto de colaboración internacional enfocado en caracterizar la exportación de contaminantes atmosféricos generados en megaciudades. La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) – una de las megaciudades más grandes del mundo y la ciudad más poblada de Norteamérica – fue seleccionada como caso de estudio para caracterizar las fuentes, concentraciones, transporte, y procesos de transformación de los contaminantes emitidos a la atmósfera de la ZMVM y para evaluar los impactos regionales y globales de estas emisiones.

La fase de mediciones de la Campaña MILAGRO consistió en una serie de observaciones minuciosas de la física y la química de la atmósfera dentro y cerca de la Ciudad de México

durante marzo de 2006, utilizando una amplia gama de instrumentos en superficie, aviones y satélites, e involucraron más de 450 científicos de 150 instituciones de 30 países.

Se instalaron tres supersitios en superficie para estudiar la evolución de la pluma de contaminantes. Se incluyeron plataformas adicionales dentro y cerca de la Ciudad de México incluyendo unidades móviles equipadas con laboratorios científicos y “lidares” fijos y móviles. Siete aviones de investigación equipados con diversos instrumentos proporcionaron información sobre la atmósfera a diversas altitudes y cubriendo una gran región. Instrumentos basados en satélites apuntaron a la atmósfera, ofreciendo una cobertura geográfica aún más amplia. La campaña global fue complementada con pronósticos meteorológicos y simulaciones numéricas, observaciones por satélite y redes de superficie. En conjunto, estas observaciones de investigación científica han proporcionado la caracterización más completa de la contaminación del aire urbano y regional en la ZMVM que llevará años para analizar y evaluar en su totalidad.

Este informe presenta un análisis y síntesis de los resultados de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO 2006, y un resumen de los hallazgos importantes sobre la meteorología y la dinámica atmosférica, las emisiones de gases y partículas finas, las fuentes y las concentraciones de compuestos orgánicos volátiles, la fotoquímica urbana y regional, material particulado, propiedades radiativas de los aerosoles, caracterización de la pluma de contaminación y estudios de salud y sus implicaciones para la mejora de calidad del aire en la ZMVM.

La Campaña MILAGRO fue patrocinada por la Fundación Nacional de la Ciencia (NSF), el Departamento de Energía (DOE), la Agencia Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) de los Estados Unidos, el Molina Center for Energy and the Environment (MCE2) y por muchas instituciones mexicanas, incluyendo la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la Comisión Ambiental Metropolitana del Valle de México (CAM), el Consejo Nacional de la Ciencia y Tecnología (CONACYT) y Petróleos Mexicanos (PEMEX).

4.1.1 La Campaña MCMA-2003

La Campaña MCMA-2003 se llevó a cabo en abril del 2003, cuando los procesos fotoquímicos son más intensos durante el año y anticipándose a la temporada de lluvia. En esta campaña se instrumentó un supersitio de medición en el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA), institución que forma parte del Instituto Nacional de Ecología (INE) de la SEMARNAT. Se emplearon instrumentos con tecnología de punta desarrollados por diversos grupos de investigadores de EUA y Europa. Se utilizó un laboratorio móvil (Aerodyne Research Inc., ARI) para realizar mediciones durante recorridos y en varios puntos fijos de la ZMVM. Por primera vez, fueron desplegados muchos instrumentos de alta resolución temporal en la ZMVM durante esta campaña. La Campaña MCMA-2003 generó una base de datos muy extensa con información científica muy valiosa de muchos precursores oxidantes y productos fotoquímicos y radicales intermedios, COVs y partículas, así como, meteorología y emisiones que fueron fundamentales para la planeación de la Campaña MILAGRO. Los detalles y principales resultados de la Campaña MCMA-2003 fueron publicado por Molina et al. [2007].

Las observaciones y los estudios de modelación de la Campaña MCMA-2003 muestran que, en la mayoría de las condiciones, la exportación de los contaminantes desde la cuenca es relativamente rápida y los contaminantes de días anteriores no son un factor relevante en la fotoquímica del valle. Los estudios de emisiones confirman que los vehículos de motor tienen

un papel muy importante proporcionando los NO_x y precursores de COVs en la fotoquímica sumamente activa de la ZMVM. Los resultados principales se documentaron en Molina et al. [2007] incluyendo una mejora importante en la especiación de las emisiones de los vehículos en carretera, lo cual indicó que: en la ZMVM los vehículos de motor producen cantidades abundantes de partículas primarias, carbono elemental, hidrocarburos poli-cíclicos aromáticos, monóxido del carbono y una amplia gama de tóxicos atmosféricos, incluyendo el formaldehído, acetaldehído, benceno, tolueno, y xilenos. Fue demostrada la viabilidad de usar técnicas de “covarianza turbulenta” para medir flujos de compuestos orgánicos volátiles en un centro urbano, resultando una valiosa herramienta para validar el inventario de las emisiones. Se obtuvo un entendimiento mucho más grande de las fuentes y cargas atmosféricas de COVs, incluyendo la primera detección espectroscópica de glioxal en la atmósfera y un análisis de la fracción alta de formaldehído proveniente de fuentes de emisión primarias.

Se obtuvo una caracterización integral de la formación de ozono y su sensibilidad a las emisiones de COVs y NO_x y un conocimiento mucho más extenso de la composición, distribución del tamaño y cargas de masa atmosféricas de partículas finas primarias y secundarias, incluyendo el hecho que la tasa de producción de aerosoles orgánicos secundarios (SOA) en la ZMVM excedió grandemente las predicciones obtenidas por modelos atmosféricos actuales. Las inter-comparaciones realizadas entre instrumentos desarrollados por investigadores y los instrumentos de monitoreo estándar demuestran que pueden existir errores significativos en monitores estándar de calidad del aire para el ozono y dióxido de nitrógeno. La comparación de mediciones de hidrocarburos aromáticos utilizando tres técnicas diferentes subrayó un problema potencial en la definición de una estrategia de monitoreo de COV's en un ambiente urbano que pueda utilizarse para la comparación con modelos de transporte fotoquímicos. Así mismo, la aplicación de un método innovador de Monte Carlo vía cadenas de Markov para modelar el aerosol inorgánico ha proporcionado una herramienta poderosa para analizar datos de aerosoles, y para predecir concentraciones de gases precursores cuando éstos no están disponibles. Los hallazgos científicos de MCMA-2003 fueron fundamentales para la planificación de la Campaña MILAGRO, que es el estudio del campo enfocado en la ZMVM más grande hasta la fecha.

4.1.2. Alcances de la Campaña MILAGRO-2006

La Campaña MILAGRO es un gran proyecto de cooperación internacional y de múltiples agencias para evaluar los impactos regionales de la pluma de contaminantes atmosféricos de la Ciudad de México para entender los impactos urbanos en la calidad del aire regional y global y clima. Los objetivos específicos de esta campaña incluyeron:

- i) la cuantificación espacial y temporal de la pluma de emisiones urbanas;
- ii) el análisis de las transformaciones físicas y químicas de la pluma;
- iii) la cuantificación de los impactos regionales de las plumas de emisión; y
- iv) examinar la interacción de la pluma urbana con sus alrededores.

Después de una fase inicial de planificación que incluyó simulaciones de posibles escenarios de dispersión para guiar la selección del sitio, la fase de obtención de datos de MILAGRO comenzó en marzo del 2006. Las mediciones incluyeron una amplia gama de instrumentos ubicados en superficie, aviones y satélites. Se instalaron tres supersitios distanciados 30 km cada uno de ellos, con el fin de examinar la evolución de la pluma emitida por la ciudad, el primer sitio se ubicó dentro del área urbana en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP, “T0”), el

segundo en las afueras de la ciudad, en la Universidad Tecnológica de Tecámac en el Estado de México (“T1”), y el tercero completamente fuera de la zona urbana en el Rancho La Bisnaga en el Estado de Hidalgo (“T2”).

Las designaciones “T0”, “T1”, y “T2” hacen referencia al transporte de la pluma en diferentes puntos de espacio y tiempo. De manera adicional se emplearon otras plataformas de medición dentro y fuera de la Ciudad de México, incluyendo laboratorios móviles con equipos científicos, los sistemas lidar basados en la medición remota de la absorción de la luz en frecuencias específicas por diferentes contaminantes, y las unidades móviles ubicados en sitios fijos proporcionadas por instituciones mexicanas localizadas en los sitios perimetrales de la Ciudad para medir contaminantes criterio y los parámetros meteorológicos. Las Tablas A1-A4 en el Apéndice A enlistan las instituciones participantes y la instrumentación desplegada en varios sitios de superficie.

En MILAGRO participaron siete aeronaves equipadas con diversos instrumentos científicos: cinco de ellas tuvieron como base Veracruz, México, una en Puebla, México y una en Houston, Texas. Las cinco aeronaves ubicadas en Veracruz fueron los NCAR/NSF C-130, el Gulfstream-1 (G-1) del DOE, el Twin Otter del Servicio del Bosque Americano, y de la NASA el J-31 y el King Air, mientras que el NASA DC-8 tuvo su base en Houston, Texas. El avión ultraligero “FZK-ENDURO aterrizó en el Aeropuerto Hermanos Serdán cercano a Huejotzingo, Puebla.

En el Apéndice A, se resumen los instrumentos científicos de las siguientes aeronaves: Tabla A5 para los C-130, Tabla A6 para los G-1, Tabla A7 para J-31 y Tabla A8 para NASA DC-8. El King Air transportó un lidar de alta resolución espectral y el Twin Otter enfocó sus mediciones en la pluma de salida de la quema de biomasa, con instrumentos científicos que incluyeron un instrumento de FTIR, muestreos completos de aire, un nephelometro, y mediciones de partícula para el análisis subsecuente.

Las mediciones de las aeronaves equipadas proporcionaron información atmosférica a diversas altitudes sobre una vasta región. Así mismo, los instrumentos satelitales dirigidos cubrieron un área geográfica aún mayor. La Figura 3 muestra la cobertura geográfica de MILAGRO, y la Figura 4 los sitios fijos a nivel de superficie. La campaña fue apoyada a través de pronósticos de los modelos meteorológicos y químicos, observaciones de satélite, la red de monitoreo atmosférico de calidad del aire operada por el Sistema de Monitoreo Atmosférico (SIMAT) y las mediciones meteorológicas proporcionadas por el Servicio Meteorológico Nacional (SMN).

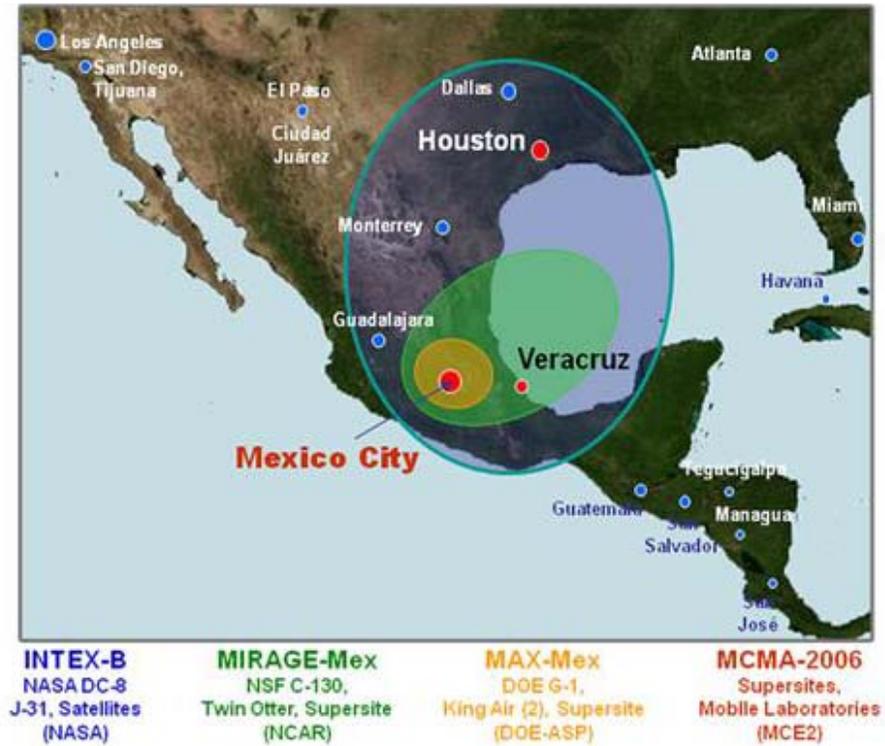


Figura 3. Campaña MILAGRO: Cobertura Geográfica. Las mediciones se realizaron en la ZMMV (ver Fig. 4). El tamaño del círculo (MAX-Mex, MIRAGE-Mex e INTEX-B) indica la cobertura geográfica de las aeronaves desplegadas.

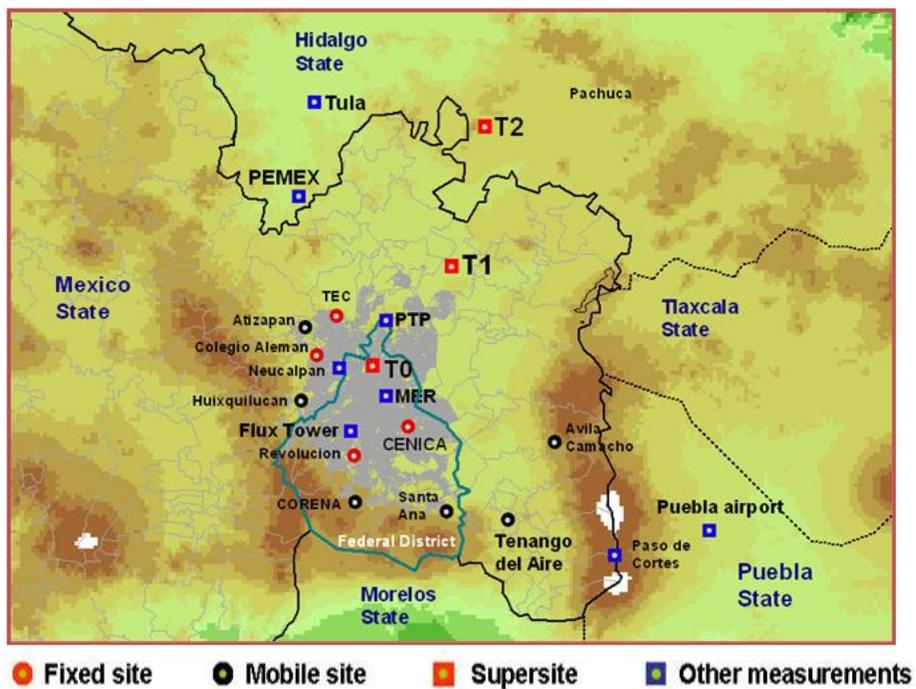


Figura 4. Sitios de medición a nivel superficie durante la Campaña MILAGRO.

La Campaña MILAGRO se dividió en cuatro componentes:

- 1) La Campaña MCMA-2006 (Mexico City Metropolitan Area – 2006)** investigó las emisiones y concentraciones de contaminantes dentro de la capa de mezclado en la cuenca de la Ciudad de México, así como su transporte y transformación, y sus efectos en la salud humana. MCMA-2006 fue dirigida por el Molina Center for Energy and the Environment con el apoyo del NSF y DOE de Estados Unidos, varias agencias de investigación mexicanas, incluyendo CAM, INE, CONACYT y PEMEX, y diversas instituciones europeas.

El propósito principal de MCMA-2006 fue fortalecer la base científica para la evaluación y el diseño de políticas para mejorar de la calidad del aire en la ZMVM, mediante el desarrollo de conocimiento científico que nos ayude a entender mejor los procesos de generación de emisiones, su dispersión, transporte y transformación en la atmósfera de la ZMVM; así como los patrones de exposición de la población a estos contaminantes y sus efectos sobre la salud. La Campaña MCMA-2006 también proporcionó muchas de las mediciones urbanas necesarias para entender la evolución de las emisiones hacia una escala mayor, lo cual era el enfoque de sus campañas hermanas. Los datos requeridos acerca de aerosoles, COVs y otros gases, la meteorología y radiación solar se obtuvieron a través de mediciones realizadas en el supersitio T0, en una torre de flujos localizada en la oficina principal de SIMAT cerca del centro de la ciudad (el sitio es referido "SIMAT" después de esto), en la refinería de Tula y en la zona industrial de Naucalpan, se incluyeron también mediciones con un laboratorio móvil altamente equipado, un avión ultraligero y diversas unidades fijas y móviles colocadas en sitios representativos urbanos y frontera de la ZMVM. Además, se llevaron a cabo dos estudios sobre la salud durante la campaña.

Con la finalidad de contribuir a la educación y capacitación de investigadores jóvenes y aumentar la conciencia pública enfocada en los problemas de contaminación atmosférica, el Molina Center, en colaboración con el Instituto Nacional de Ecología y otras instituciones locales, prepararon una serie de actividades educativas, incluyendo ponencias, talleres, visitas guiadas, concursos de ensayos y posters, los cuales se llevaron en paralelo con actividades científicas de investigadores mexicanos e internacionales trabajando en los diferentes sitios de muestreo (<http://mce2.org>).

- 2) La Campaña MAX-Mex (Megacity Aerosol Experiment: Ciudad de México)** se enfocó en la formación y cambios de la composición de los aerosoles de la megaciudad de México durante su transporte, y en cómo la naturaleza química y física de éstos afecta los coeficientes radiativos de dispersión y de absorción. MAX-Mex fue dirigido por el Programa de Ciencias Atmosféricas de la División de Investigación de Cambio Climático del Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) en colaboración con científicos auspiciados por el NSF, NASA, y diferentes instituciones mexicanas. Las mediciones de las diversas propiedades de los aerosoles y gases precursores a través de la evolución de la pluma se realizaron con ayuda de un LIDAR instalado en la aeronave Gulfstream (G-1) del DOE operada por científicos de la NASA. Los sitios T0 y T1 fueron altamente instrumentados para caracterizar las propiedades físicas y químicas de la atmósfera, incluyendo la dispersión y absorción de luz por las partículas. Aunque había menos instrumentos en el sitio T2, estos proporcionaron información sobre el envejecimiento de las plumas de contaminantes viento abajo.
- 3) La Campaña MIRAGE-Mex (Megacity Impacts on Regional and Global Environments - Mexico)** investigó las transformaciones químicas y físicas de los gases

y partículas en la pluma de contaminantes producida por la Ciudad de México, como caso de estudio para analizar los impactos de las megaciudades en el clima y en la composición atmosférica regional y global. MIRAGE-Mex fue dirigido por el National Center for Atmospheric Research (NCAR) en colaboración con investigadores y académicos patrocinados por el NSF. La aeronave C-130 del NCAR/NSF empleó instrumentos científicos con tecnología de punta para tomar muestras del aire a diferentes distancias y alturas sobre la Ciudad de México para estudiar cómo los gases y partículas “envejecen” durante su transporte, analizando las propiedades químicas, físicas y ópticas que tienen el potencial de afectar la calidad del aire, el sistema meteorológico y el clima en escalas geográficas mayores. Se utilizó un segundo avión (Twin Otter) para investigar los impactos en la composición local y regional de la atmósfera provocados por incendios forestales. Otros investigadores de MIRAGE-Mex colocaron sus instrumentos en el supersitio T1 para examinar la química y física del aire durante su salida de la Ciudad de México.

- 4) La Campaña INTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment–Phase B)** fue una campaña completamente integrada y diseñada para estudiar el transporte y transformación de gases y aerosoles en escalas transcontinentales e intercontinentales, así como para analizar su impacto en la calidad del aire y el clima. Para poder lograr este objetivo era necesario relacionar las observaciones realizadas desde el espacio con las realizadas en aeronaves y a nivel de superficie. El objetivo específico de INTEX-B/MILAGRO era investigar la magnitud y persistencia de las masas de aire con las emisiones exportadas de México. Durante MILAGRO, la aeronave DC-8 operó desde Houston, TX realizando vuelos de investigación por encima de la ZMVM y el Golfo de México (1-21 de marzo) mientras los J-31 y NSF/NCAR C-130 operaron desde Veracruz, México.

La extensa base de datos contenida en la Campaña MILAGRO ha conducido a descubrimientos muy importantes. De igual forma, los resultados de la Campaña MCMA-2003 se han confirmado en su mayoría durante la Campaña MILAGRO; además, la Campaña MILAGRO ha proporcionado mayores detalles sobre la química de los gases y aerosoles, la microfísica y características ópticas de los aerosoles, y la radiación, a un nivel regional más amplio.

En las siguientes secciones presentamos varios de los resultados importantes en la meteorología y dinámica, emisiones de gases y aerosoles de la ZMVM, fuentes y concentraciones de compuestos orgánicos volátiles; fotoquímica urbana y regional, las partículas finas, el forzamiento radiativo de los aerosoles, la caracterización de la pluma regional por los vuelos de INTEX-B volando sobre la Ciudad de México y el Golfo de México y de los estudios de salud.

4.1.3. Los resultados de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006

4.1.3.1. Meteorología y dinámica

Las observaciones meteorológicas y las actividades correspondientes de modelación mesoescala de la Campaña MCMA-2003 permitieron establecer que un número pequeño de episodios meteorológicos de principios de la primavera conllevan a distribuciones características de contaminantes fotoquímicos dentro de la cuenca de la ZMVM. Los modelos también coincidieron con las observaciones de que, bajo casi todas las condiciones, la exportación de los contaminantes hacia fuera de la cuenca es relativamente rápida, y que en general la contaminación de días previos no es un factor relevante en la fotoquímica del valle [de Foy et al., 2006a]. Como se ve en la Figura 5. Casi toda la cuenca se ventila en menos de

10 horas debido a las altas capas de mezclado (~3-4 km) causadas por un calentamiento solar intenso y la gran altitud de la cuenca.

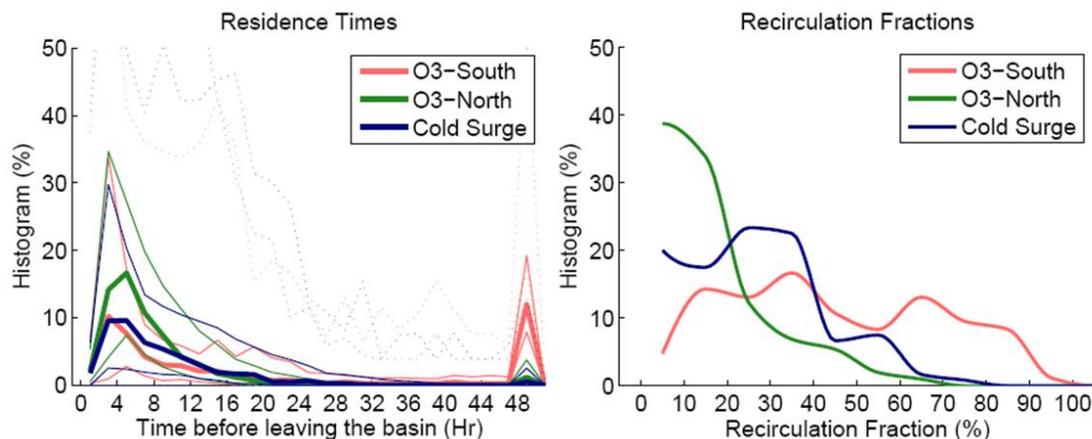


Figura 5. La ventilación rápida de la Pluma de contaminantes de la Ciudad de México. Los tiempos de residencia fueron calculados utilizando trayectorias hacia delante para diferentes episodios meteorológicos. La fracción de recirculación es la fracción de partículas que salen y entran nuevamente al dominio. Para la mayoría de los casos esta fracción es menor al 25%, indicando una ventilación efectiva hacia las regiones circundantes. (Fuente: de Foy et al., 2006a).

Para apoyar las metas de la Campaña MILAGRO, se realizaron una amplia gama de mediciones meteorológicas incluyendo: las redes operacionales en superficie, los supersitios, las diferentes unidades fijas y móviles, los radares de perfiles de viento, los lidars, los radiosondeos, laboratorios en aeronaves, los globos piloto, los cautivos y los globos meteorológicos controlados CMET [Fast et al., 2007]. Éstos fueron usados para caracterizar los episodios meteorológicos en términos de transporte del emisiones [Fast et al., 2007, de Foy et al., 2009a]. En general, marzo del 2006 fue climatológicamente representativo de la temporada seca caliente, y por consiguiente los resultados obtenidos durante la campaña podrían compararse con las campañas anteriores y podrían generalizarse a periodos de tiempo más largos [de Foy et al., 2008].

La capa de límite en la ZMVM crece rápidamente durante la mañana, excediendo alturas de 4 km y originando un mezclado intenso y una rápida ventilación de la pluma urbana [Shaw et al., 2007, de Foy et al., 2009a]. Las concentraciones residuales en altura y el incremento rápido de las concentraciones asociadas al crecimiento de la capa límite se observaron en la cumbre del Pico de Tres Padres [Herndon et al., 2008], así como también en el Paso de Cortés [Baumgardner et al., 2009]. La capa superficial de contaminación y el transporte descendente de la capa residual a la superficie y fuera de la cuenca se caracterizó mediante transectos del lidar móvil en la cuenca [Lewandowski et al., 2009].

Los estudios meteorológicos de modelación exploraron la habilidad del modelo Weather Research & Forecasting (WRF) para representar el transporte del viento en la cuenca de la ZMVM. Las simulaciones con WRF mostraron muchos rasgos del flujo a pesar de la naturaleza compleja del problema [de Foy et al., 2009a]. Las simulaciones empleando la asimilación de los datos de los perfiles de viento del radar fueron utilizados para evaluar los experimentos Lagrangianos de transformación de los aerosoles a lo largo de la trayectoria de los tres supersitios: T0, T1 y T2 [Doran et al., 2008].

Las simulaciones acopladas químico-meteorológicas-partículas utilizando WRF-Chem identificaron el transporte de contaminantes atmosféricos y su transformación en la cuenca [Fast et al., 2009; Tie et al., 2009; Zhang et al., 2009; Hodzic et al., 2009]. Estos estudios encontraron que la circulación de la escala sinóptica fue capturada bastante bien por el modelo, pero pueden ser significativas las diferencias en el tiempo y en la intensidad particular del viento local. A pesar de esto, el desenvolvimiento de las capas de mezclado simuladas fue similar a las observaciones aunque los resultados hacen pensar en la necesidad de realizar grandes mejoras durante el mezclado de la tarde y la noche.

Las mediciones de la columna de los contaminantes atmosféricos pueden ser muy útiles para estimar emisiones e identificar el transporte en las capas superiores. Los transectos con Mini-DOAS al norte de la ZMVM proporcionaron estimaciones de flujos de contaminantes de NO₂ y HCHO [Johansson et al., 2009]. Se estimaron las emisiones de SO₂ del complejo industrial de Tula y del volcán Popocatepetl con los transectos del mini-DOAS [Rivera et al., 2009]. Las recuperaciones de columnas de SO₂ satelitales con el Ozone Monitoring Instrument (OMI) identificaron el transporte de la pluma de ambas fuentes y fueron caracterizadas por simulaciones numéricas adecuadamente [de Foy et al., 2009b]. La medición de la columna de NO₂ en Tenango del Aire permitió identificar el transporte de la pluma urbana a través de dicho paso montañoso [Melamed et al., 2009]. Se usaron mediciones de día como de noche de las columnas de CO con FTIR para deducir la altura de la capa de mezclado y su dinámica en la ZMVM [Stremme et al., 2009].

El Análisis de concentraciones de campo (CFA, Concentration Field Analysis) identifica regiones potenciales de fuentes combinando análisis de trayectorias inversas y mediciones de las series de tiempo. El análisis de datos de ATOFMS sugirió la existencia de fuentes de emisión de metales pesados al norte de la ZMVM y el transporte de plumas de quema de biomasa del sur [Moffet et al., 2008]. El análisis de mediciones de especies de mercurio identificó tanto fuentes conocidas como otras posiblemente desconocidas [Rutter et al., 2009]. Igualmente, las fuentes de las emisiones de aerosoles con plomo se pudieron diferenciar con base en sus formas químicas con algunas fuentes regionales dentro de la ZMVM [Salcedo et al., 2009].

Los globos meteorológicos controlados (CMET) rastrearon la pluma urbana por más de 30 horas cuando se transportaron al Golfo de México. El análisis combinado con las mediciones de aeronaves y los resultados de modelación identificaron un flujo fuertemente estratificado con las distintas capas que persisten hasta el Golfo de México [Voss et al., 2007]. Se encontró que las capas a elevaciones superiores son transportadas más rápido que las capas en elevaciones inferiores, con implicaciones para la exportación regional y transformación de la pluma urbana. Esto fue particularmente claro el 18 y el 19 de marzo, cuando los vientos fuertes del sureste transportaron contaminantes desde la Ciudad de México hacia la frontera México-Texas en la costa (Figura 6). Esto permitió un muestreo cuasi-Lagrangiano del aire, el 18 de marzo cerca de la ZMVM con el avión G-1, y el 19 de marzo viento abajo con el avión C-130.

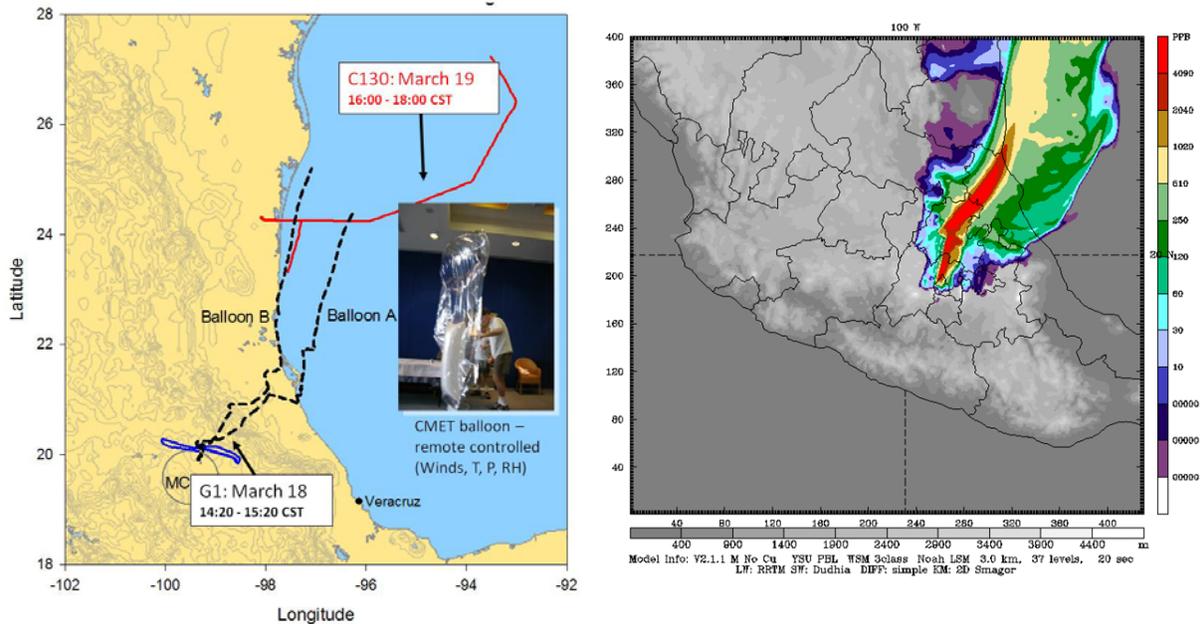


Figura 6. Panel izquierdo: El 18 de marzo el avión G-1 muestro aire cerca de la Ciudad de México y dos globos CMET fueron lanzados cerca de T1. El 19 de marzo, el avión C-130 intercepto la pluma y la trayectoria de los globos en el Golfo de México. Panel derecho: Simulaciones con WRF de la pluma de la Ciudad de México el 19 de marzo mostrando los vientos fuertes del suroeste y el transporte de contaminantes desde la ZMVM hacia la frontera costera México-Texas (Figura cortesía de W. Skamarock).

4.1.3.1.1. Hallazgos en meteorología y dinámica

- Las condiciones sinópticas generales y circulaciones de la capa límite fueron similares a aquellas reportadas por estudios anteriores de la ZMVM y consistentes con estudios previos de climatología, lo que sugiere que los resultados obtenidos en MILAGRO son aplicables a las condiciones generales de la ZMVM.
- Las mediciones meteorológicas en superficie y a cierta altitud junto con mediciones de gases traza y aerosoles, indican que el transporte a escala sinóptica de la pluma de contaminantes de la Ciudad de México fue predominantemente hacia el noreste, aunque circulaciones en escala regional transportaron contaminantes hacia los valles y cuencas de los alrededores durante algunos días.
- En escala de la cuenca, por la mañana los vientos del norte transportaron la pluma hacia el sur. Algunos días, la pluma fue transportada sobre el borde de la cuenca o a través del paso de las montañas en el sureste. Un flujo por la tarde desde el sur invirtió la dirección del mismo en el paso de las montañas y contribuyó a la ventilación de la pluma de la ZMVM hacia el noreste.
- Los lidars en superficie y sobre plataformas aéreas, así como mediciones meteorológicas han mostrado múltiples capas de partículas resultado de procesos de mezclado complejos sobre el centro de México.

- Los flujos de salida de los contaminantes durante la noche tienen impactos fuertes en el transporte y la acumulación de contaminación en la cuenca, causando las altas concentraciones de contaminantes.
- Se encontró que plumas generadas por quema de biomasa se transportan a la ZMVM desde cuencas de los alrededores y regiones periféricas.
- El volcán Popocatepetl tiene impactos muy limitados en la calidad del aire de la ZMVM debido a la elevación de las emisiones y a la estratificación vertical de los flujos de vientos. Sin embargo, estos impactos pueden ser mayores en escala regional.
- Trayectorias de globos meteorológicos controlados CMET encontraron un fuerte fenómeno de capas múltiples de la pluma urbana, persistente hasta el Golfo de México, con transporte muy rápido a grandes altitudes.
- Los modelos meteorológicos a meso-escala capturaron las características principales del transporte de viento de la cuenca y fueron lo suficientemente exactos como para ayudar en el análisis e interpretación de datos
- La combinación de los análisis de Perfiles de Viento de Radar y los estudios de modelación ayudaron a identificar las posibles fuentes de área de metales pesados. Más análisis podría usarse para identificar éstos más precisamente.

4.1.3.2. Emisiones de gases y partículas (PM) de la ZMVM

El conocimiento de las emisiones de los gases y partículas (PM) es una parte importante de una política sustentada en el control de calidad del aire. En cualquier área urbana, las condiciones económicas y sociales cambiantes hacen de la caracterización y la cuantificación de las emisiones de contaminantes una tarea difícil. Cuando se trata de una megaciudad en rápido crecimiento como la ZMVM, puede ser una tarea un tanto abrumadora. La evaluación de los inventarios de emisiones utilizando datos de mediciones, representa una oportunidad única para reducir las incertidumbres asociadas en las estimaciones de las emisiones. La Figura 7 muestra las emisiones en el inventario 2006 de la ZMVM para PM_{10} , $PM_{2.5}$, VOC y NO_x . Las fuentes de emisiones móviles representan una fracción significativa de la carga total de las emisiones antropogénicas. Las observaciones del estudio de 2003 revelaron que los vehículos automotores de la ZMVM producen cantidades abundantes de partículas primarias, carbono elemental, hidrocarburos aromáticos policíclicos adheridos a partículas (HAPs), CO y una gran variedad de tóxicos atmosféricos contaminantes, tales como el formaldehído, acetaldehído, benceno, tolueno, y xilenos [Molina et al., 2007]. La campaña de MILAGRO ha mostrado la sinergia para usar múltiples plataformas de medición, instrumentación, y técnicas de análisis de datos para obtener un mejor entendimiento de las características físicas y químicas de las emisiones en una megaciudad.

Durante MILAGRO/MCMA-2006, se obtuvieron mediciones directas de emisiones móviles usando el laboratorio móvil de Aerodyne [Zavala et al., 2009b; Thornhill et al., 2008]. La comparación de los resultados de las mediciones en carretera realizadas en el 2006 con mediciones similares obtenidas durante MCMA-2003 [Zavala et al., 2006] indican que mientras los factores de emisión del NO han permanecido dentro de los intervalos de variabilidad medidos, los factores de emisión de los aldehídos y las especies aromáticas se redujeron en 2006 con respecto a 2003 (ver Figura 8). La comparación con las estimaciones de emisiones móviles en el Inventario de Emisiones (IE) 2006 sugiere una sobrestimación de alrededor de 20-28% para CO y 14-20% para NO, y una subestimación de entre 1.4 y 1.9 para VOCs. Las emisiones estimadas de benceno y tolueno de las fuentes móviles en el IE, están dentro de las incertidumbres correspondientes de las emisiones medidas. En comparación con las

observaciones, el inventario del 2006 subestima las emisiones de formaldehído (HCHO) y acetaldehído (CH₃CHO) por factores de 3 y 2, respectivamente. Las mediciones de emisiones de masa orgánicas de partículas PM₁ de los vehículos a gasolina sugieren una gran subestimación de emisiones de PM_{2.5} en el inventario [Zavala et al., 2009b].

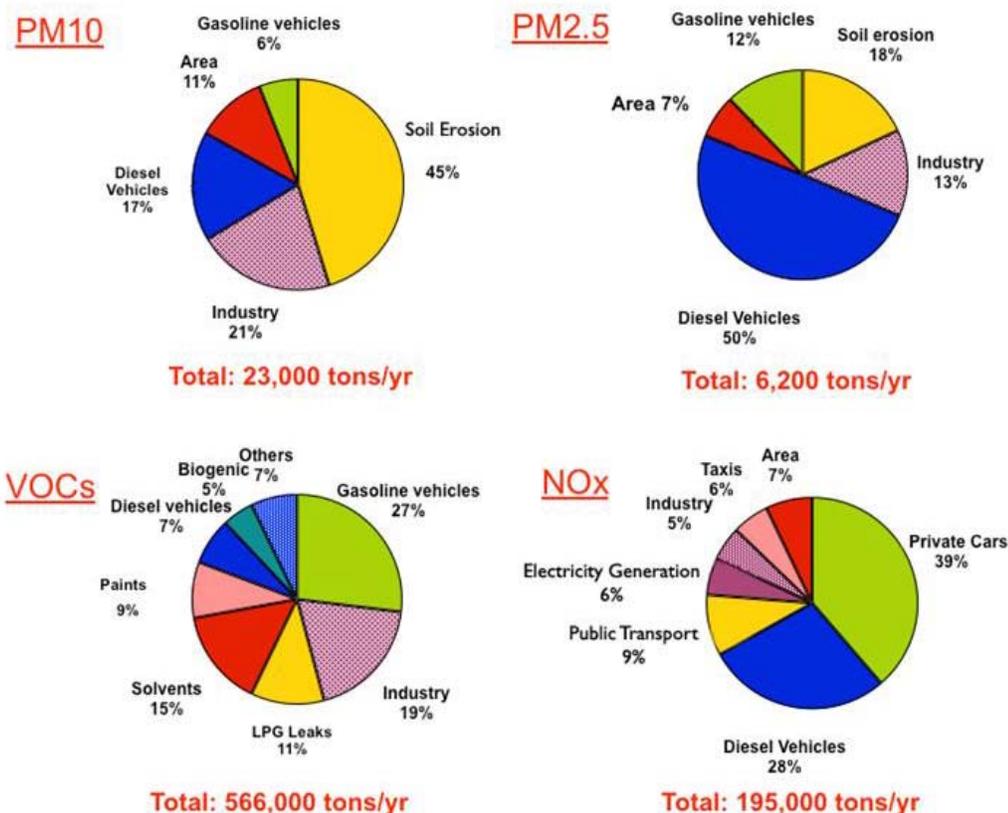


Figura 7. Fuentes emisoras dentro de la Ciudad de México en 2006 (Fuente: www.sma.df.gob.mx/simat).

Usando técnicas de covarianza turbulenta acopladas a los datos de sensores de respuesta rápida, Velasco et al. [2009] mostraron que un distrito residencial representativo de la Ciudad de México es una fuente neta de CO₂, olefinas, aromáticos y COVs oxigenados con contribuciones sustanciales de las fuentes móviles. Las comparaciones de los flujos estimados con las emisiones en el IE para el área de influencia de las mediciones, indican que el tolueno y bencenos-C2 (isómeros del xileno + etilbenzeno) de los vehículos de gasolina están sobreestimados en el inventario (ver Figura 9). En contraste, parece que el metanol es emitido por fuentes móviles, pero no es incluido en el IE 2006.

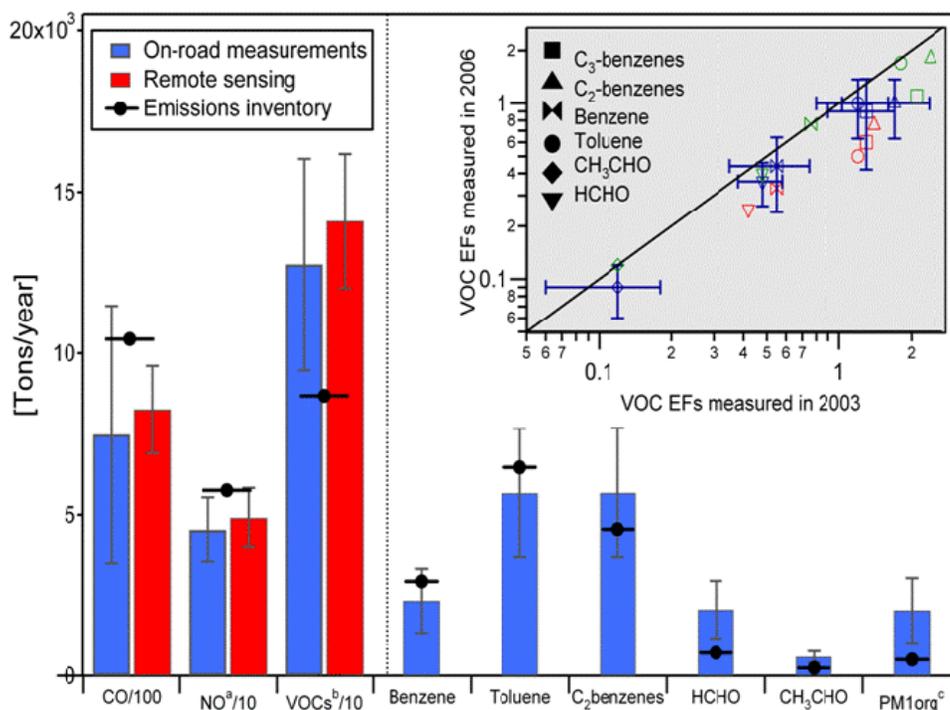


Figura 8. Comparación entre las emisiones de fuentes móviles en carretera de LDGV estimadas durante MILAGRO, las mediciones de sensores remotos en el 2006 [Schifter et al., 2008] y los inventarios de emisiones móviles [SMA-GDF, 2008]. Las barras de incertidumbre mostradas son los errores estándar de los promedios. Para claridad, las emisiones de CO, NO, y COVs están divididos por factores de 100, 10 y 10, respectivamente. La inserción en la parte superior muestra una comparación de los factores de emisión de COVs con base en combustible (EFs, g/kg) medidos en el 2003 y el 2006 con el laboratorio móvil de ARI en la Ciudad de México para las condiciones de manejo SAG (verde), TRA (azul) y CRU (rojo) (ver Zavala et al, 2009a para las definiciones de las condiciones de manejo). Las barras de error se muestran para las condiciones TRA y representan una desviación estándar de las mediciones.

Notas: ^aLas emisiones de NO_x (expresado como NO₂) se asumieron como 90% NO y 10% NO₂ en masa.
^bLas emisiones totales de COVs del inventario incluyen emisiones evaporativas. Los COV's en carretera son inferidos más que medidos por escalamiento de las emisiones de CO y la razón COV/CO obtenida con sensores remotos [Schifter et al., 2008]. La masa orgánica estimada de las partículas en el rango de PM1 no-refractorio. La masa de PM del inventario de emisiones se refiere a PM_{2.5}.

Se han reportado altas concentraciones de propano, butano y otros alcanos de bajo peso molecular provenientes de fugas de GLP. En 2006, las mediciones de COVs en T1 utilizando un GC-FID y PIT-MS sugirieron que las altas emisiones de alcanos debido al uso de GLP pueden ser responsables de la formación fotoquímica de acetona [de Gouw et al., 2009]. Las mediciones en el sitio de la torre en el SIMAT durante MILAGRO/MCMA-2006 mostraron que las emisiones evaporativas provenientes del comercio y otras actividades antropogénicas también eran fuentes importantes de tolueno, bencenos-C2 y metanol [Velasco et al., 2009]. Dentro del área de influencia de las mediciones, los datos muestran que el IE está en un acuerdo razonable con los flujos de olefinas y CO₂, mientras que se sobrestiman las emisiones

de bencenos-C2 y tolueno provenientes de los vehículos de gasolina y emisiones evaporativas en el inventario para ese sector de la ciudad en particular (ver Figura 9).

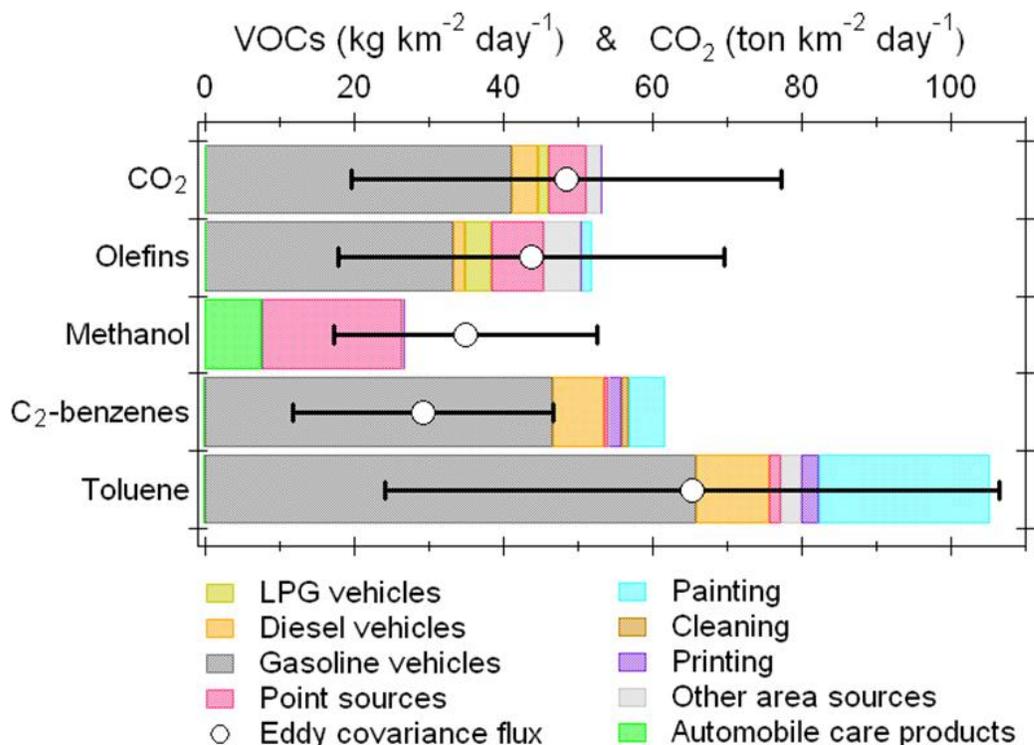


Figura 9. Flujos totales medidos en el sitio SIMAT comparados con las emisiones desagregadas por tipo de fuente en el inventario oficial de emisiones del 2006. Los perfiles de emisiones de CO_2 y 4 COVs (provista por E. Velasco, 2009).

Las columnas verticales totales de SO_2 y NO_2 fueron medidas durante transectos de la pluma alrededor del complejo industrial de Tula con instrumentos DOAS [Rivera et al., 2009]. Las emisiones de SO_2 del volcán Popocatepetl fueron medidas y visualizadas utilizando barridos espectrales con DOAS [Grutter et al., 2008]. Un análisis de frecuencia de trayectorias sugiere que las emisiones del Popocatepetl se transportaron hacia Puebla/Tlaxcala aproximadamente el 63% del tiempo durante marzo del 2006. Esto se discutirá con más detalle en la Sección 4.2 adelante.

Las estimaciones de los factores de emisión para los gases traza y partículas finas de la combustión de madera, quema de basura, hornos de ladrillo y carbón de leña, y quema de residuos de la cosecha en el México central fueron realizados por Christian et al. [2009] durante la primavera del 2007, siendo éste un estudio complementario de las mediciones de quema de biomasa durante el 2006 en MILAGRO. El consumo de combustibles y las emisiones debidas al uso de biocombustible industrial son difíciles de caracterizar regionalmente por el rango tan diverso de combustibles utilizados. Sin embargo, los resultados sugieren que la cocción de alimentos y los incendios de tiraderos de basura pueden ser una fuente importante de varios gases reactivos y partículas finas con impactos potencialmente severos en la calidad del aire.

Los vuelos llevados a cabo a través de la zona noreste de la ciudad mostraron una fuerte contribución de las emisiones evaporativas de combustible y de las fuentes industriales a las emisiones del tolueno [Karl et al. 2009]. Utilizando los datos de COVs obtenidos durante estos vuelos y mediante un modelo trazador, se encontró que las emisiones vehiculares, industriales y las fuentes evaporativas son fuentes grandes (>87%) de los compuestos de BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y m,p,o-xilenos) en la ZMVM; mientras que la quema de biomasa contribuyó entre 2% y 13%.

Las mediciones de emisiones de 63 incendios con la aeronave Twin Otter a lo largo de la zona sur del centro de México durante MILAGRO indican que mientras las emisiones de NH_3 son mayores que el promedio por la quema de bosques; las emisiones de NO_x y HCN por unidad de combustible quemado en los bosques del pino de las montañas que rodean la ZMVM son aproximadamente 2 veces más altos que lo normalmente observado en la quema de bosque [Yokelson et al, 2007].

4.1.3.2.1. Hallazgos en las emisiones gases y partículas finas en la ZMVM:

- MILAGRO demostró la sinergia de utilizar múltiples técnicas de análisis y plataformas e instrumentos para evaluar los inventarios de emisiones y reducir las incertidumbres asociadas. El proceso combinado ayuda a reducir las incertidumbres asociadas en las estimaciones de emisiones y provee una guía para determinar prioridades para el mejoramiento y refinamiento de los inventarios de emisiones.
- Varios estudios demostraron que algunas emisiones de fuentes móviles de vehículos a gasolina en la ZMVM han disminuido en los años recientes, CO en particular, pero todavía los vehículos son los principales contribuyentes de emisiones de la ZMVM.
- La contribución relativa de vehículos diesel a los niveles generales de NO_x se ha incrementado parcialmente, debido al incremento del consumo de diesel y a la introducción de tecnologías efectivas para el control de emisiones de vehículos a gasolina, lo cual no ha sido equiparable por tecnologías de control de emisiones a diesel.
- Algunas diferencias identificadas entre las observaciones durante MILAGRO y las estimaciones de emisiones móviles del inventario incluyeron: una leve sobre estimación de CO y NO, (<30% y <20%) y una probable subestimación de entre 1.4 a 1.9 en los COVs en el inventario. Existe evidencia observacional y de modelación de que las estimaciones actuales de emisiones de MP se encuentran severamente subestimados.
- Las mediciones directas en la torre de flujo del sitio SIMAT, ubicado en el centro de la ciudad sugieren que los estimados de emisiones en el inventario de CO_2 , olefinas y COVs aromáticos y algunos oxigenados son correctas para emisiones de fuentes de combustión, pero sobreestiman las emisiones evaporativas de fuentes de área en la escala de varios kilómetros que comprenden las mediciones. En contraste, las mediciones de flujo realizadas por aeronaves indican una subestimación de emisiones de tolueno y benceno en el inventario de emisiones para el sector industrial noreste de la ciudad.
- Las mediciones de flujo realizadas desde superficie y desde el aire demostraron que las técnicas de covarianza turbulenta en combinación con sensores de respuesta rápida pueden ser utilizados para evaluar directamente inventarios de emisiones que de otra manera no sería posible con otro método de evaluación indirecto, haciendo de éstos herramientas importantes para mejorar los procesos de manejo de calidad del aire.

- Debido a las incertidumbres en los estimados actuales de emisiones de PM en los inventarios de emisiones, es importante caracterizar de una mejor forma las contribuciones de PM de fuentes de emisiones móviles (diesel y gasolina) en la ZMVM.
- Las fuentes adicionales tales como el comercio informal y la preparación de alimentos en la calle necesitan caracterizarse. Los resultados muestran que existe el potencial de impactos severos locales en la calidad del aire por la preparación de alimentos y quema de basura, ya que éstos pueden ser una fuente importante de gases reactivos y partículas finas.
- Las emisiones provenientes de múltiples fuentes urbanas/industriales pueden tener una influencia importante en el Hg de la ZMVM. Sin embargo, otras especies no tratadas en esta revisión (e.g., NH₃, polvo, metales) justifica la realización estudios en la ZMVM.

4.1.3.3. Compuestos orgánicos volátiles: Fuentes y concentraciones

Las megaciudades, como la ZMVM, producen una compleja serie de emisiones, incluyendo cientos de COVs diferentes. Las mediciones de COVs considerados aquí consisten principalmente en hidrocarburos no metano (NMHCs) y compuestos orgánicos volátiles oxigenados (OCOVs). Los NMHCs tienen fuentes de emisión antropogénicas primarias que pueden incluir emisiones evaporativas, vehiculares, industriales, biogénicas, gas licuado de petróleo, y quema de biomasa. Las fuentes de OCOVs incluyen emisiones antropogénicas primarias, biogénicas primarias, quema de biomasa, y la formación fotoquímica secundaria de las fuentes antropogénicas, biogénicas, y quema de biomasa.

Un resumen excelente sobre los COVs en la ZMVM durante MILAGRO esta descrito por Velasco et al. [2007]. Durante MILAGRO, la distribución, magnitud, y reactividad de COVs en el ambiente fotoquímico dentro y viento abajo de la ZMVM fue investigado utilizando una serie impresionante de métodos de mediciones con tecnología de punta en varios sitios de superficie fijos y en varias aeronaves. Los datos de COVs se obtuvieron cerca del centro de la ciudad en la torre del SIMAT, en el sitio T0 urbano, el sitio T1 viento abajo, con el laboratorio móvil de Aerodyne, y con canisters en varios sitios de la ciudad. Los COVs fueron medidos con diversas técnicas en tiempo real y post-análisis en los aviones NCAR C-130, DOE G-1, NASA DC-8, y el USFS Twin Otter.

En la torre SIMAT, y en ambos sitios T0 y T1 superficiales, los niveles de COVs son bastante altos comparados a los niveles típicos de América, como Nueva York [Shirley et al., 2007]. Los alquenos de pesos moleculares bajos prevalecen, siendo el propano la especie más abundante, el cual se ha atribuido previamente al uso extendido de GLP [e.g., Blake y Rowland, 1995; Velasco et al., 2007]. La fuente más importante de los alquenos se cree que son de las emisiones vehiculares [Doskey et al., 1992; Altuzar et al., 2005; Velasco et al., 2005], pero el GLP y las emisiones industriales también pueden ser importantes. Los aromáticos son el resultado de las emisiones vehiculares pero también se usan ampliamente en pinturas, limpiadores y disolventes industriales. Los aldehídos son el resultado de la combustión de combustibles fósiles y se forman en la atmósfera a partir de la oxidación de HCNMs primarios [Atkinson, 1990]. Volkamer et al. [2005] midió el glioxal por primera vez directamente en la atmosfera durante MCMA-2003. García et al. [2006] utilizó las mediciones de glioxal para discernir entre las emisiones primarias de HCHO del producido fotoquímicamente en la ZMVM. Ellos concluyeron que mientras las emisiones primarias dominan por la mañana, el HCHO secundario es responsable de hasta el 80% del HCHO ambiente para la mayor parte del día.

Las dos cetonas con mayor prevalencia, acetona y metiletilcetona (*methylethylketone*), tienen fuentes similares a los compuestos aromáticos. Ellos exhiben una correlación fuerte con CO.

Sin embargo, también hay evidencia de contribuciones de cetonas en las pinturas y disolventes. Se conoce menos sobre las emisiones de los alcoholes. El metanol es uno de los COVs más prevalentes durante una temporada de bajas emisiones biogénicas. Durante las horas pico por la mañana en el sitio T0 impactado por emisiones industriales y vehículos a diesel y a gasolina, las concentraciones de metanol promediaron ≈ 50 ppbv [Fortner et al. 2009] pero no más de 20 ppbv en la torre de SIMAT localizada en una zona residencial [Velasco et al., 2009].

Los aldehídos están presentes en cantidades relativamente más altas en T1 con respecto al sitio T0. La quema de biomasa también es una fuente para todas las especies de COV mencionados, pero trazadores de biomasa medidos por varios investigadores sugieren que la quema de biomasa es una fuente menor en T0 o T1 con respecto a las emisiones móviles e industriales [e.g., de Gouw et al., 2009].

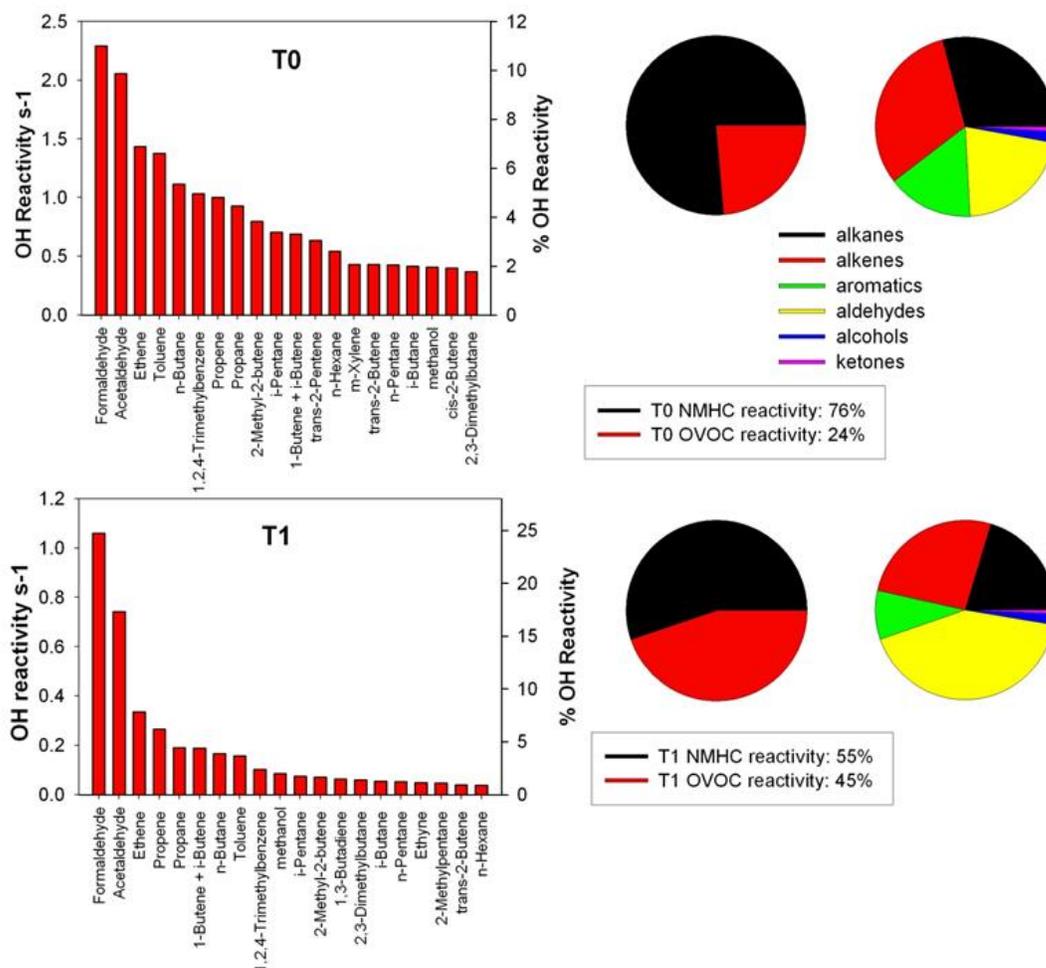


Figura 10. Los 20 compuestos principales medidos en T0 (panel superior) y T1 (panel inferior) en términos de reactividad de OH entre 9:00 y 18:00 hora local promediado para el mes de marzo, 2006. Lo que se muestra en la primera grafica de pie a la derecha de cada grafica de barras es la descomposición de las contribuciones relativas de HCNMs y COVOs para T0 y T1, respectivamente. Lo que se muestra en el segunda grafica de pie es la descomposición en términos de cada clase de compuesto.

La reactividad de OH determinada en el sitio T0 es en general consistente con las mediciones de OH realizadas durante MCMA-2003 en el supersitio de CENICA, localizado en un distrito

residencial del sureste de la ciudad de México. Los dos COVs medidos más importantes en términos de la reactividad de OH fueron el formaldehído y el acetaldehído (ver Figura 10). El tercer COV más importante fue el etano, el cual reacciona rápidamente para formar formaldehído relativamente rápidamente [e.g., Wert et al., 2003] y es por consiguiente un contribuyente importante en la formación secundaria del formaldehído [García et al., 2006; Lei et al., 2008]. Emisiones vehiculares en carretera de acetaldehído fueron reportadas por Zavala et al. [2006] quien encontró niveles substanciales de esta especie aunque en un factor de 5-8 menores que las emisiones del formaldehído.

4.1.3.3.1. La química de los COVs dentro de la Cuenca

Las mediciones en el sitio T1 [de Gouw et al., 2009] muestran que las variaciones diurnas de hidrocarburos fueron dominadas por un pico alto en la mañana cuando las emisiones locales aumentaron dentro de una capa de mezclado poco profunda, y mostraron un mínimo por la tarde cuando las emisiones se diluyeron en la capa límite expandida, y en el caso de gases reactivos, fueron oxidadas por OH. En comparación, las variaciones diurnas de especies secundarias, como los aldehídos y cetonas, permanecieron relativamente altas en la tarde lo cual indica formación fotoquímica. La formación fotoquímica de acetona es importante en la Ciudad de México debido a las altas emisiones de precursores de los alquenos, principalmente el propano por el uso extendido de GLP. Se investigó la influencia de la quema de biomasa en T1 usando mediciones de acetonitrilo. Las variaciones diurnas de acetonitrilo indican una contribución de fuentes de combustión locales.

4.1.3.3.2. Transporte regional de COVs fuera de la Cuenca

Apel et al. [2009] ha resumido el modelo global de mediciones de VOCs durante MILAGRO en los términos de un proceso diurno asociado con el “lavado” diario de la cuenca de la ZMVM: Siguiendo las emisiones matutinas de tráfico, industria, cocina, etc., dentro de una capa límite superficial, la capa límite se expande rápidamente y el aire se mezcla con aire más limpio en lo alto y, finalmente es transportado viento abajo de la ciudad por los vientos sinópticos intensos. La Figura 11 ilustra algunas características del modelo de la salida. Durante MIRAGE-Mex el vuelo del 19 de marzo, los C-130 interceptaron tres veces en la ZMVM la pluma de salida que había sido muestreada un día antes por los G-1 sobre la región de la fuente. Éste era un transporte típico de NE a altitudes que van de 3-5 km. El aire muestreado había envejecido entre 1-2 días. La figura muestra los resultados de MOZART (Modelo para el Ozono y los Trazadores químicos Relacionados) para la simulación de una pluma de CO. Se sobrepusieron en la pluma, los recorridos de vuelo del G-1 del 18 de marzo y el del C-130 durante el 19 de marzo. El G-1 interceptó la pluma cuando estaba saliendo de la ciudad durante un transecto que ocurrió entre 14:20 y 15:20 tiempo local y el C-130 interceptó la pluma en la tarde del día 19 de marzo.

También se muestra en la Figura 11 las distribuciones de reactividad de los OH en términos de NMHCs, OCOVs, y CO para los sitios T0 y T1 a las 9:00 AM, el G-1 durante el transecto, y el C-130 durante la interceptación de la pluma que se produjo en el punto más alejado de la ciudad. La reactividad de los COVs totales es dominada por los NMHCs en la cuenca durante la mañana con la presencia de CO que juega un papel menos importante comparado al de los COVs. Una buena parte de la reactividad del OH es proporcionada por los alquenos y los aromáticos (50% del total de reactividad VOC-OH, con 30% de los alquenos y 20% de los aromáticos en el sitio T0, no se muestran en la figura), especies que tienen tiempo de vida relativamente cortas bajo las condiciones que se presentan en la cuenca. Está claro en los

datos que ocurren procesos fotoquímico rápidos, transformando rápidamente la reactividad OH-VOC dominado al inicio por NMHCs para ser dominado por OVOCs en las partes altas (G-1) y aún más viento abajo (plumas del C-130). El CO desempeña un papel relativamente más importante en la reactividad de OH en comparación con los COVs conforme la pluma envejece.

Para los vuelos del C-130 realizados sobre la ciudad, la especie más abundante que se midió era metanol, seguido por propano y otras especies de NMHC, así como especies de OCOV. Ocho de los 20 COVs medidos fueron OVOCs. Así como en T0 y T1, los dos COVs más importante en términos de reactividad fueron el formaldehído y el acetaldehído.

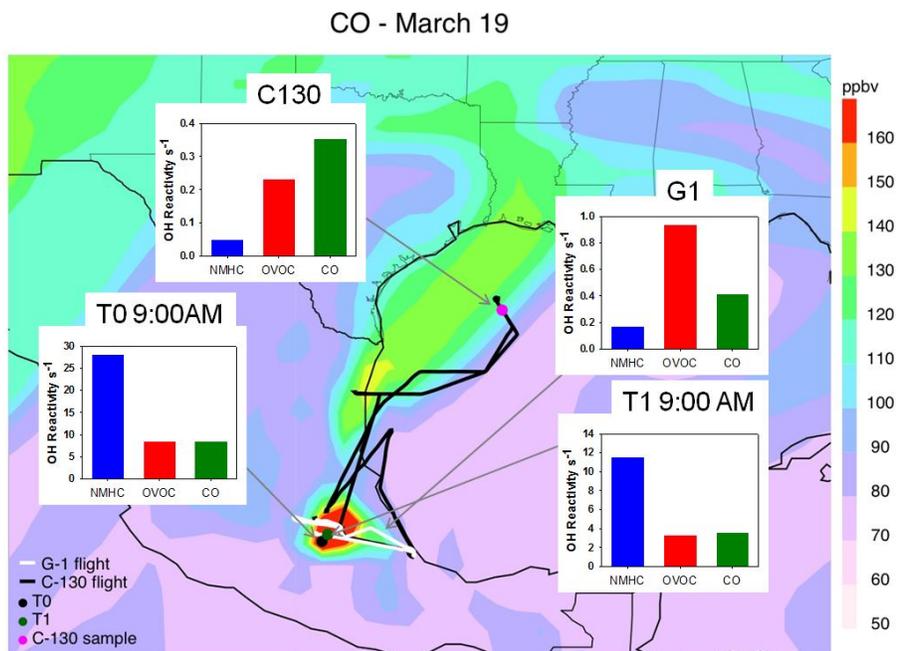


Figura 11. Simulación con MOZART del flujo de salida de la pluma de CO del 19 de marzo del 2006. Sobre la simulación se encuentran las trayectorias del avión G-1 el 18 de marzo y del avión C130 el 19 de marzo. El G-1 interceptó la pluma al salir de la ciudad durante un transecto que ocurrió entre los tiempos de 14:20 y 15:20 hora local el 18 de marzo y el C-130 que interceptó la pluma en la tarde del día 19. Las contribuciones de reactividad de OH en términos de HCNMs, COVOs, y CO a las 9:00 AM se muestran para los sitios T0 y T1, para el transecto del G-1, y para la intercepción del C130 de la pluma que ocurrió en el punto más alejado de la ciudad.

4.1.3.3.3. Hallazgos de compuestos orgánicos volátiles en la ZMVM.

- La evaporación de combustible y emisiones industriales son fuentes importantes de COVs aromáticos en la cuenca.
- El uso de GLP continúa siendo una fuente importante de alcanos de bajo peso molecular.
- Las emisiones de varios hidrocarburos son mayores en la ZMVM que en EU debido al amplio uso del GLP y a las altas emisiones industriales y evaporativas de aromáticos en la Ciudad de México.
- La reactividad total de OH debido a COVs en la ZMVM continúa siendo muy parecida a los resultados del estudio realizado en 2003; sin embargo la atribución por especies es

un poco diferente; el estudio actual encontró que el formaldehído y el acetaldehído son las dos especies más importantes de COVs medidas en cuanto a la reactividad de OH.

- Las variaciones diurnas sugieren que la formación fotoquímica de COVs secundarios es muy importante en la ZMVM.
- Los incendios forestales son una fuente modesta de COVs en cuanto a mediciones a nivel de superficie.
- La fotoquímica rápida, transforma la distribución de reactividad COVs OH de ser dominada en un principio por los NMHCs durante la mañana en la ZMVM a ser dominada por COVs oxigenados (OVOCs) a cierta altura y viento abajo.
- Existen fuentes muy grandes de metanol en la cuenca de la ZMVM que no son biogénicas.

4.1.3.4 Fotoquímica urbana y regional

4.1.3.4.1. Fotoquímica urbana

La producción de ozono y aerosoles orgánicos secundarios (SOA) en la atmósfera involucra reacciones químicas de NO_x y COVs (y CO para O₃) en la presencia de luz solar (aunque las reacciones sin luz solar pueden jugar también un papel en formación de SOA). La obtención de mediciones diseñada para examinar la fotoquímica compleja en la ZMVM durante MILAGRO se basó en las mediciones anteriores en 2003 [Molina et al., 2007]. En el sitio T0, se hicieron mediciones de NO_x, varios VOCs, O₃, OH y HO₂, así como varios precursores radicales e indicadores del procesamiento rápido de oxidación de NO_x rápido y COV tales como HONO, HCHO y glioxal.

El pico medio de las razones de mezcla para el NO_x en el sitio T0 era aproximadamente de un factor de 2 veces el observado en el supersitio de CENICA durante MCMA-2003 [Molina et al., 2007, Dusanter et al., 2009a], probablemente reflejando la influencia de fuentes locales a este sitio. Por la tarde, el NO_x en T0 era similar al observado durante MCMA-2003. El pico medio de las concentraciones de COV en T0 durante la hora de pico de la mañana (1600 ppbC) fue similar a la medida durante MCMA-2003 (1500 ppbC) [Velasco et al., 2007; Dusanter et al., 2009a], mientras se observaron a menudo plumas con tolueno sumamente elevado y acetato de etilo durante altas horas de la noche y a tempranas horas de la mañana en T0, indicando la posibilidad de fuentes industriales significantes en la región alrededor de este sitio [Fortner et al., 2009].

Fuentes de radicales y su asignación. Las concentraciones medidas de OH en la ZMVM fueron similares a aquellas mediciones en otras áreas urbanas, pero los valores fueron más bajos para ambas mediciones de concentraciones de OH y HO₂, durante MCMA-2006 con referencia a los valores durante MCMA-2003 debido a los altos niveles de NO_x observados. Las tasas de cambio de HO₂/OH observado durante MCMA-2006 era más bajas que aquellas durante MCMA-2003 [Shirley et al., 2006; Sheehy et al., 2008; Dusanter et al., 2009a]. Se predijeron tasas de cambio HO₂/OH razonables durante la tarde bajo condiciones de NO moderadas. Sin embargo, las tasas eran significativamente subestimadas bajo niveles altos de NO [Dusanter et al., 2009b], sugiriendo que hace falta considerar en el modelo actual un proceso importante que convierte OH a los radicales del peroxy.

Los análisis de modelación de aporte de radicales sugieren que la fotólisis de HONO, HCHO y otros OVOCs y reacciones de O₃-alqueno son las fuentes principales de radicales durante el día en la ZMVM [Volkamer et al., 2007b; Dusanter et al., 2009b], con una contribución más baja de la fotólisis de O₃ pero una contribución más grande de la fotólisis de HONO durante MCMA-2006. El sumidero de radicales fué dominado por las reacciones de OH + NO_x, con HNO₃, HONO, y los nitratos orgánicos siendo los productos principales [Dusanter et al., 2009b]; la concentración del gas HNO₃ fue controlada por el proceso de partición gas/partícula [Zheng et al., 2008]. Un estudio de modelación por Li et al. [2009] sugiere que la inclusión de fuentes heterogéneas de HONO mejoró las comparaciones entre las concentraciones medidas y modeladas de HONO y HO_x y aumento la producción de O₃ y SOA.

Modelación de producción de ozono urbano y sensibilidad. La combinación de mediciones y simulaciones de un modelo de transporte de químico (CTM) indicaron que esa producción de ozono en la región urbana de la ZMVM está limitada por COV durante MCMA-2003 y MILARO-2006 [Lei et al., 2007, 2008; Bei et al., 2008; Song et al., 2009]. Resultados similares fueron obtenidos usando las mediciones de indicadores fotoquímicos al suroeste de la ZMVM en abril de 2004 junto con el modelo MCCM, incluyendo un análisis del efecto de fin de semana en ozono [Torres-Jardón, 2004]. Las mediciones de superficie durante MCMA-2003 mostraron que el sumidero primario de HO_x es la reacción del OH + NO_x [Shirley et al., 2006; Wood et al., 2009]; las observaciones del avión durante MILAGRO-2006 encontraron abundantes productos de oxidación de los NO_x pero relativamente bajas cantidades de peróxido de hidrógeno [Nunnermacker et al., 2008], haciendo pensar en una química de COV-limitada. Estas mediciones revelaron las altas tasas de reactividad de COV/NO_x en la ZMVM que en otras ciudades.

Los estudios de modelación de la producción de ozono como respuesta a cambios fuertes en las emisiones de precursores sugieren que la formación de O₃ es sensible a VOCs en la región urbana de la ZMVM y la sensibilidad es débilmente dependiente de las condiciones meteorológicas (ver Figura 12) [Lei et al., 2008; Song et al., 2009]. Los alrededores de la ZMVM pueden ser limitados por NO_x o por VOC, dependiendo de las condiciones meteorológicas [Song et al., 2009]. El grado de VOC-limitantes fue en aumento en MCMA-2006 debido a las emisiones de COV reducidas, las emisiones de NO_x aumentaron moderadamente, y disminuyó la reactividad de COVs. Esta sensibilidad química tiene implicaciones importantes para las políticas de reducción de ozono [Torres-Jardón, et al., 2009].

El análisis de tendencias históricas de las concentraciones de contaminantes observadas proporciona evidencia empírica directa de la producción de ozono COV-limitada y la COV-limitación creciente en el área urbana [Stephens et al., 2008]. Un estudio de modelación reprodujo las tendencias históricas con éxito en las concentraciones observadas, e indicó también que la producción de ozono está actualmente COV-limitada [Zavala et al., 2009a].

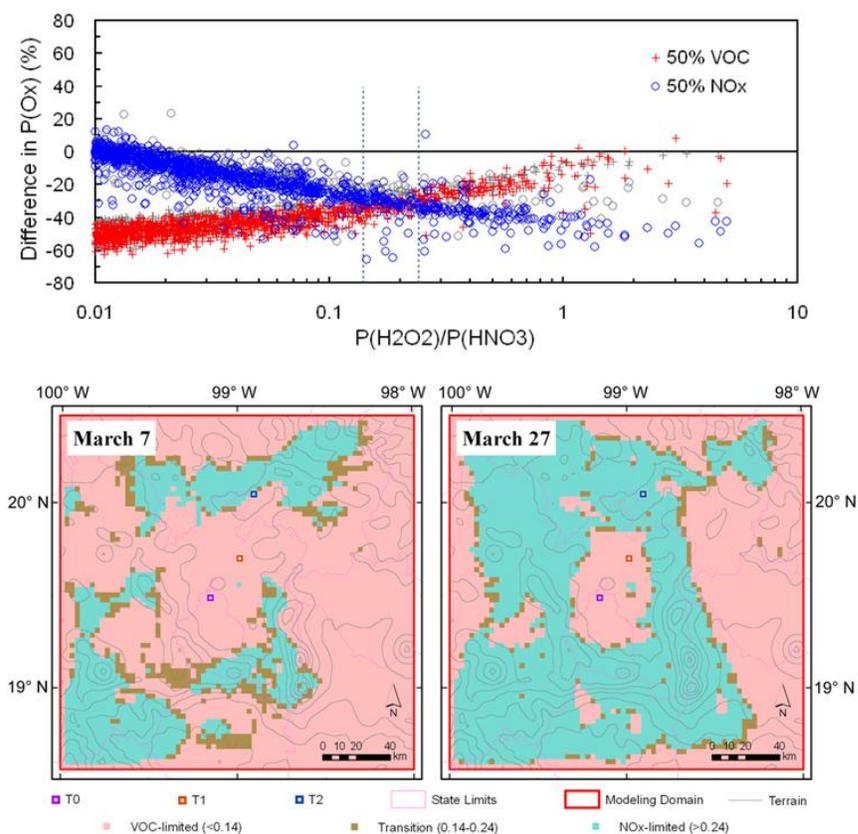


Figura 12. Panel superior: Cambio porcentual en la tasa de formación de O_x como una función de indicador, la razón de la tasa de producción de H_2O_2 a la tasa de producción de HNO_3 a las 12:00 – 17:00 hora local durante los episodios (los fines de semana se muestran en gris) dentro del área urbana. Las barras intermitentes envuelven el régimen de transición. Panel inferior: Distribución espacial de la razón a las 14:00 hora local el 7 y el 27 de marzo indicando la sensibilidad NO_x -COV (fuente: Song et al., 2009).

4.1.3.4.2. Fotoquímica regional

Es posible distinguir fácilmente los impactos regionales de las emisiones de la ZMVM, especialmente en las zonas del sureste, sur, y oeste donde la ZMVM presenta una influencia dominante. La presencia constante de contaminación sobre el Golfo de México aparentemente tiene su origen en diversas fuentes del sureste de los Estados Unidos, México y Centroamérica. Además de los contaminantes urbanos, existe evidencia clara de la propagación de gases y materia particulada generada por la quema de biomasa. Las emisiones de la ZMVM fueron importantes sobre la zona central de México pero la influencia disminuyó más allá de las fronteras de México.

Se observaron aumentos sustanciales de O_3 de fondo en plumas que se originaron en la Ciudad de México [Tie et al., 2009; Mena-Carrasco et al., 2009]. Ocurrió una producción considerable de O_3 durante la salida de la pluma de ZMVM [Apel et al., 2009]. Esto fue particularmente claro durante el episodio cuasi-lagrangiano del 18-19 de marzo, donde una razón aumentada de O_3/CO (Figura 13) se observó a ~1000 km viento abajo, indicando producción continua de O_3 durante el flujo de salida. La modelación fotoquímica muestra que la

producción regional de ozono es sensible a NO_x así como a COVs y CO, con la reactividad de OH dominada por OVOCs y CO [Tie et al., 2009; Apel et al., 2009].

La exportación regional de nitrógeno reactivo de la ZMVM se realiza principalmente vía la formación de nitratos de peroxiacetil (PANs) que pueden descomponer térmicamente en la escala regional proporcionando así una fuente de NO_x y por consiguiente pueden contribuir a la formación regional de O₃ [Mena-Carrasco et al., 2009]. Las concentraciones medidas en una estación de la superficie (Altzomoni) localizada a 4,010 msnm y 60 km al suroeste de la Ciudad de México fueron elevadas no sólo cuando el flujo sinóptico vino directamente de la Ciudad de México sino también del este, sugiriendo que otras fuentes de contaminación del centro de México y la recirculación de gran escala de contaminantes de la ZMVM pueden estar impactando la calidad del aire regional [Baumgardner et al., 2009].

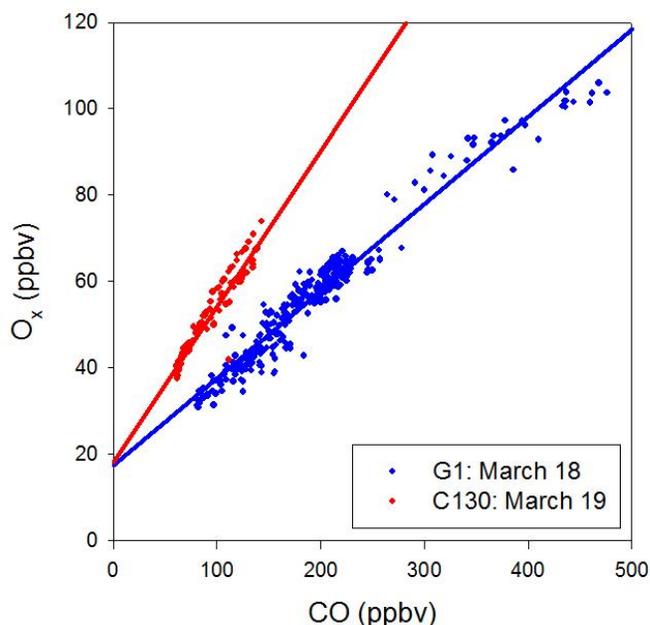


Figura 13. La evolución del Ox (= O₃ + NO₂) versus las correlaciones de CO en la pluma de contaminantes de la Ciudad de México. El avión G-1 tomó muestras del aire en regiones cercanas a la Ciudad de México el día 18 de marzo (azul); asimismo, el C130 interceptó la pluma de contaminantes a 1000 km viento abajo (rojo) el 19 de marzo. En la pluma de 1-día, el CO y el O_x disminuyen debido al mezclado con aire más limpio, pero la razón Ox/CO se incrementa, indicando la producción continua de O_x durante el flujo de salida de la pluma (Fuente: Zaveri et al., 2007).

4.1.3.4.3. Tenango del Aire

El papel que juega la apertura del Valle de México hacia el sur ha sido estudiada mediante el uso de modelos meteorológicos durante IMADA [Whiteman et al., 2000] y MCMA 2003 [de Foy et al., 2006b], así como usando modelos fotoquímicos [Jazcilevich et al., 2003]. La entrada de vientos del sur sobre la ZMCM da lugar a las confluencias que contribuyen a evitar el acumulamiento de la contaminación en el Valle de México. Jazcilevich et al. [2005] y de Foy et al. [2005] también exploraron el posible transporte de contaminantes de la cuenca atmosférica del Valle de México hacia el sur.

Durante MILAGRO uno de los sitios periféricos de MCMA 2006 fue Tenango del Aire (TENAI), equipado con la Unidad Móvil de la UNAM y que contó con la colaboración del CENICA y del IMK-IFU. En TENAI se contó con menos instrumentos que en T1 y T0 pero se realizaron importantes observaciones de contaminantes criterio, NO_y, CH₂O, capa límite con un lidar, dinámica atmosférica con globos piloto y NO₂ en columna [Melamed et al., 2009]. Adicionalmente, el avión ultraligero “FZK-ENDURO” en todos sus recorridos sobrevoló TENAI y realizó un barrido vertical en espiral, descendente y ascendente hasta alcanzar el límite de la capa de mezcla, antes de continuar su recorrido alrededor de los volcanes Popocatepetl e Iztaccihuatl.

Simulaciones numéricas de erosión eólica, para el mes de marzo 2006, con el modelo híbrido WEPS-MCCM, destacan, por primera vez en todas las campañas, el importante papel de esa región agrícola vecina al sur del valle, como fuente de emisiones de PM₁₀ con fuerte impacto sobre la ZMVM [Díaz-Nigenda et al., 2009].

Las observaciones en TENAI contribuyen a mejorar la comprensión de la interacción entre las cuencas atmosféricas del Valle de México y de Cuautla-Cuernavaca y de la calidad del aire en la región intermedia. De los 37 días de observaciones en TENAI, del 2 de marzo al 7 de abril, 4 días se excedió la norma oficial de 110 ppb y 12 días la norma oficial de 80 ppb promedio móvil de ocho horas. El índice AOT40, indicador de afectación a ecosistemas y cultivos por exposición a ozono acumuló 9,271 unidades (la recomendación es de 3,000 unidades en 3 meses), mostrando así los altos niveles de exposición a ozono de personas, ecosistemas y cultivos agrícolas en áreas rurales del centro de México.

Durante los episodios así llamados Ozono Norte, Convención Norte y Convención Sur [de Foy et al., 2008], el paso Chalco-Cuautla permite la entrada a la cuenca atmosférica del Valle de México de aire relativamente limpio proveniente del Páccifico, con suficiente fuerza como para empujar las confluencias hacia el norte de la ZMVM.

Durante los episodios así llamados, Norte, Ozono Sur y Venteo Sur, el paso Chalco-Cuautla permite el transporte de contaminantes de la Cuenca Atmosférica del Valle de México a la Cuenca Atmosférica Cuautla-Cuernavaca, pero luego, el flujo puede revertirse y regresa a la ZMCM, las parcelas de aire avejentadas fotoquímicamente, pero enriquecidas con emisiones de la Cuenca Cuautla-Cuernavaca, que pueden incluir las de quema de biomasa, lo que permite una continua reposición del ozono, tal como lo muestran los cocientes O₃/NO_y, O₃/CO. La duración de periodo de drenaje norte-sur y la intensidad del reflujo sur-norte depende de la intensidad del tipo de episodio, el cual a su vez depende de la interacción entre las condiciones sinópticas y locales. Las cordilleras, por su altura, al actuar como barreras al flujo en superficie y por su influencia en el calentamiento diferencial de la superficie al amanecer y atardecer, determinan la intensidad y duración de este tipo de episodios. Durante esos episodios, las concentraciones máximas de ozono superaban las 100 ppb y llegaron a alcanzar los 120 ppb entre la 13 y 14 horas. Al ocurrir el reflujo, las concentraciones se mantenían a niveles cercanos o superiores a los 80 ppb hasta caer el sol.

4.1.3.4.4. Hallazgos en la fotoquímica urbana y regional

- Las concentraciones medidas de OH y HO₂ en la ZMVM fueron más altas que las simuladas durante la mañana, cuando los NO_x son altos, lo que sugiere que posiblemente existen fuentes significativas de radicales que no se han tomado en cuenta en modelos actuales de química de la atmósfera.

- La fotólisis de HONO y HCHO así como la ozonólisis de alquenos son fuentes importantes de radicales en la ZMVM, mientras que la fotólisis de ozono contribuye en menor medida a la producción total de radicales. Al incluir las fuentes heterogéneas de HONO mejora substancialmente la comparación entre las concentraciones medidas y observadas de HONO y HO_x y se incrementa la producción de O₃ y SOA.
- La tasa neta instantánea de producción de ozono a partir de radicales HO₂ así como la tasa observada de producción de ozono por todos los mecanismos conocidos se encuentran dentro de las más altas observadas en otras regiones.
- Diversos modelos químicos de transporte y análisis de mediciones indican que la producción de ozono en la ZMVM es generalmente limitada por COVs.
- En la escala regional, los incrementos significativos de O₃ sobre niveles de fondo fueron observados en plumas que pudieron ser rastreadas a la Ciudad de México, con indicaciones de que la producción de O₃ ocurrió durante el tiempo de transporte de la pluma.
- La producción regional de O₃ parece ser sensible a NO_x así como a COVs y CO, con la reactividad regional de radicales OH dominada por orgánicos oxigenados y CO.
- Se encontró que la exportación a escala regional de nitrógeno reactivo de la Ciudad de México se lleva a cabo principalmente a través de la formación de PANs, los cuales pueden descomponerse térmicamente, llevando a la regeneración de NO_x y contribuyendo a la formación regional de O₃.
- La quema de biomasa tiene una influencia significativa en la química regional, contribuyendo a más de la mitad del aerosol orgánico y alrededor de un tercio del benceno, nitrógeno reactivo, y monóxido de carbono al flujo de salida regional.
- En Tenango del Aire, Estado de México, los indicadores del impacto de ozono en salud humana y en ecosistemas, se excedieron de manera significativa durante MILAGRO. La norma oficial, NOM-020-SSA1-1993, en sus valores de 1 hora y de ocho horas, así como el índice acumulativo AOT40, señalando el alcance regional de la contaminación atmosférica en el centro de México y la producción de ozono fuera de las áreas de emisión de contaminantes primarios.
- El paso de montaña que conecta ambas cuencas juega un importante papel en la calidad del aire en la ZMVM y la región. La sensibilidad de las parcelas de aire en Tenango en base al indicador fotoquímico O₃/NO_y fue en general hacia los NO_x indicando el paso de parcelas envejecidas típicas de ambientes rurales en las que el procesamiento de los NO_x fue prácticamente completo.
- Las áreas agrícolas en la región Chalco-Amecameca-Cuautla actúan como fuente de PM₁₀, cuya intensidad e impacto en la ZMVM, también depende de las interacciones mencionadas arriba.

4.1.3.5. Partículas en el aire ambiente

Las concentraciones ambiente de PM que se observaron durante la Campaña MILAGRO-2006 fueron similares a los estudios anteriores en que el PM fue medido en la ZMVM durante el final del invierno e inicio de la primavera [Chow et al., 2002a; Vega et al., 2002; Salcedo et al., 2006; Molina et al., 2007], y similar a las concentraciones reportadas por la RAMA [<http://www.sma.df.gob.mx/simat2>]. Las concentraciones de PM₁₀, medidas con filtros, fueron más altas en los sitios urbanos con promedios de 24 horas entre 50 y 56 µg m⁻³, y más bajas en sitios rurales que van de 22 a 35 µg m⁻³ [Querol et al., 2008]. Se midieron concentraciones de PM_{2.5} en el intervalo de 24-46 µg m⁻³ y 13-25 µg m⁻³ en los sitios urbanos y rurales,

respectivamente [Querol et al., 2008]. Esto es consistente con estudios anteriores [Chow et al., 2002; Vega et al., 2002, 2004] que también encontraron que el $PM_{2.5}$ constituía aproximadamente 50% de PM_{10} en la ZMVM, y con mediciones del lidar móviles que indican que las concentraciones de PM en la cuenca de la ZMVM fueron dos veces la magnitud fuera de la cuenca [Lewandowski et al., 2009]. Las concentraciones de PM_1 y $PM_{2.5}$ fueron similares debido a que la cantidad de masa entre $PM_{2.5}$ y PM_1 era un fragmento pequeño del $PM_{2.5}$ total [Querol et al., 2008; Aiken et al., 2009a], consistente con resultados de MCMA-2003 [Salcedo et al., 2006].

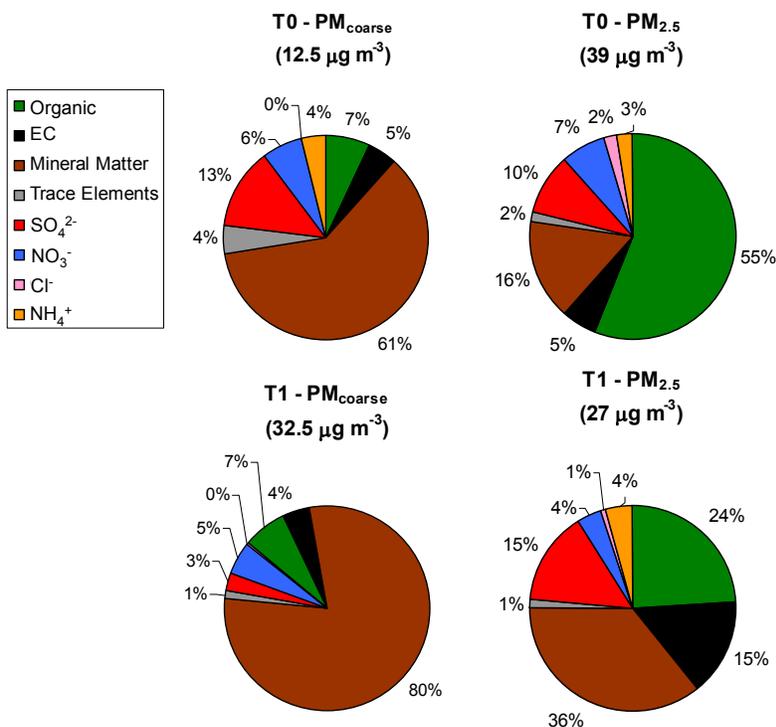


Figura 14. Promedio de la composición masica de PM_{grueso} ($PM_{10}-PM_{2.5}$) y $PM_{2.5}$ en los supersitios T0 y T1, basados en los resultados de Querol et al. (2008). OA fue calculado a partir de OC, usando un cociente medido OA/OC promedio de 1.75 en T0 [Aiken et al., 2008]. El sitio T1 se vio afectado por resuspension local de polvo, lo cual explica la contribucion excepcionalmente alta de materia mineral en dicho sitio.

La composicion fraccional de PM_{10} y $PM_{2.5}$ se ilustra en la Figura 9. Querol et al. [2008] encontro que la materia mineral correspondia a aproximadamente 25% del PM_{10} en los sitios urbanos y a una fraccion mayor en los sitios suburbanos y rurales. La materia mineral correspondio a una fraccion mas pequena, aunque todavia importante, del $PM_{2.5}$ en los sitios urbanos y rurales de 15% y 28%, respectivamente. Este estudio encontro que aproximadamente es 50% del $PM_{2.5}$ y el PM_1 estuvieron compuesto de materia organica en la ciudad [Querol et al., 2008; Aiken et al., 2009a] lo cual es similar o mayor que lo reportado en otras ciudades [e.g., Zhang et al., 2007]. Aproximadamente el 25% de la masa de $PM_{2.5}$ estaba constituida por iones inorganicos secundarios (sulfato, nitrato, el amonio), y el resto de la masa de $PM_{2.5}$ por carbono elemental y materia mineral [Querol et al., 2008; Aiken et al., 2009a].

Estos porcentajes son consistentes con aquéllos obtenidos en estudios anteriores [Chow et al., 2002a; Vega et al., 2004; Salcedo et al., 2006]. Se encontró un "efecto de fin de semana" fuerte con concentraciones más altas entre semana que en fin de semana para PM_{10} durante varios años, lo cual es consistente con el gran impacto de las actividades humanas sobre las concentraciones de PM en la ZMVM [Stephens et al., 2008]. La estructura vertical de las concentraciones de PM se caracterizaron con lidar, aviones, y un globo cautivo y se encontró que está relativamente bien mezclada durante el día, aunque a menudo existen grandes pendientes horizontales [Hair et al., 2008; DeCarlo et al., 2008; Lewandowski et al., 2009; Rogers et al., 2009; Greenberg et al., 2009].

Los niveles de PM en la ZMVM se encuentran entre los más altos en América del Norte, aunque son sustancialmente menores que en la mayoría de las megaciudades Asiáticas [Querol et al., 2008; Hopke et al., 2008]. Por ejemplo, las concentraciones anuales promedio de $PM_{2.5}$ y PM_{10} son de 200 y 330 $\mu g m^{-3}$, respectivamente, en Lahore, Pakistán, son 5 veces más altas que los niveles en la Ciudad de México durante MILAGRO [Stone et al., 2009]. Al igual que en muchas megaciudades Asiática, los aerosoles carbonáceos son una contribución importante al $PM_{2.5}$ en la Ciudad de México.

Una pregunta científica importante y de control de la calidad del aire en muchas de las megaciudades es la cuantificación de las contribuciones relativas de fuentes diferentes como móviles, industriales, biogénicas, quema de biomasa, etc., así como la separación de las contribuciones de las emisiones primarias de los procesos secundarios, las cuales fueron objetivos importantes de la Campaña MILAGRO. Esta campaña no sólo logró mejorar la comprensión de las fuentes y procesos atmosféricos de PM, sino que también logró mejorar el entendimiento científico de las herramientas que pueden utilizarse para este propósito. Estos avances fueron hechos en parte, gracias al uso de nuevos instrumentos de medición de aerosoles que no se habían usado anteriormente en campañas grandes, y a través de la aplicación simultánea de un conjunto diversas mediciones y herramientas de análisis de datos que no se habían aplicado ampliamente en paralelo. Estas mediciones tomadas en conjunto han ayudado mejorar nuestra comprensión de las características físicas y químicas de PM en la ZMVM, así como sus fuentes primarias y secundarias.

4.1.3.5.1. Aerosoles inorgánicos.

El polvo y metales en muestras de PM fueron estudiados por varios grupos de investigación, y se encontraron en concentraciones relativamente altas en comparación con otras megaciudades en Norte América [Querol et al., 2008; Moffet et al., 2008ab; Moreno et al., 2008ab; Gilardoni et al., 2009; Salcedo et al., 2009]. Se observaron niveles altos de metales antropogénicos en sitio urbanos, incluyendo arsénico, cromo, zinc, cobre, plomo, estaño, antimonio y bario. Estos metales mostraron fuertes variaciones temporales asociadas principalmente a industrias y fuentes móviles. Rutter et al. [2009] identificaron posibles regiones fuente industriales de mercurio gaseoso y en partícula asociadas a mediciones en T0 y T1. Christian et al. [2009] reportaron emisiones de 17 metales en mediciones directas de quema de basura al aire libre, así como de hornos de ladrillo, hornos de carbón y fogatas para cocinar. Adachi and Buseck [2009] reportaron nano-partículas con metales (con diámetro <50 nm) adheridas a partículas cientos de nanómetros más grandes, y que contenían Fe, Zn, Mn, Pb, Hg, Sn, Cr, Ni, Ti, V y Ag. Las nanopartículas con Hg fueron especialmente prominentes. Salcedo et al. [2009] reportaron el primer uso de un HR-ToF-AMS para detectar Pb en PM_1 y encontraron que formas químicamente diferentes de Pb provenían de diferentes regiones fuente en la ZMVM.

4.1.3.5.2. Aerosoles carbonáceos.

El carbón elemental (EC) es un trazador importante para fuentes de combustión [Schauer, 2003] y es un componente importante del PM atmosférico en términos de forzamiento climático [Forster et al., 2007; Ramanathan et al., 2007]. Las propiedades ópticas de PM que contiene EC dependen fuertemente del estado de mezclado entre las diferentes especies, y fueron investigadas durante MILAGRO usando diferentes métodos. Moffet et al. [2008a, 2009] usó mediciones con un ATOFMS para mostrar que durante las horas pico de tráfico se observan partículas frescas de EC. Sin embargo, la mayoría de las partículas de EC se encontraban recubiertas con nitrato, sulfato y carbón orgánico, lo cual se espera que aumente la absorción de luz de estas partículas por unidad de EC. Adachi y Buseck [2008] encontraron resultados similares con mediciones en el laboratorio usando un microscopio de transmisión electrónica (TEM) de partículas colectadas durante los vuelos sobre la ZMVM. Ambos resultados son consistentes con los de Johnson et al. [2005] quienes usaron microscopía durante MCMA-2003.

Thornhill et al. [2008] midieron HAPs en seis sitios a lo largo de la ZMVM y encontraron niveles similares a los medidos durante MCMA-2003 [Marr et al., 2006; Dzepina et al., 2007], pero con una variabilidad considerable en las concentraciones y distribución de HAP entre los sitios. Esto es consistente con la noción de que las fuentes de HAP varían espacialmente como resultado de la distribución espacial de las fuentes a lo largo del área metropolitana.

Se han hecho esfuerzos importantes enfocados al entendimiento de fuentes de aerosoles orgánicos $PM_{2.5}$ y PM_1 y de la distribución de la materia orgánica observada entre aerosol orgánico primario (POA) y aerosol orgánico secundario (SOA) durante MILAGRO. Se encontró que las fuentes importantes de POA en T0 incluyen fuentes móviles y otras fuentes de combustión, como quema de biomasa (BB), y una fuente local menor (probablemente industrial) [Yokelson et al., 2007; Stone et al., 2008; DeCarlo et al., 2008; Aiken et al., 2008, 2009a,b; Gilardoni et al., 2009; Liu et al., 2009]. Stone et al. [2008], usando un balance químico de masa (CMB) de marcadores moleculares orgánicos (OMM) [Schauer et al., 1996], estimaron que el POA proveniente de fuentes móviles explica el 30-40% de la concentración de OC en la ZMVM. Estos resultados parecen consistentes con los resultados de Aiken et al. [2009a] quienes, usando el método de Matriz Positiva de Factorización (PMF) de espectros de alta resolución obtenidos con un AMS, reportaron una contribución de "OA similares a hidrocarburos" (HOA, que incluye emisiones vehiculares) del 30% de PM_1 OA. Mugica et al. [2009] reportaron una contribución de la preparación de alimentos a $PM_{2.5}$ de alrededor de 10% ($\sim 5 \mu g m^{-3}$), lo cual representaría alrededor de 20% del OA, aunque en este estudio no fue posible cuantificar por separado la quema de biomasa.

Dos estudios basados en mediciones [Zavala et al., 2009b; Aiken et al., 2009a] han concluido que el inventario de emisiones de la ZMVM del 2006 [SMA-GDF, 2008] subestima las emisiones de POA y $PM_{2.5}$ primario. Los perfiles de emisión de gases y partículas de biocombustibles (biomasa usada directamente como combustible, por ejemplo para preparación de alimentos) y quema de basura al aire libre en la Ciudad de México han sido reportados por Christian et al. [2009]. Los altos factores de emisión de la preparación de alimentos con biocombustibles y quema de basura al aire libre sugiere una contribución potencialmente importante a las concentraciones en superficie, la cual está siendo investigada. La quema de basura al aire libre no se incluye en el inventario de emisiones de la ZMVM del 2006 [SMA-GDF, 2008].

Durante MILAGRO, hubo incendios forestales inusualmente intensos en las colinas y montañas aledañas a la Ciudad de México, con conteos de incendios al doble del promedio climatológico de marzo durante los años recientes. Las emisiones de estos incendios contribuyeron substancialmente al OA y otras especies. Aiken et al. [2009b] reportaron una correlación buena entre los diferentes trazadores de incendios (acetonitrilo, levoglucosan, masa equivalente de levoglucosan determinada con el AMS, y K total en PM_{2.5}), aunque el K total tiene un valor base no relacionado con incendios de aproximadamente 2/3 de su concentración promedio. Estos autores también compararon las diferentes composiciones estimadas de BBOA en la superficie dentro de la ciudad, que van de 10 a 40% con una alta variabilidad [Stone et al., 2008; Querol et al., 2008; Aiken et al., 2009ab; Liu et al., 2009; Moffet et al., 2008a].

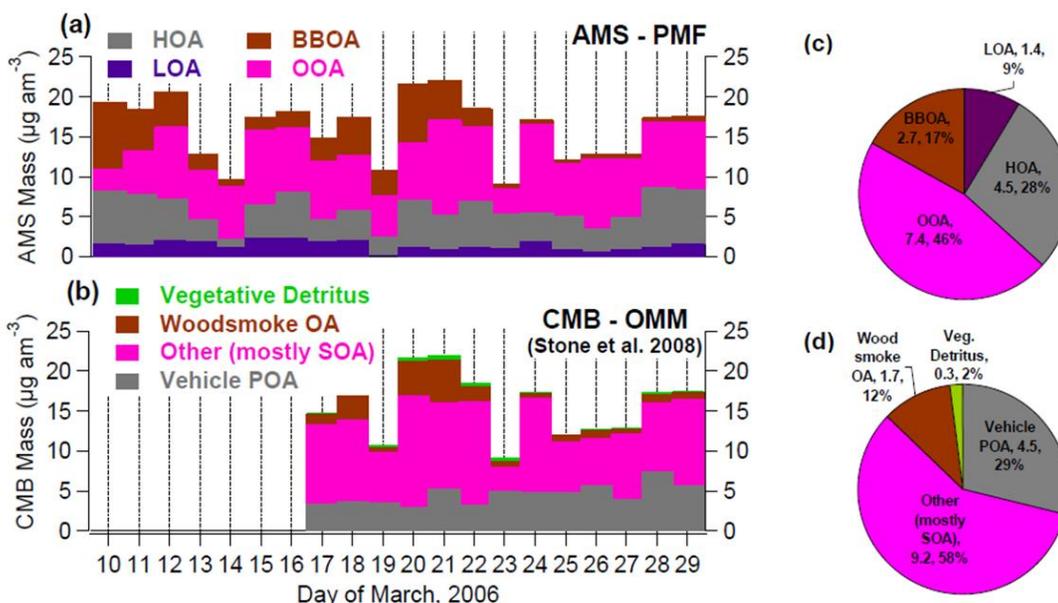


Figura 15: Distribución diaria de las fuentes de OA obtenida usando (a) PMF-AMS y (b) CMB-OMM con la composición promedio de cada una (c,d respectivamente), para el periodo de muestreo del 17 al 30 de marzo. Mediante el análisis de Matriz Positiva de Factorización (PMF) de los espectros de masa de alta resolución de OA, se identificaron los tres componentes principales: emisiones urbanas químicamente reducidas (OA similares a hidrocarburos, HOA), OA oxigenados (OOA, en su mayoría OA secundario o SOA), y OA de quema de biomasa (BBOA) que se correlaciona con las mediciones de levoglucosan y acetonitrilo realizadas por otros grupos. Un cuarto componente del OA es un componente menor local que contiene nitrógeno (LOA). (Fuente: Aiken et al., 2009a)

El impacto relativo de la quema de biomasa fue mucho mayor a grandes altitudes sobre la meseta Central Mexicana (hasta 2/3) que en la superficie, dentro de la ciudad [Crouse et al., 2009; Yokelson et al. 2007]. En total, se estima que los incendios de la región cercana a la ZMVM contribuyen, en promedio, con un 15 a 23% de OA y de 7 a 9% de las partículas finas en T0 durante MILAGRO y de 2 a 3% de las partículas finas al año. El inventario de la ZMVM del 2006 reporta un impacto significativamente menor de emisiones por incendios forestales, aunque una fracción de estas emisiones ocurre justo fuera del área del inventario de la ZMVM.

Mediciones de carbono-14 y carbono-13 también indican que la fracción principal de los aerosoles carbonáceos proviene de fuentes recientes de carbón, incluyendo quema de

biomasa y actividades agrícolas [Marley et al., 2009; Aiken et al., 2009b]. Las mediciones de carbono moderno son de aproximadamente 15% mayores durante los periodos de quema de biomasa altos, comparadas a aquellas en la cual BB es suprimido por la lluvia [Aiken et al., 2009b]. Por ello, otras fuentes urbanas y regionales de carbón moderno son importantes en el centro de México, tales como SOA biogénico [Hodzic et al., 2009], preparación de alimentos [Mugica et al., 2009], y otras actividades de quema relacionadas con actividades antropogénicas (por ejemplo, quema de basura y uso de biocombustible [Christian et al., 2009].

4.1.3.5.3. Aerosoles orgánicos secundarios.

Durante MILAGRO, se observó formación intensa de SOA en PM₁ [Kleinman et al., 2008, 2009; Herndon et al., 2008; DeCarlo et al., 2008; Hennigan et al., 2008; de Gouw et al., 2009; Aiken et al., 2008, 2009] en niveles mucho mayores que los predichos con modelos tradicionales de SOA [Kleinman et al., 2008; de Gouw et al., 2009; Hodzic et al., 2009; Fast et al., 2009; Wood et al., 2009]. Esto es consistente con observaciones previas (Figura 16), con modelaciones para MCMA-2003 [Volkamer et al., 2006, 2007a; Dzepina et al., 2009; Tsimpidi et al., 2009], y con el consenso emergente a partir de estudios en otras localidades contaminadas usando diversos métodos de asignación de fuentes, [e.g., Docherty et al., 2008; Hallquist et al., 2009; de Gouw and Jimenez, 2009]. Los resultados obtenidos son la técnicas de WSOC [Hennigan et al., 2008] y AMS [e.g., Kleinman et al., 2008] son consistentes entre sí, tal y como se ha observado en otros lugares [Kondo et al., 2007; Docherty et al., 2008]. También en el sitio Altzomoni [Baumgardner et al., 2009], localizado 2 km sobre el nivel de la cuenca, y desde las plataformas aéreas [DeCarlo et al., 2008; Kleinman et al., 2008] se reportó una contribución sustancial de SOA, al igual que en la ciudad. También está sustentado por la predicción demasiado baja de las concentraciones de OA durante la tarde cuando solamente se consideran las fuentes de POA (de las fuentes urbanas y de quema de biomasa) [Fast et al., 2009, Hodzic et al., 2009; Tsimpidi et al., 2009]. La formación combinada de SIA y SOA contribuye alrededor de 75% de la masa de partículas finas en T0 durante las tardes en la Campaña MILAGRO, y tiene un gran impacto en las propiedades radiativas del aerosol, tales como el albedo de dispersión simple [Paredes-Miranda et al., 2009].

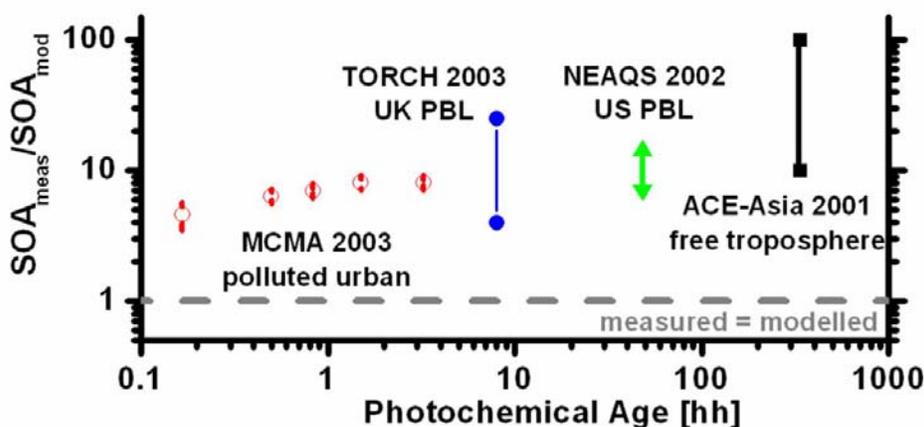


Figura 16. Mediciones vs. modelos para SOA (Fuente: Volkamer et al., 2006).

Durante la Campaña MILAGRO-2006 se utilizaron datos colectados en un sitio de medición ubicado en una montaña al noreste de la ZMVM para diferenciar los aerosoles orgánicos secundarios (SOA) ricos en oxígeno formados por procesos fotoquímicos de los aerosoles orgánicos primarios que se asemejan más a hidrocarburos asociados con las emisiones de

hollín de los vehículos de la ZMVM. Estos datos muestran una correlación entre aerosoles orgánicos secundarios y oxígeno impar ($O_x = O_3 + NO_2$), como se ilustra en la Figura 17, la cual sugiere que el uso de una química del ozono mejor caracterizada puede ayudar a poner límites y metas a los modelos de producción de SOA [Herndon et al., 2008; Wood et al., 2009].

Tanto los resultados de las mediciones en superficie como en las plataformas aéreas confirman que las plumas de la megaciudad son fuentes importantes de aerosoles primarios y secundarios a nivel regional, y que el carbón negro y SOA contribuyen a un albedo de dispersión simple, tanto en la ZMVM como viento abajo, que es mucho menor que en otras áreas (tales como el este de Estados Unidos). Tanto los resultados de las mediciones en superficie como en las plataformas aéreas confirman que las plumas de la megaciudad son fuentes importantes de aerosoles primarios y secundarios a nivel regional, y que el carbono negro y SOA contribuyen a un albedo de dispersión simple, tanto en la ZMVM como viento abajo, que es mucho menor que en otras áreas (tales como el este de Estados Unidos). La carga regional de aerosoles orgánicos (cuando es ajustada por dilución usando correlaciones de CO) y su relación O/C, sigue creciendo conforme aumenta el envejecimiento de la masa de aire para varios días, y esta muy por encima de los pronósticos de los modelos actuales [Kleinman et al., 2008; DeCarlo et al., 2008]. Los aerosoles de sulfato también aumentan en relación con los nitratos en el aire contaminado envejecido, indicando en la partícula de HNO_3 hacia la partición del gas.

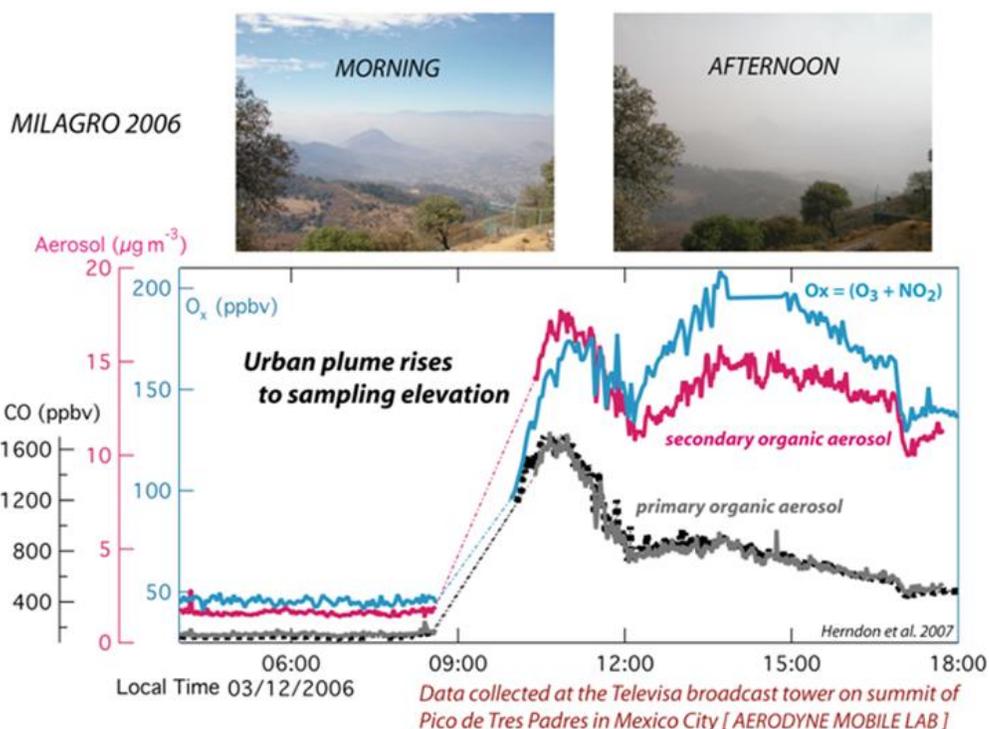


Figura 17. Procesos fotoquímicos y de formación de aerosoles orgánicos secundarios en la ZMVM (Fuente: Herndon et al., 2008).

Fueron observados eventos intensos de formación de partículas dentro de la cuenca de la Ciudad de México durante MILAGRO, los cuales fueron afectados por compuestos orgánicos con nitrógeno, ácidos orgánicos y ácidos orgánicos hidroxilados, con solo una fracción pequeña de aerosoles de sulfato [Smith et al., 2008]. Esto es consistente con un estudio durante MCMA-

2003 [Dunn et al., 2004; Molina et al., 2007] en el que se observó sulfato y compuestos orgánicos oxigenados en partículas crecientes.

Mediciones in situ hechas en las plataformas aéreas durante MILAGRO fueron examinadas en un intento de ligar las propiedades ópticas con la actividad de los núcleos de condensación de nubes (CCN) [Shinozuka et al., 2009]. Se encontró que la dependencia de la longitud de onda con la extinción de la luz visible tiene una correlación negativa con la fracción orgánica de la masa del aerosol no-refractario (OMF) menor a una micra sobre la meseta central mexicana. La OMF, por el otro lado, se anticorrelacionó con la actividad de CCN de partículas para los aerosoles urbanos, industriales y de quema de biomasa sobre el centro de México y la costa oeste de Estados Unidos. Dicho análisis proporciona un contexto mejorado para el entendimiento del potencial y las limitaciones de inferir los CCN a partir de mediciones espectrales remotas. Una comparación entre los CCN medidos y calculados sugiere que el mezclado de POA no higroscópico y BC con especies higroscópicas producidas fotoquímicamente se lleva a cabo durante pocas horas en el día. Por ello, se pueden hacer buenas predicciones de los CCN suponiendo un mezclado interno después de algunas pocas horas de envejecimiento fotoquímico, lo cual ocurre en escala más pequeñas que en los modelos globales.

4.1.3.5.4. Hallazgos en las partículas en el aire ambiente.

- Durante el estudio, las concentraciones de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el área urbana fueron alrededor del doble de las concentraciones encontradas en aéreas rurales alrededor de la Ciudad de México.
- Las $PM_{2.5}$ constituyeron alrededor de la mitad de las concentraciones de PM_{10} , con pequeñas cantidades de masa en el rango $PM_{2.5}$ - $PM_{1.0}$.
- La materia mineral contribuyó aproximadamente 25% de PM_{10} y 15% y 28% en promedio al $PM_{2.5}$ en aéreas urbanas y rurales, respectivamente. Aproximadamente 25% de $PM_{2.5}$ son iones orgánicos secundarios, con el remanente de la masa de $PM_{2.5}$ compuesta principalmente de aerosoles carbonáceos.
- Durante este estudio, excepto por mediciones a nivel de superficie en sitios de muestreo centrales en la Ciudad de México, la eficiencia de absorción de la masa de carbón elemental fue relativamente constante en mediciones realizadas en plataformas aéreas y a nivel de superficie.
- Aunque existen diferencias entre los diferentes métodos de asignación de fuentes, los resultados fueron consistentes en las conclusiones sobre las fuentes dominantes de aerosoles carbonáceos, que fueron aerosoles orgánicos secundarios (SOA), quema de biomasa y emisiones vehiculares.
- El efecto de la quema de biomasa sobre el flujo de aerosoles desde la región hacia fuera, fue mucho mayor que doble las concentraciones superficiales dentro de la ciudad.
- La formación de SOA a partir de precursores primarios semi-volátiles e intermediarios volátiles tiene el potencial de explicar la diferencia entre las mediciones y predicciones de SOA. Sin embargo, estas predicciones se encuentran pobremente limitadas por los datos y mediciones más específicas que son necesarias en campañas de medición futuras.
- Los SOA biogénico transportados desde las regiones costeras contribuye alrededor de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ a las concentraciones en la ZMVM.

- Los alquenos antropogénicos contribuyen poco a la masa de SOA, pero contribuyen indirectamente al reaccionar para producir radicales que reaccionan con otros VOCs precursores de SOA.
- Es necesario realizar estudios adicionales para cuantificar las fuentes de carbono moderno en aerosoles orgánicos durante períodos de baja quema de biomasa.
- Se encontró que el OA primario proveniente de fuentes antropogénicas y de quema de biomasa era semivolátil, mientras que el OA secundario era menos volátil que el POA y el SOA envejecido era básicamente no-volátil, en discrepancia con los modelos actuales.
- Las tasas de formación de nuevas partículas en la Ciudad de México fueron muy altas y se encontró que estaban impactadas por compuestos orgánicos nitrogenados, ácidos orgánicos, y ácidos orgánicos hidroxilados, con solo una fracción pequeña de sulfatos en los aerosoles.
- Se pueden hacer buenas predicciones de los CCN suponiendo un mezclado interno después de algunas pocas horas de envejecimiento fotoquímico, lo cual ocurre en escala más pequeñas que los modelos globales.

4.1.3.6. Las propiedades ópticas de los aerosoles e influencias de radiativas

El forzamiento radiativo de los aerosoles ha sido identificado como una de las mayores fuentes de incertidumbre en el estudio del cambio climático [IPCC, 2007]. Los impactos radiativos por aerosoles incluyen efectos directos e indirectos. Los efectos directos incluyen tanto la dispersión de la radiación solar que puede generar enfriamiento, como la absorción de radiación solar que puede generar calentamiento. Los efectos indirectos de los aerosoles están ligados a su habilidad para actuar como núcleos de condensación de nubes. La absorción de radiación de longitud de onda larga también puede llevar al forzamiento por los aerosoles y puede ser otra área de investigación activa enfocada a reducir las incertidumbres en estos procesos. La cantidad de forzamiento depende de sus propiedades físicas (tamaño y forma) y de las propiedades químicas (química de la superficie, higroscopicidad, etc.) y en los tiempos de residencia en la tropósfera. Debido a que la producción del aerosol está unida a la energía de la combustión de combustibles fósiles, particularmente en áreas metropolitanas grandes, el papel de megaciudades como fuentes de estos aerosoles y su evolución en términos de propiedades del aerosol e intensidad de la fuente es una área donde se necesita una mejor comprensión de la modelación regional y global de aerosoles.

Durante MILAGRO, se realizaron mediciones para examinar la variabilidad de las propiedades químicas y físicas de los aerosoles en la megaciudad y cómo estas propiedades afectan la dispersión y absorción del aerosol en relación al clima. Se instrumentaron los tres supersitios en superficie para examinar la evolución de pluma de aerosol. Los sitios T0 y T1 contaron con espectrómetros innovadores del aerosol y monitores para la caracterización química de las propiedades químicas y físicas incluyendo la dispersión y la absorción de aerosoles, particularmente en los fragmentos sub-micrónicos, los cuales tienen los tiempos de vidas más largas y tienen un mayor impacto en el clima regional y potencialmente un forzamiento climático global. Se utilizaron también varias plataformas aéreas para medir gases y aerosoles precursores, perfiles del coeficiente de extinción del aerosol, retrodispersión, y despolarización.

MILAGRO proporcionó el primer despliegue de un Lidar de Alta Resolución Espectral (HSRL) en una campaña de campo, habilitado de tal manera que permite una medición exacta e

inequívoca del coeficiente de extinción del aerosol. Las mediciones de las propiedades intensivas de aerosoles con el HSRL se utilizaron para identificar tipos de aerosoles y dividir la extinción medida en la profundidad óptica de aerosoles (AOD) cumulativa para cada tipo [Ferrare et al., 2007]. El tipo del aerosol consistente en una mezcla de polvo y aerosoles urbanos constituyó casi la mitad del AOD medido mediante el HSRL con los tipos de aerosoles urbano/biomasa, constituyendo aproximadamente 35% del AOD (ver Figura 18). En contraste, durante las misiones de campo subsecuentes HSRL sobre la región de Houston [Parrish et al., 2009] y en el este de EU, los aerosoles urbano/biomasa constituyeron para 80-90% del AOD.

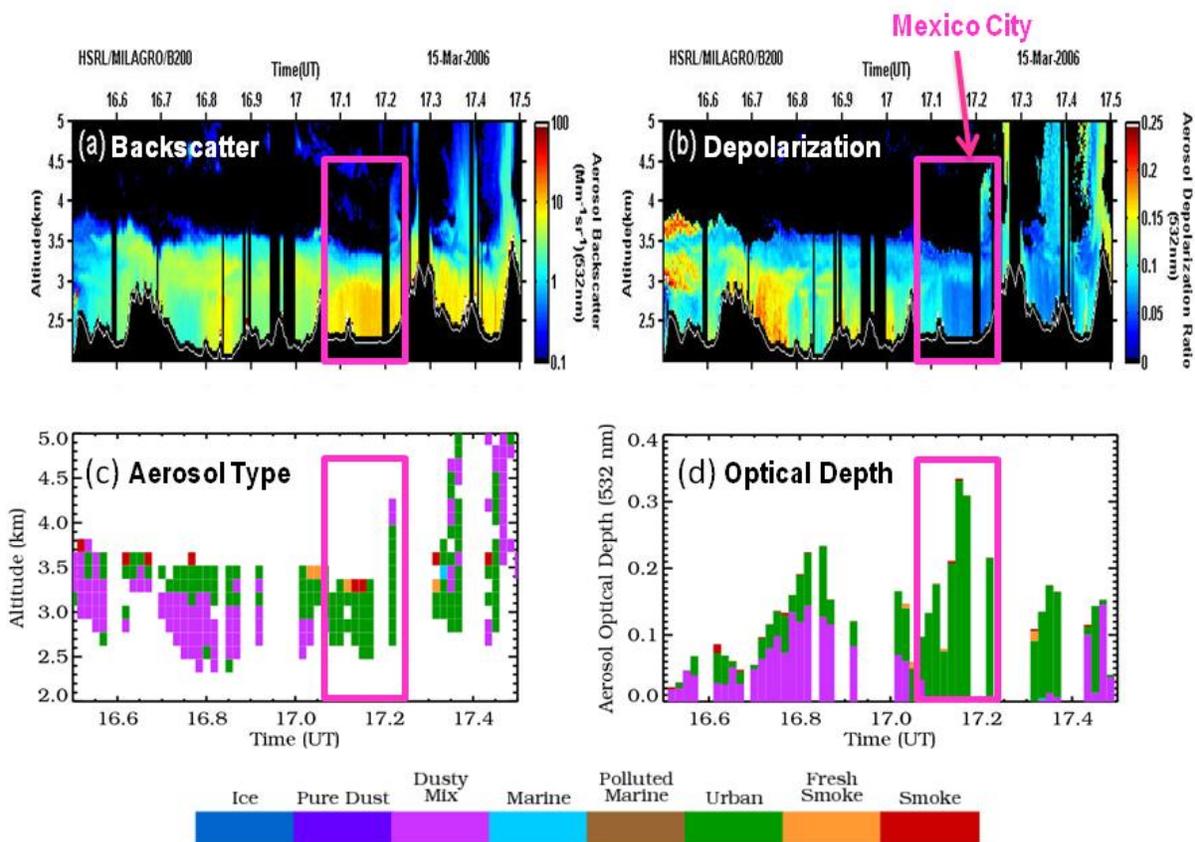


Figura 18. Serie de mediciones de aerosoles mediante Lidar de Alta Resolución Espectral (HSRL), adquirida el 15 de marzo de 2006 en la región de la Ciudad de México. (a) retrodispersión del aerosol (532 nm); (b) despolarización de aerosol (532 nm); (c) tipo de aerosol derivado de las mediciones con HSRL, y (d) espesor óptico de aerosoles (532 nm) aportado por cada tipo de aerosol. En (d), la longitud total de la barra representa el espesor óptico total de aerosoles. La barra de colores en la parte inferior indica los diferentes tipos de aerosoles. El cuadro púrpura entre 17.05-17.25 UT, indica que cuando el King Air voló directamente sobre la ciudad del noroeste hacia el sureste. Antes de esta fecha, el King Air volaba hacia el norte y el este de la región de la Ciudad de México. Sobre la ciudad, las mediciones con HSRL indican que los aerosoles urbanos (contaminantes) tuvieron la mayor contribución a la AOD, en cambio, fuera de la ciudad, una mezcla de polvo y aerosoles urbanos tuvieron la mayor contribución a la AOD.

Mientras que la dispersión por aerosoles ha sido bien estudiada y depende principalmente del tamaño y forma de los aerosoles, la absorción de radiación solar por aerosoles atmosféricos es una de las mayores incertidumbres al evaluar el equilibrio radiativo en niveles regionales. Los

aerosoles carbonosos son de particular preocupación porque éstos son de las especies más absorbentes en la tropósfera. La combustión incompleta de combustibles de hidrocarburos con lleva a la formación de hollín o el carbono negro, los cuales han sido bien conocidos como especies de aerosoles que tienen absorción significativa en la troposfera [Marley et al., 2007; Marr et al., 2006]. La combustión de combustible fósil, particularmente en máquinas a diesel, ha recibido atención significativa como la fuente mayor de aerosoles del carbono negro. Otras fuentes de aerosoles de carbono absorbentes (es decir, carbono negro y otras especies activas en la región UV-Vis como HAP, cetonas conjugadas y otros orgánicos parcialmente quemados) incluyen la quema de biomasa de campos agrícolas e incendios forestales así como la formación de SOA potencialmente absorbente proveniente de fuentes antropogénicas, quema de biomasa, y precursores biogénicos.

Los resultados de las mediciones en superficie y de las aeronaves confirman que las plumas de contaminantes de la megaciudad de México es una fuente significativa de aerosoles primarios y secundarios en la región [Doran et al. 2007; 2008; Fast et al., 2009, Kleinman et al., 2008; DeCarlo et al., 2008]. La albedo de dispersión simple (“Single scattering albedo, SSA”) en la ZMVM y viento abajo son substancialmente más pequeños que en otras áreas (como en la parte oriente de los Estados Unidos) [Doran et al., 2007; 2008; Kleinman et al., 2008; Marley et al. 2009; Paredes-Miranda et al., 2009; Thornhill et al., 2008]. Estos resultados son consistentes con las grandes cantidades de carbono negro y HAPs absorbentes de luz observadas durante estos estudios así como durante MCMA-2003 [Marr et al., 2006; Marley et al., 2007; Stone et al., 2008; Querol et al., 2008].

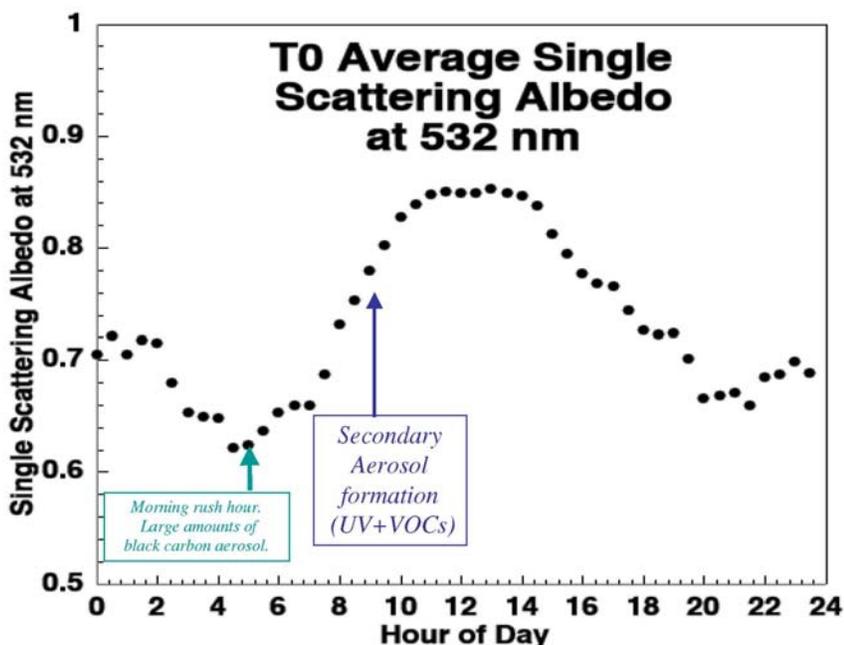


Figura 19. Promedio de variaciones diurnas de aerosoles de albedo de dispersión simple (SSA) medidos a 532 nm en el sitio T0 durante marzo 2006.

Las mediciones de dispersión y absorción de luz en la región UV-visible mostraron que el albedo de dispersión simple en los sitios T0 y T1 en superficie frecuentemente estaban en el

intervalo de 0.7-0.8 con valores incluso más bajos por la mañana [Marley et. al., 2009b; Paredes-Miranda et al., 2009]. La Figura 19 muestra el promedio de variaciones diurnas de aerosoles de albedo de dispersión simple (SSA) medidos a 532 nm en el sitio T0. El tráfico vehicular es el probable causante del mínimo observado durante tempranas horas del día con un incremento dramático después de la salida del sol causado por reacciones fotoquímicas que convierten a los gases en materia particulada. Al llegar el medio día se logra un estado de producción y remoción constante en la capa límite atmosférica, ahora plenamente desarrollada, con la mezcla y movimiento causados por la radiación solar. Las variaciones de SSA se reducen durante la noche [Paredes-Miranda et al., 2009].

Las mediciones de dispersión y absorción de luz en la región UV-visible mostraron que el albedo de dispersión simple en los sitios T0 y T1 en superficie frecuentemente estaban en el intervalo de 0.7-0.8 con valores incluso más bajos por la mañana [Marley et. al. 2009; Paredes-Miranda et al., 2009].

Los resultados obtenidos con aeronaves en varias plataformas (NASA King Air, GAMA G-1, y NCAR C-130) indican que hubo transporte significativo de aerosoles y que la mayoría de este aerosol está en la capa más baja de la atmósfera consistente con las fuentes de aerosoles primarios y los precursores de aerosoles secundarios. Los valores medidos de SSA con aeronaves fueron típicamente más altos que las medidas en superficie, pero menores que aquéllos típicamente vistos en el Este de los Estados Unidos debido a la absorción de los aerosoles [Kleinman et al., 2008]. Las mediciones con aeronaves también encontraron que cantidades significativas de aerosoles (primarios y secundarios) puede transportarse en capas superiores y pueden exportarse en escalas regionales y globales vía la troposfera libre durante eventos de ventilación. Se encontraron también estratificaciones significativas y diferencias regionales en la dispersión y extinción de luz en el Valle de México.

Los estudios derivados de MILAGRO han reportado un aumento significativo en la absorción de radiación en la región UV-visible debido a la quema de biomasa, los compuestos orgánicos secundarios, y los componentes de aerosoles carbonosos viejos. Será importante agregar esta información espectral en los esfuerzos de modelación del efecto directo en el clima para estas clases de aerosoles orgánicos, debido a que este aumento en la absorción llevará al calentamiento de la atmósfera. Esto incluye mejoras en la modelación de la producción de SOA de megaciudades [Fast et al., 2009; Hodzic et al., 2009; Dzepina et al., 2009]. Los aumentos potenciales en quemados de productos agrícolas debido a incrementos futuros en la producción de biocombustibles implican cambios en el uso de la tierra que puede agregarse a los impactos del aerosol carbonáceo. La conexión entre la quema de biomasa y quema agrícola con aerosoles absorbentes en la región UV-visibles identificados durante MILAGRO necesitará aumentar los esfuerzos futuros de modelación del clima regional.

4.1.3.6.1. Hallazgos en las propiedades ópticas de los aerosoles

- En los sitios a nivel de superficie T0 y T1, los albedos de dispersión simple (SSA) estuvieron frecuentemente en intervalos de 0.7-0.8 con algunos valores matutinos muchos menores. Esto es consistente con concentraciones de aerosoles altamente absorbentes provenientes de la quema de combustibles fósiles y quema de biomasa.
- La biomasa contienen tanto hollín como compuestos orgánicos oxidados, lo que aumentó la absorción de radiación UV. Esta observación indica que actividades de quema de biomasa pueden tener impactos importantes en la absorción o calentamiento

por aerosoles carbonáceos en escalas urbanas (de megaciudades) así como regionales.

- Los compuestos orgánicos oxidados de incendios y aquellos de formación secundaria tuvieron una absorción fuerte en la región de 300-400 nm lo que lleva al aumento en absorción óptica por estos aerosoles por encima de lo anticipado del carbono negro exclusivamente.

4.1.3.7. Vuelos de INTEX-B sobre la Ciudad de México y el Golfo

Para INTEX-B/MILAGRO el J-31 fue equipado para medir muchas propiedades de energía solar radiante y cómo esa energía es afectada por los constituyentes atmosféricos y la superficie de la Tierra. Debido a que la energía solar influye en el clima de la Tierra, las mediciones con el avión J-31 ayudaron a entender cómo los cambios atmosféricos y aquellos en las propiedades de la superficie pueden cambiar el clima.

Los constituyentes obtenidos con las mediciones del J-31 durante INTEX-B/MILAGRO incluyen partículas, vapor de agua, y nubes, además de las propiedades de una variedad de superficies terrestres. Los objetivos científicos específicos de estas mediciones fueron:

- Caracterizar las distribuciones, propiedades, y efectos de aerosol PM y advección de vapor de agua de la Ciudad de México y la quema de biomasa hacia y por encima del Golfo de México, incluyendo:
 - Profundidad óptica del aerosol y espectros de extinción (354-2138 nm)
 - Las columnas y perfiles de vapor de agua
 - Los impactos radiativos de aerosoles: en cielo despejado (efecto directo) & a través de las nubes (efecto indirecto)
- Probar la habilidad de Aura, otros sensores satelitales de A-Train & Terra, y los lidares aéreos, para obtener las propiedades de los aerosoles, nubes, y de vapor de agua
- Caracterizar el “espectro de albedo superficial” y la función de distribución de reflectancia bidireccional (BRDF) para ayudar a mejorar los productos satelitales
- Cuantificar las relaciones entre las propiedades descritas anteriormente y la cantidad y tipo de aerosoles.

Los J-31 hicieron 13 vuelos exitosos que comprenden en total 43 horas de vuelo fuera de aeropuerto de Veracruz durante la Campaña MILAGRO.

4.1.3.7.1. Hallazgos en las mediciones remotas de aerosoles y superficie de la tierra.

- Las mediciones de albedo de la superficie y reflectividad en ZMVM mostraron que muchas de las superficies urbanas son más reflejantes que lo asumido en algoritmos de recuperación de satélites, y que el uso de una reflectividad visible de la superficie más grande en los algoritmos puede utilizarse para obtener una estimación exacta de la profundidad óptica de aerosoles (AOD).
- Las comparaciones entre AOD del espectrofotómetro solar (sunphotometer) en aeronaves (AATS) y de los sensores de los satélites OMI y MODIS muestran que AODs de MODIS y AATS están de acuerdo dentro de la raíz del cuadrado media (RMS) de las

diferencias entre 0.00-0.06, dependiendo de la longitud de onda, pero que AODs del OMI y AATS pueden diferir considerablemente más.

4.1.3.8. Estudios de salud

La ZMVM ha sido objeto de estudios previos sobre los efectos en la salud relacionados con la contaminación atmosférica. Las evidencias más tempranas sobre mortalidad y ausentismo escolar fueron publicadas en los años noventa [Borja-Aburto et al., 1997; Romieu et al., 1992]. Estudios más recientes se han enfocado en la salud de los niños, ej., la participación de polimorfismos genéticos [Romieu et al., 2006], daños sistémicos [Calderón-Garcidueñas et al., 2007], el retraso de crecimiento pulmonar [Barraza-Villarreal et al., 2008] y la participación de otras variables como la educación [O'Neill et al., 2008]. Algunos de los resultados publicados sobre la Ciudad de México describen situaciones pertinentes a la información generada por MILAGRO. Entre ellos está la importancia de las partículas gruesas en la mortalidad [Castillejos et al., 2000] o la existencia de perfiles toxicológicos de las PM [Osornio-Vargas, et al., 2003] y sus efectos relativos a sus componentes [Rosas et al., 2007] dependiendo de donde fueron obtenidas las muestras.

Muchas observaciones de MILAGRO son pertinentes a la exposición humana y a los impactos en la salud. Sin embargo, es difícil relacionarlos directamente debido a la corta duración de la campaña, en comparación con la duración típica requerida para estudios de este tipo. Los hallazgos de MILAGRO son ciertamente útiles para el diseño de estudios futuros sobre el impacto de la contaminación del aire y su impacto en la salud.

Durante MILAGRO se llevaron a cabo dos estudios relacionados con la salud: uno relacionado con exposición humana y otro a nivel celular; cada uno se describe brevemente a continuación:

- 1) El estudio de exposición humana realizado por Tovalín et al. [2009] buscó evaluar la contribución de los contaminantes del aire transportados regionalmente desde la ZMCM en la exposición personal de niños (edades de 9-12) y sus padres. El estudio incluyó el muestreo de ozono, partículas finas, ultra-finas, CO, COVs, tanto a nivel personal como de micro-ambientes. Trabajaron en tres sitios: uno urbano, uno suburbano y uno rural para comparar las concentraciones en interiores y exteriores con la exposición personal a dichos contaminantes. Posteriormente determinaron asociaciones entre la exposición y algunos marcadores de inflamación y de stress oxidante con la salud respiratoria en las poblaciones de estudio. Los resultados indican que los niños en las inmediaciones urbanas tuvieron niveles disminuidos en la función respiratoria y olfativa así como un aumento en los marcadores de inflamación y stress oxidante. Sin embargo, la falta de un gradiente claro en los efectos observados en las áreas urbanas, suburbanas y rurales sugieren que los efectos en la salud también dependen de la participación de fuentes locales. Los contaminantes como benceno, O₃, NO₂, SO₂, y PM₁₀ mostraron asociaciones estadísticas con los bio-marcadores de stress oxidante. El diseño del estudio y la duración del estudio no permitieron una discriminación entre efectos agudos y los efectos acumulados.
- 2) Osornio-Vargas et al. [2008] describieron el potencial oxidante de PM₁₀ obtenidas en T0 y T1 utilizando una técnica de Resonancia Paramagnética del electrón (EPR) en presencia de DMPO como una trampa de OH y su correlación con el potencial para inducir rupturas en la membrana celular y la degradación de DNA aislado. Para esto usaron muestras diarias de PM₁₀ que fueron agrupadas de acuerdo con los modelos y patrones de dispersión de influencia/no-influencia de T0 en T1, definido por de Foy

[2008] por medio de trayectorias inversas durante MILAGRO. Las muestras de PM₁₀ de T0 tuvieron un potencial oxidante más alto que las de T1. Durante los días de influencia (T0 sobre T1), el potencial oxidante de las muestras de T1 disminuyó. Adicionalmente, se analizó el contenido elemental de PM₁₀ y su contenido de CU y Zn correlacionó con el potencial oxidante. Sin embargo los efectos biológicos no correlacionaron con el potencial oxidante. La capacidad de las PM₁₀ para inducir ruptura de la membrana celular y degradación del DNA dependió más del sitio de muestreo, probablemente como resultado de influencias locales en la composición de PM₁₀. Estos resultados sugieren que el estrés oxidante no es el único mecanismo involucrado en la toxicidad de PM.

4.1.3.8.1. Hallazgos en estudios de salud

- Estos estudios apoyan el hecho de que las fuentes locales de contaminación atmosférica juegan un papel predominante en los efectos agudos observados en las poblaciones estudiadas y en los efectos tóxicos evaluados *in vitro*. Sin embargo, todavía existen huecos para entender la participación relativa que tienen las interacciones entre los contaminantes localmente emitidos y aquellos que son transportados de fuentes más lejanas, en los efectos crónicos sobre la salud de las poblaciones expuestas.

4.1.4. Implicaciones de política pública para el mejoramiento de la calidad del aire en la ZMVM utilizando resultados clave de las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO 2006

Los avances científicos en la meteorología, en la caracterización de fuentes de emisión, y en los mecanismos de formación del ozono y de las partículas finas secundarias obtenidas de las Campañas MCMA 2003 y MILAGRO 2006 tienen implicaciones importantes para el diseño de las nuevas políticas de mejoramiento de la calidad del aire y de la mitigación de cambio climático en la ZMVM. Ejemplos de reducciones substanciales de concentraciones de contaminantes criterio se han obtenido a través del desarrollo e implementación de programas de manejo de la calidad del aire en la ZMVM [Molina y Molina, 2002; CAM, 2002]. Sin embargo, las concentraciones de otros contaminantes incluyendo ozono, compuestos tóxicos, y partículas se mantienen en niveles altos con las consecuencias potencialmente dañinas a la salud humana y al clima. Esto indica que la evaluación, la mejora y el diseño de nuevos programas de manejo de la calidad del aire deberían estar basados en un entendimiento científico actualizado de los procesos físicos y químicos que afectan la contaminación del aire en la ZMVM.

Muchos de los resultados de las Campañas MCMA 2003 y MILAGRO 2006 tienen implicaciones en las estrategias relacionadas con el mejoramiento de la congestión del tráfico, el control del crecimiento de la flota vehicular, la eficiencia energética en los sectores de transporte privado y público, industrial, comercial y residencial. Además, dada la importancia de los inventarios de emisiones como herramientas claves para la evaluación y el diseño de programas de manejo de la calidad del aire, los resultados de estas campañas subrayan la importancia de continuar los esfuerzos para mejorar la precisión y confiabilidad de los inventarios de emisiones de gases y partículas (particularmente hollín). Las estrategias del manejo de la calidad del aire deberían basarse en un análisis integral de los factores que controlan la contaminación del aire y el cambio climático en la ZMVM con una perspectiva de largo plazo. En general, se espera que estas estrategias no sólo ayudarán a mejorar la calidad del aire, pero también ayudarán a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. A continuación, resumimos las implicaciones de los resultados de estos estudios para el diseño y la gestión de políticas de la calidad del aire.

A. Políticas Relativas a la Meteorología y Dinámica

1. Política potencial: Considerar el perfil temporal en que se emiten los contaminantes durante la planeación de políticas

Racionalización: Los picos altos de contaminación por la mañana son afectados fuertemente por los flujos de ventilación con muy poco mezclado vertical antes de la salida del sol. La reducción de emisiones nocturnas y durante las primeras horas en la mañana tendría un gran impacto en los altos niveles de contaminantes en esas horas.

2. Política potencial: Incluir los flujos de ventilación nocturnos en las evaluaciones de impacto ambiental para el Corredor Industrial de Tula

Racionalización: Existen vientos estables y ligeros de la región de Tula hacia la ZMVM antes del amanecer y en algunas ocasiones después de la puesta del sol. Estos flujos pueden transportar y elevar las concentraciones de contaminantes en el aire de la ZMVM. Estos eventos de transporte deberían ser considerados tanto desde la perspectiva de calidad del aire tanto como de análisis de riesgos. En contraste, se encontró que el volcán Popocatepetl tiene en general poca influencia en los niveles de la calidad del aire en la ZMVM en superficie. Sin embargo, los eventos en que la influencia es significativa ocurren durante periodos de altos mezclados verticales de la pluma debido a la altura de la capa de mezclado y la fuerte dilución. Estos resultados también implican que las emisiones volcánicas pueden llegar a tener una influencia importante en la calidad del aire en escalas regionales.

3. Política potencial: Desarrollar planes de contingencia con base en los procesos de ventilación de la cuenca

Racionalización: Se ha encontrado que la ZMVM es más parecida a Houston que a Los Ángeles en cuanto que los días con mala calidad del aire pueden ser el resultado de contaminantes emitidos en un día con poca ventilación. Por lo tanto, las acciones de respuestas rápidas deberían ser enfocadas a las emisiones nocturnas y de la mañana.

B. Políticas Relativas a Mejorar el Inventario de Emisiones

1. Política potencial: Mejorar la cuantificación de las emisiones de vehículos a diesel

Racionalización: En comparación con los vehículos a gasolina, los camiones a diesel contribuyen desproporcionadamente a las emisiones de NO_x y PM (particularmente en el modo PM fino). Nuestros estudios recientes en emisiones móviles subrayan la importancia de tener una mejor cuantificación de las emisiones gaseosas y de partículas de vehículos a diesel en la ZMVM. Esto se puede realizar de las siguientes maneras: (a) instituyendo un programa de verificación de emisiones de vehículos a diesel (la flota de camiones a diesel en la ZMVM tiende a ser antigua, tener tasas de renovación lentas, y no tener controles de emisión); (b) llevar a cabo una campaña de mediciones específicamente diseñada para caracterizar las emisiones de vehículos a diesel en circulación en la ZMVM. Además, otras acciones sencillas podrían realizarse para mejorar la estimación de emisiones de vehículos a diesel en la ZMVM, incluyendo: (a) Mejorar las bases de datos de los inventarios en cuanto a la clasificación y el número de vehículos a diesel locales y no-locales que circulan en la ciudad; (b) Desarrollar factores de emisión locales de vehículos a diesel; y (c) como parte del desarrollo del inventario de emisiones, llevar a cabo cálculos de balance de masa del combustible consumido por los vehículos a diesel en la ZMVM.

2. Política potencial: Investigar las fuentes de los niveles elevados de metanol en la ZMVM

Racionalización: Las concentraciones de metanol son particularmente altas en la ZMVM. Aunque el metanol puede tener un origen industrial, la quema de biomasa puede también contribuir a los altos niveles de concentración de este compuesto y esto debería ser investigado.

3. Política potencial: investigar más a fondo las fuentes de PM primario en la ZMVM

Racionalización: Las mediciones recientes y los estudios de modelación sugieren que las emisiones de PM pueden estar severamente subestimadas en las estimaciones actuales del inventario de emisiones. Esto puede deberse a las incertidumbres en las bases de datos durante el desarrollo de los inventarios de emisiones para varias fuentes de emisión claves. Estos incluyen las emisiones de vehículos a diesel, la resuspensión de partículas en carreteras, las emisiones industriales, y otros. Las incertidumbres en las estimaciones de emisiones de otras categorías de fuentes pueden impactar adicionalmente en las discrepancias actuales identificadas para varios compuestos de COVs, incluyendo el benceno y el tolueno. En general, estos resultados tienen implicaciones importantes en el desarrollo de inventarios de emisiones.

4. Política potencial: Análisis de incertidumbres en el inventario de emisiones

Racionalización: Las técnicas denominadas “de abajo-hacia-arriba” introducen varios grados de incertidumbre para las diferentes categorías de fuentes de emisión consideradas durante el desarrollo de un inventario de emisiones. Sin embargo, el desarrollo del inventario de emisiones se puede beneficiar considerablemente con la aplicación consistente de métodos estándar de estimación de incertidumbres durante los procedimientos de estimación de emisiones. La aplicación formal de técnicas de estimación de incertidumbres puede tener grandes beneficios porque puede ayudar a identificar problemas y prioridades para la mejora del inventario.

5. Política potencial: La cuantificación de la distribución de la volatilidad de las emisiones de los aerosoles orgánicos

Racionalización: Los avances recientes en las investigaciones de emisiones de las partículas han mostrado que los procesos físicos que ocurren justo después de que las emisiones se mezclan con el aire ambiente, se produce una transferencia de masa entre las fases de gas y de partículas en una forma mucho más dinámica que lo que anteriormente se creía. Como resultado, el desarrollo de un inventario preciso de emisiones de las partículas es todavía un reto mayor. Sin embargo, los resultados de las campañas en la ZMVM han provisto información importante sobre la composición de las partículas y el grado de oxidación en varias edades. Esta información puede ser utilizada para ayudar a desarrollar un inventario local de las partículas con una distribución de sus constituyentes basada en mediciones. La reducción de las incertidumbres en la distribución de los constituyentes de las partículas es un paso importante en la utilización de modelos de calidad del aire para la evaluación de las estrategias del control de la calidad del aire para controlar la formación secundaria de aerosoles.

6. Política potencial: Actualizar los perfiles y factores de emisión locales de COVs para la ZMVM

Racionalización: Estos dos tipos de información son críticos para el desarrollo de un inventario de emisiones. Sin embargo, debido a que dependen fuertemente de la tecnología y condiciones locales, cambian continuamente con el tiempo. La estimación de las emisiones en el inventario de emisiones se beneficiaría mucho, actualizando las bases de datos de factores de emisiones y los perfiles de COVs. Los esfuerzos en este sentido se han dirigido históricamente hacia las fuentes móviles; sin embargo, las bases de datos para fuentes biogénicas, industriales y otras basadas en población pueden también beneficiarse.

C. Políticas de Control de Emisiones

1. Política potencial: Incentivar o hacer obligatorio el uso de pinturas de bajos COVs

Racionalización: La pintura es responsable del 20% de las emisiones de tolueno, y emite además xilenos. El tolueno y los xilenos contribuyen significativamente la reactividad de COV y, por tanto, a la formación de ozono, y son los contribuyentes aromáticos más relevantes para la formación de SOA. Las nuevas regulaciones ambientales y la demanda del consumo han llevado al desarrollo de pinturas y acabados de bajo y nulo contenido de COVs. La mayoría de los fabricantes de pintura producen ahora una o más variedades de pintura sin COVs. Estas nuevas pinturas son además durables, costo-efectivas y menos dañinas al ambiente y a la salud humana.

2. Política potencial: Programa para la verificación/prueba de mantenimiento en carretera para taxis y otros vehículos altamente contaminantes

Racionalización: Tales programas han sido considerados en el pasado como muy costosos o difíciles en su ejecución. Sin embargo, si es dirigido a taxis y vehículos antiguos altamente contaminantes solamente, y utilizado en combinación con un programa de microfinanciamiento, este tipo de programas crearían incentivos eficientes para algunos de los vehículos más contaminantes (en comparación con otros vehículos en la ZMVM, los taxis tienen mucho más kilómetros recorridos por día) para cambiar a una tecnología menos contaminante. Incentivos adicionales podrían ser provistos a familias de bajo ingreso para ser asistidos en la compra de vehículos menos contaminantes que sería más costo-efectivo que arreglar un taxi antiguo o un carro antiguo.

3. Política potencial: Reducir la emisión de aldehídos de fuentes móviles

Racionalización: Las concentraciones ambientes de aldehídos y otros oxigenados medidos en la ZMVM sugiere que estos compuestos contribuyen significativamente a la reactividad de COVs en la ciudad. Las fuentes móviles (tanto de vehículos a diesel como a gasolina) contribuyen significativamente a estos compuestos en la ZMVM. Las reducciones de las emisiones de fuentes móviles pueden ayudar a reducir la contribución de la reactividad de COVs por los compuestos oxigenados. El uso de mezclas de etanol en las gasolinas, puede incrementar las emisiones de carbonilos. A la fecha no se conoce el incremento en las emisiones de carbonilos por uso de estas mezclas bajo condiciones de operación características de las ZMVM, ni su efecto en la reactividad del smog fotoquímico en la región. Se recomienda realizar estudios en estos temas antes de implementar el uso de estas mezclas.

4. Política potencial: Incentivar la renovación de la flota vehicular y la remoción de vehículos antiguos altamente contaminantes

Racionalización: Los análisis de correlación entre los cambios en la flota vehicular y las tendencias en las emisiones han mostrado que a pesar de los grandes incrementos en el tamaño de la flota vehicular, las emisiones asociadas no se han incrementado en la misma proporción. Esto es el resultado del efecto combinado de la remoción de los vehículos antiguos de la flota y de las tecnologías mucho más limpias implementadas en los vehículos nuevos. Esto también sugiere fuertemente que incrementando la tasa de renovación de la flota vehicular en la ZMVM puede tener grandes beneficios en términos de masa de COVs y reducción de emisiones de NO_x.

5. Política potencial: incentivar el uso del transporte público por sobre el vehículo privado en la planeación urbana

Racionalización: Las preferencias de modos de transportación de baja capacidad deberían ser cambiadas hacia modos de alta capacidad con un diseño integral y organizado del desarrollo de la ciudad y planeación urbana. Lo más importante, los modos de transporte públicos deberían ser favorecidos sin comprometer la comodidad, la eficiencia y la seguridad durante el transporte.

6. Política potencial: Programa de asistencia para la implementación de controles de emisiones en la flota vehicular a diesel

Racionalización: Como ha sido descrito, la flota vehicular a diesel en la ZMVM tiende a ser antigua, tener tasas de renovación lentas y no contar con sistemas de control de emisiones. Esto sugiere que un programa de asistencia para la implementación de controles de emisiones en la flota vehicular a diesel puede tener beneficios significativos para reducir los impactos de sus emisiones.

7. Política potencial: Control de fugas en la distribución y en el uso del gas licuado del petróleo

Racionalización: La concentración de COVs totales en la ZMVM continúa dominada por alcanos de bajo peso molecular, particularmente propano. Esta situación no ha cambiado desde hace por lo menos 15 años, cuando Blake y Rowland [1995] reportaron altos niveles de estos compuestos en la Ciudad de México debido al uso extensivo del gas licuado del petróleo (GLP) como el combustible más utilizado en la cocción de alimentos y calentadores de agua. Por lo tanto, continúa siendo necesario un programa para el control de fugas durante la distribución y uso de GLP.

8. Política potencial: Reducir las emisiones de SO₂ y NH₃

Racionalización: Los niveles de SO₂ se han reducido continuamente en la ZMVM como resultado de varias políticas de control de emisiones. Entre ellas, la introducción de gasolinas y diesel con bajo contenido de azufre ha jugado un papel importante en la reducción de los niveles de SO₂. No hay mediciones continuas de sulfatos en la ciudad, pero debido a que los niveles de amoniaco son relativamente altos, es posible que la formación de sulfatos ha sido disminuida en comparación con hace una década o más. Sin embargo, debido a que las tasas de formación de estos compuestos inorgánicos son relativamente lentas, la reducción de las emisiones de ambos SO₂ y NH₃ puede tener beneficios al reducir los niveles de PM inorgánicos viento abajo en escalas regionales.

9. Política potencial: Control y manejo de emisiones de quema abierta de biomasa

Racionalización: La contribución de los incendios forestales a los niveles ambientales de varios contaminantes (incluyendo las partículas) en la ZMVM puede ser significativa durante la temporada seca cálida. La contribución de la quema de biomasa en actividades de agricultura puede también ser muy importante, pero su cuantificación ha sido menos estudiada. Es claro, sin embargo, que políticas de control hacia la reducción y el control de las emisiones de la quema de biomasa tendrá beneficios substanciales en los impactos en escalas regionales.

10. Política potencial: Control de emisiones provenientes del uso de biocombustibles sólidos

Racionalización: El uso de combustibles sólidos puede ser una fuente de contaminación importante en la periferia de la ZMVM y las áreas rurales adyacentes. Las mejoras tecnológicas relativamente baratas pueden llevar a reducciones significativas en las emisiones de las partículas y otros contaminantes.

11. Política potencial: Control de emisiones provenientes de la quema de basura

Racionalización: La quema de basura ha sido poco caracterizada todavía, pero puede ser potencialmente una fuente importante de emisiones en la ZMVM. La prohibición de la quema de basura y otras políticas relacionadas tales como incentivos para el reciclamiento de desperdicios y basura pueden por tanto tener beneficios importantes en la reducción de emisiones.

12. Política potencial: Control de emisiones por buen manejo del uso de suelos

Racionalización: El manejo sustentable del uso de suelos agrícolas, forestales, y del ex-lago de Texcoco puede ayudar a reducir las emisiones por resuspensión de partículas que afectan la calidad del aire en la ZMVM en la región.

13. Política potencial: Control regional de emisiones

Racionalización: Las diferentes fuentes de emisiones en la ZMVM pueden contribuir significativamente a los impactos en los niveles de contaminación en escala regional. De igual manera, las emisiones generadas en la región Central del país pero fuera de la Ciudad de México pueden también contribuir a altos niveles de contaminación. En particular, beneficiaría la homologación del control de emisiones vehiculares en los estados de la región central del país, al igual que el contar con una red regional de monitoreo de la calidad del aire.

14. Política potencial: Implementar políticas que estimulen la evaluación del impacto de la contaminación atmosférica en la salud humana

Racionalización: Estos estudios apoyan el hecho de que las fuentes locales de contaminación atmosférica juegan un papel predominante en los efectos agudos observados en las poblaciones estudiadas y en los efectos tóxicos evaluados *in vitro*. Sin embargo, todavía existen huecos para entender la participación relativa que tienen las interacciones entre los contaminantes localmente emitidos y aquellos que son transportados de fuentes más lejanas, en los efectos crónicos sobre la salud de las poblaciones expuestas.

4.1.5. Investigaciones futuras

Como se describió anteriormente, se utilizaron un gran número de instrumentos en la ZMVM durante MILAGRO tanto en superficie como mediciones de aeronaves, así mismo, se desplegaron por primera vez algunos instrumentos innovadores y técnicas de medición. La Campaña MILAGRO ha demostrado la sinergia de la utilización de múltiples plataformas de medición, instrumentación y técnicas de análisis de datos para obtener una mejor comprensión de las características físicas y químicas de las emisiones en una megaciudad.

Por otra parte, el despliegue de un número importante de instrumentos avanzados, muchos de ellos funcionando en tiempo real con tiempos de respuesta (~1 s), junto con un gran número de instrumentos de monitoreo de la calidad del aire desplegados en los aviones y en los sitios de superficie, así como a bordo de varias laboratorios móviles, han proporcionado grandes oportunidades para intercomparar y evaluar una serie de instrumentos en un ambiente altamente contaminado.

A pesar del uso creciente de técnicas avanzadas de observación de partículas durante MILAGRO, algunas preguntas permanecen sin respuesta o son fuertemente debatidas y deben ser el foco de más investigaciones. La fracción de polvo debida a la resuspensión en carretera contra las fuentes naturales no está clara. Existe la necesidad de caracterizar las fuentes regionales de polvo y las características del suelo para estas regiones, no sólo para el Valle de México, sino para toda la meseta central de México. Es importante el impacto de reacciones químicas de partículas con compuestos en fase gaseosa, por ejemplo, para el consumo de nitrato en forma de polvo grueso, pero se requiere seguir investigando éste aspecto para alcanzar un entendimiento cuantitativo, incluyendo la modelación en 3D. La identificación de las fuentes industriales de metales y aerosoles orgánicos y de las fuentes de cloruro urbanas siguen siendo poco claras. El análisis cuantitativo con alta resolución de tiempo en el análisis de polvo y los metales pueden proporcionar información muy útil para la identificación del origen de las partículas.

El inventario de emisiones 2006 de la ZMVM subestima las $PM_{2.5}$ primarias y necesita ser actualizado con la información proveniente de MILAGRO y otros estudios. Las $PM_{2.5}$ provenientes de incendios forestales parecen ser subestimadas por un orden de magnitud en el inventario oficial (aunque una fracción de los incendios ocurren fuera del área del inventario), pero quizás se sobreestima alrededor de dos veces para un inventario personalizado basado en satélites usando modelación en 3D. El impacto de algunas fuentes de aerosoles orgánicos primarios, tales como cocinar alimentos, el uso de biocombustibles, y la quema de basura a cielo abierto puede ser importante, pero sigue siendo pobremente caracterizado. Algunas diferencias en la distribución de las partículas de la quema de biomasa entre las diferentes aproximaciones fueron observadas y requieren de mayor investigación, ya que estas técnicas en conjunto representan técnicas avanzadas en el aporte de las fuentes. Las diferencias en la oxidación relativa de aerosoles orgánicos en las zonas urbanas frente a las muestras de fondo, obtenidas mediante técnicas diferentes requieren de mayores investigaciones.

4.1.6. Resumen

Las campañas de monitoreo MCMA-2003 y MILAGRO-2006 llevadas a cabo en la ZMVM han generado una amplia gama de información meteorológica, así como de mediciones de gases y de aerosoles en una de las megaciudades más grandes del mundo. Las bases de datos obtenidas en estas campañas son inusualmente ricas y extensas lo cual ha requerido –y

continuará requiriendo- de numerosos análisis y actividades de modelación para generar con ello el máximo beneficio de la información recopilada. Las bases de datos obtenidas contienen información amplia y detallada sobre la variación diurna de gases y de precursores importantes de materia fina particulada en varios sitios de monitoreo. Los datos más extensos fueron obtenidos en el sitio T0 (urbano). Existen también además, bases de datos muy importantes obtenidos en sitios de condiciones frontera y de viento debajo de la pluma urbana, incluyendo el sitio Pico de Tres Padres, T1 (suburbano), Pedregal, Santa Ana, Paso de Cortéz, los datos de la emisiones urbanas e industriales obtenidas en el sitio de la torre de flujo urbano instalada en el SIMAT y el sitio del complejo industrial de Tula, así como los datos obtenidos con las aeronaves y las observaciones satelitales, todos de los cuales puede usarse para rastrear la evolución del PM de la pluma urbana y precursores de PM cuando se mezcla con la atmósfera del fondo regional.

Algunos de los resultados más importantes han sido presentados en reuniones científicas y en diversas conferencias internacionales, y han sido comunicados a los oficiales gubernamentales mexicanos. La mayoría de los principales hallazgos de estas campañas han sido publicados en una edición especial de MCMA-2003 Field Measurement Campaign y en una edición especial de MILAGRO/INTEX-B en la revista científica denominada *Atmospheric Chemistry and Physics* (ACP), la cual es de acceso público, así como en otras revistas arbitradas sobre ciencias atmosféricas y ambientales. Todas las bases de datos y las publicaciones están disponibles a la comunidad científica interesada en evaluar el impacto de las emisiones urbanas en la salud humana, viabilidad del ecosistema, y cambio del climático. Una lista completa de los artículos generados hasta la fecha está disponible en el página de web del Molina Center para la Energía y el Ambiente: <http://mce2.org/publications.html> y se encuentra también en el Anexo C.

4.2. Estudio sobre los Impactos de las Emisiones de SO₂ Provenientes de la Región de Tula en la Calidad del Aire de la ZMVM

4.2.1. Antecedentes

Iniciando en 1992, el contenido de azufre en los combustibles se ha reducido en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) llevando a una disminución dramática de las concentraciones promedio de cerca de 60 ppb a menos de 10 ppb actualmente (<http://www.sma.df.gob.mx/simat2/>). Recientemente la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) en la Ciudad de México muestra que las concentraciones de SO₂ se han incrementado en varias estaciones. En la ZMVM se identificaron grandes plumas de dióxido de azufre mediante la red de monitoreo de la RAMA, incluyendo varios eventos durante las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006. Este estudio busca identificar las fuentes de dichas plumas y los impactos de dos fuentes puntuales grandes, el complejo industrial de Tula y el volcán Popocatepetl, en la calidad del aire de la ZMVM y sus alrededores.

Los estudios recientes muestran que las actividades industriales en el área de Tula-Tepeji generan una carga importante de emisiones a la atmósfera que pueden impactar en la calidad del aire de la región. Los contaminantes emitidos también poseen el potencial de impactar local y regionalmente a la población expuesta y los ecosistemas a sus alrededores.

En este informe, se evaluaron las mediciones de SO₂ y datos meteorológicos tomados durante MILAGRO en marzo 2006 y un estudio de campo en octubre-diciembre 2008, junto con los

datos del monitoreo de largo plazo de la RAMA y observaciones satelitales, para identificar las fuentes de las plumas de SO₂ observadas en la ZMVM y su transporte. Las simulaciones numéricas y los análisis estadísticos se usaron para estimar la magnitud y las características de los impactos de las emisiones de SO₂ provenientes del área industrial de Tula y del volcán Popocatepetl en la calidad del aire de la ZMVM. Ambos procedimientos son complementarios y permite estudiar los impactos potenciales en la calidad del aire para episodios de corta duración (modelado) y en análisis a largo plazo (estadístico).

4.2.1.1. Emisiones y detección del SO₂

La zona de Tula-Tepeji cuenta con una población de alrededor de 100,000 habitantes y se ubica en la región del Valle del Mezquital en el estado de Hidalgo. Tula se encuentra localizada a una distancia de aproximadamente 70 km al noroeste del centro de la ZMVM – diametralmente opuesta al volcán Popocatepetl (ver Figura 20). Entre las grandes industrias que existen en la zona se incluyen la refinería Miguel Hidalgo, la Termoeléctrica Francisco Pérez Ríos y la industria cementera. Existen además otras industrias menores, pero relevantes, con actividades tales como la de alimentos y la textil. Existen en la zona también minas a cielo abierto y actividades agrícolas que pueden ser fuentes importantes de partículas. Las actividades industriales de la zona de Tula-Tepeji generan una carga importante de emisiones contaminantes a la cuenca atmósfera que pueden impactar la calidad del aire de la región. El inventario oficial del área estima un total de emisiones de SO₂ en 323 Gg/año, correspondiendo a 10 kg/s [Rivera et al., 2009]. Los transectos del Mini-DOAS del 24 de marzo y 17 de abril del 2006 estima un flujo promedio de SO₂ de 155±120 Gg/año (4.9±3.8 kg/s) para la refinería y la planta de energía juntas [Rivera et al., 2009]. Estos valores concuerdan con otros transectos similares llevados a cabo durante la Campaña MCMA-2003, la cual estimó emisiones de 145 kToneladas/año (4.6 kg/s) [de Foy et al., 2007].

El volcán Popocatepetl es un volcán de degasificación pasiva eruptiva a 5,426 msnm, el cual forma parte del borde sureste de la cuenca de la Ciudad de México y esta aproximadamente a 70 km al sureste del centro de la ZMVM. Emite SO₂ continuamente en ausencia de erupciones visibles [Delgado-Granados et al. 2001]. Durante la Campaña MILAGRO, Grutter et al. [2008] estimaron las tasas de emisión del volcán empleando un instrumento de exploración DOAS localizado en el flanco noreste del volcán. Esas tasas de emisión se compararon con las estimaciones de un instrumento COSPEC y de transectos en un DOAS aéreo a bordo de un avión ultraligero. Los valores promedio diarios se encuentran en el intervalo de 0.6 a 4.4 Gg/día, correspondiente de 7 a 50 kg/s. Esos valores son similares a las mediciones realizadas en abril de 2003 durante la Campaña MCMA-2003, donde dos transectos produjeron estimados de cerca 0.8 Gg/día (10 kg/s) [de Foy et al. 2007] y las estimaciones del COSPEC de 2 a 3 Gg/día (20 a 25 kg/s) durante el periodo pre-eruptivo antes de Agosto 1995, de 9 a 13 Gg/día (100 a 150 kg/s) durante un periodo efusivo-explosivo de marzo 1996 a enero 1998 [Delgado-Granados et al. 2001].

El inventario de emisiones oficial de 2006 estima emisiones de SO₂ de la ZMVM en alrededor de 5.7 Gg/año de fuentes puntuales y 3.2 Gg/año de fuentes de área, correspondientes a 0.18 y 0.10 kg/s respectivamente [SMA-GDF, 2008] Como estos son mucho menores a las emisiones del volcán y del complejo industrial, la pluma de las fuentes puntuales debe ser detectable sobre las mediciones de fondo rurales y urbanas.

Las plumas de SO₂ de los volcanes se han detectado por satélite empleando el Experimento de Monitoreo Global de Ozono (GOME) así como también del Escaneo de Imágenes para la

Cartografía del Espectrómetro Atmosférico de Absorción (SCIAMACHY), confirmando que las plumas de SO₂ del Popocatepetl son de las mayores en la Tierra [Khokhar et al., 2005; Loyola et al., 2008]. El Instrumento de Monitoreo de Ozono (OMI) de la misión satelital de la NASA Aura proporciona una mayor resolución espacial y espectral combinada con una cobertura diaria que provee recuperaciones de columnas de SO₂ [Krotkov et al., 2006]. Dadas las emisiones del complejo industrial de Tula y del Popocatepetl, es posible detectar esas durante las condiciones rutinarias de monitoreo.

4.2.1.2. Transporte por el viento a escala de Cuenca

La ZMVM se localiza en los subtrópico donde la forzante sinóptica es débil y a gran altitud rodeada de montañas induciendo vientos débiles y patrones de flujo complejos. Jauregui [1988] describe el flujo de drenaje en la cuenca que se desacopla de los vientos del oeste en lo alto y acentuado por la isla de calor urbana. Al tiempo que las emisiones de SO₂ eran mucho mayores en la misma ciudad, esto llevó a mayores concentraciones localizadas en el centro de la isla de calor. Williams et al. [1995] simularon la dispersión de SO₂ en la ZMVM e identificaron un mezclado complejo sugiriendo que una pluma elevada estaba entrampada en el flujo de drenaje bajo el Pico de Tres Padres y transportado al suelo de la cuenca durante la noche. Iniciando en 1992, el contenido de azufre en combustibles se ha reducido en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) llevando a una disminución dramática de las concentraciones promedio de cerca de 60 ppb a menos de 10 ppb actualmente. En términos de SO₂, esto ha cambiado la preocupación de fuentes urbanas a fuentes regionales puntuales.

Las trayectorias de partículas empleadas por Bossert [1997] para mostrar como una corriente densa sobre la meseta puede transportar contaminantes a la cuenca con un mezclado mínimo aún cuando la pluma urbana se ventila en la altura, moviéndose sobre la superficie en la dirección opuesta. Fast y Zhong [1998] describen los patrones de recirculación en la cuenca donde la pluma se transporta a lo largo de la superficie, ascendiendo por las laderas de la montaña, y regresando al área urbana donde se mezcla descendiendo a la superficie, pero usualmente se ventila eficientemente. Un modelo conceptual del transporte por el viento de la Campaña MCMA-2003 encontró un flujo de drenaje estable la mayoría de las noches, acompañado con vientos débiles y estables del norte. Estos se juntan con el flujo del canal del sureste causando una línea de convergencia y un venteo rápido de la pluma urbana [de Foy et al. 2006a]. La localización y movimiento de esas líneas de convergencia determina la localización de eventos de alta contaminación en la cuenca [Jazcilevih et al., 2005; de Foy et al., 2006b]. Esos estudios sugieren que ambas plumas de Tula en los niveles inferiores de la cuenca y del Popocatepetl sobre la misma tienen impactos significativos en la ZMVM.

4.2.1.3. Transporte de sulfuro

Los episodios de concentraciones altas de SO₂ y aerosoles con sulfato se midieron en el sur de la ZMVM en noviembre de 1997 y se atribuyeron a las emisiones del Popocatepetl basado en los estimado de las tasas de emisión y dilución por el mezclado vertical [Raga et al., 1999]. Esos hallazgos se corroboraron mediante mediciones durante el 2001 donde se identificó la gran formación de sulfato al suroeste de los sitios de medición en la cuenca en la mayoría de los días de abril a junio cuando el volcán se encontraba activo [Moya et al., 2003]. En contraste, las mediciones de aerosoles durante la Campaña IMADA se compararon con los sitios rurales y urbanos, sugiriendo que el transporte de norte a sur representa cerca de dos terceras partes del sulfato en la ZMVM [Chow et al., 2002b], y este aporte podría ser del complejo industrial de Tula.

Durante la Campaña MCMA-2003 (Molina et al., 2007), las mediciones de aerosol con alto contenido de sulfato se asociaron al transporte del norte (Salcedo et al., 2006). Los análisis de campo de las series de tiempo de las concentraciones SO_2 sugieren que el complejo industrial de Tula contribuye con los episodios de alta concentración de SO_2 durante la campaña [de Foy et al. 2007]. El modelado Euleriano progresivo de las emisiones del Popocatepetl sugiere que estas podría haber impactado en la ciudad, pero éstas no podían ser diferenciadas de las emisiones locales durante abril de 2003.

Con los vientos prevalecientes durante la estación seca del oeste, la pluma del Popocatepetl sería más probable que se transportase hacia el este de Puebla. Esto se detectó durante una campaña de campo en abril y mayo de 1999 [Jiménez et al., 2004]. Las mediciones de ozono y monóxido de carbono se utilizaron para distinguir entre la masa de aire urbano y la volcánica, observándose un incremento en los aerosoles de sulfato debido al volcán. Juárez et al. [2005] encontraron impactos en la calidad del aire de la ciudad de Puebla durante una actividad volcánica intensa entre diciembre de 2000 y enero de 2001. Se realizaron mediciones al final de febrero de 2001 en el Parque Nacional del Pico de Orizaba, a más de 200km al este, para determinar los impactos de calidad del aire de las ciudades vecinas [Márquez et al., 2005]. Pyle y Mather [2005] indicaron que además de los impactos urbanos, las mediciones indicaban influencia del Popocatepetl en ambos, SO_2 y aerosoles con sulfatos. Aunque estos estudios se centran en el transporte de largo alcance, también muestran que la pluma puede tener impactos en la superficie mediante el mezclado hacia abajo, y que por consiguiente, con vientos en altura hacia el oeste, el Popocatepetl pondría influenciar la calidad del aire de la ZMVM significativamente. Por otra parte, la gran variabilidad de las emisiones abre la posibilidad de grandes impactos en la ZMVM durante episodios con emisiones particularmente grandes.

4.2.2. Metodologías

En este estudio, evaluamos las mediciones de SO_2 y datos meteorológicos tomados durante MILAGRO en marzo de 2006 y un estudio de campo de octubre a diciembre de 2008, junto con los datos del monitoreo de largo plazo de la RAMA y observaciones satelitales, para identificar las fuentes de las plumas de SO_2 observadas en la ZMVM y su transporte. Las simulaciones numéricas y los análisis estadísticos se usaron para estimar la magnitud y las características de los impactos de las emisiones de SO_2 provenientes del área industrial de Tula y del volcán Popocatepetl en la calidad del aire de la ZMVM.

Los estudios previos que incluyen el análisis de los datos obtenidos durante las campañas MCMA-2003 y MILAGRO/MCMA-2006 y de las redes de monitoreo existentes muestran que las emisiones industriales en la región de Tula pueden llegar a impactar los niveles de calidad del aire de la ZMVM. Dichos impactos pueden ser significativos en parte porque las tasas de emisión de algunas de las fuentes emisoras más importantes de la región pueden llegar a ser altas. Sin embargo, la cuantificación precisa de la magnitud y de la extensión espacial de los impactos dependen fuertemente de los patrones de transporte y condiciones meteorológicas (e.g., los campos de viento y su interacción con la topografía, deposición húmeda, mezclado vertical, etc.) antes, durante y después de la ocurrencia de los eventos de emisión.

Cuando la magnitud y el perfil temporal de emisión de las fuentes estudiadas son conocidas con la precisión suficiente, el uso de modelos validados de calidad del aire puede ser útil para ayudar a cuantificar los impactos regionales de las fuentes puntuales industriales grandes y/o

geológicas. Sin embargo, los impactos cuantificados por modelación estarán siempre acotados a la capacidad del modelo para simular los parámetros meteorológicos claves (e.g., procesos de advección y de mezclado vertical) cuyas incertidumbres pueden llegar a ser considerables en determinadas escalas espaciales. Además, la cuantificación de los impactos regionales basada en modelación está generalmente restringida a los periodos de simulación relativamente cortos los cuales, por definición forman a su vez parte de las condiciones de transporte y mezclado específicas. Otra dificultad consiste en poder simular adecuadamente las variaciones reales de las condiciones industriales de operación diarias que inducen variabilidad en la intensidad de las emisiones. Sin embargo, aunque todas estas circunstancias pueden dificultar el uso de modelos para la predicción de los impactos regionales a largo plazo, la información obtenida por las modelaciones validadas puede llegar a ser muy útil para entender aspectos importantes de los impactos potenciales de las fuentes de emisión estudiadas.

Además de la utilización de modelos de calidad del aire, una forma adicional y complementaria para estudiar los impactos provenientes de las fuentes puntuales grandes de emisión en los niveles de calidad del aire a escalas regionales, es el uso de técnicas estadísticas de las series de tiempo de datos de contaminantes específicos medidos por periodos largos. Con el uso de los filtros apropiados en las series de datos de largo plazo es posible determinar si en la base de datos existe, o no, una huella significativa de la fuente de emisión estudiada. Tales filtros pueden ser determinados por parámetros físicos (e.g., análisis de campos de vientos y de la co-variabilidad con otros compuestos emitidos) y/o puramente estadísticos con técnicas denominadas de *análisis de límites*. Si los filtros son aplicados adecuadamente y si la señal es significativa estadísticamente, en principio es posible cuantificar los impactos históricos a corto y largo plazo de la fuente emisora. Dado que la red de monitoreo de la RAMA mantiene en operaciones un número importante de estaciones de monitoreo dentro de la cuenca de la ZMVM por un periodo mayor a dos décadas, es posible utilizar estas técnicas para la estimación de los impactos regionales.

En este estudio analizamos los impactos producidos por las emisiones de SO₂ originados en la región de Tula utilizando para ello tanto las actividades de modelación como las técnicas estadísticas de largo plazo de las bases de datos de la red de monitoreo de la Ciudad de México (RAMA). Como se describirá en detalle más adelante en este reporte, una parte esencial y muy importante para cuantificar los impactos de las emisiones industriales de SO₂ provenientes de la región de Tula es el de discernir la contribución potencial de las emisiones de SO₂ provenientes del volcán Popocatepetl en la Ciudad de México. Para ello, en este reporte hemos incluido también un análisis preliminar del comportamiento de la actividad volcánica del Popocatepetl utilizando los datos provenientes del proyecto NOVAC y su correlación con los niveles de SO₂ registrados por la RAMA.

Los resultados de este estudio están presentados en cinco secciones. En la primera sección presentamos una síntesis de los estudios meteorológicos y de emisiones que ya han sido realizados en la región de Tula y que son pertinentes para entender la posible magnitud de los impactos en la calidad del aire de la región. Nuestros resultados de la aplicación de las técnicas de modelación y estadísticas para estimar las posibles contribuciones de las emisiones de la región de Tula a la calidad del aire regional, se presentan en la segunda y tercera secciones, respectivamente. En la cuarta sección presentamos los análisis que hemos realizado para estimar la posible influencia de las emisiones volcánicas del Popocatepetl en la calidad del aire de la ZMVM. Finalmente, en la última sección presentamos una síntesis de los resultados obtenidos y las conclusiones de este reporte. Descripciones más detalladas de las metodologías y análisis se proporcionan en el apéndice B del presente reporte.

4.2.3. Síntesis de los estudios pertinentes a la región de Tula y sus posibles impactos en la ZMVM

4.2.3.1. Estudios meteorológicos de la Región Tula-Tepeji

Para entender los impactos de las fuentes de emisión en la región Tula-Tepeji es imprescindible conocer las características de las condiciones meteorológicas predominantes. La recopilación de información meteorológica para la zona es por tanto crítica. El gobierno del estado de Hidalgo mantiene una red de seis estaciones de monitoreo de partículas suspendidas totales y recientemente ha instalado dos estaciones de monitoreo continuo en la ciudad de Tula con medición de variables meteorológicas. Durante el periodo del 26 de marzo al 18 de abril de 2006, el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) realizó además un estudio intensivo en la región para determinar los niveles de concentración, así como de los patrones de viento predominantes y la distribución temporal y espacial de varios contaminantes atmosféricos [IMP, 2006].

Como resultado del estudio del IMP en el 2006, se recomendó la instalación de una red de monitoreo en diversos sitios ubicados en las direcciones de transporte observadas con mayor frecuencia de SO₂ y a una distancia mayor a 10 km de la zona industrial de Tula. Existe todavía, sin embargo, el interés en determinar si es necesario la reubicación de dichas estaciones con la finalidad de mejorar la representatividad espacial de los niveles regionales de contaminantes atmosféricos [IMP, 2008]. Debido al potencial de los impactos ambientales por las actividades de emisión en la zona, es importante mantener y aún aumentar la capacidad de monitoreo de la región, tanto en el número de estaciones, de especies, de compuestos monitoreados así como en los parámetros meteorológicos medidos.

La modelación de la meteorología en la zona de estudio [de Foy et al., 2007] y las observaciones realizadas por el IMP, utilizando 4 radiosondeos diarios durante el periodo de estudio en el 2006 [IMP, 2006] indica que los vientos en la ZMVM y en la región de Tula tienen un fuerte patrón diurno que esta super-impuesto en la variación de escala sinóptica. Bajo condiciones típicas, existen vientos débiles hacia el Valle de México desde el norte durante la noche y en las primeras horas de la mañana. En ese momento, la capa limite de mezclado es sumamente estable, lo cual conlleva al transporte de la pluma con poco mezclado vertical hacia la ZMVM.

Durante el día, la capa limite de mezclado aumenta rápidamente debido a la intensa radiación solar, lo cual conlleva a mayor dilución en la vertical. Los campos de viento se encuentran aun todavía hacia el sur y hacia el este durante la temporada seca del año. Por la tarde ocurre un cambio en la dirección del viento en la ZMVM con un canal de flujo desde el sur creando con ello una zona de convergencia que se desplaza hacia el norte a través de la ciudad. Este cambio en la dirección del viento transporta la pluma urbana hacia el noreste. En Tula, la pluma también es transportada hacia el este por la tarde antes del regreso de los vientos débiles de la cuenca por la noche.

4.2.3.2. Estudios de emisiones en la Región Tula-Tepeji

Las emisiones de SO₂, CO y de NO_x provenientes de algunas de las fuentes industriales más importantes en la región de Tula han sido estudiadas empleando varios métodos. Además, durante la Campaña MILAGRO se realizaron varias mediciones de contaminantes

atmosféricos en la región Tula-Tepeji que han permitido aumentar el conocimiento de los impactos de las fuentes de emisión en esta región. En los siguientes párrafos se describen los resultados principales tanto de los estudios de emisión así como de concentraciones ambientales realizados en la zona.

Las columnas totales de SO₂ y NO₂ fueron medidas durante varios transectos realizados en el complejo industrial de Tula durante la Campaña MILAGRO utilizando instrumentos mini-DOAS (Rivera et al., 2009). Los perfiles verticales de la dirección y la velocidad del viento fueron obtenidos con globos piloto y radiosondeos. Esta información meteorológica fue utilizada para calcular los flujos de SO₂ y NO₂ en la pluma de emisión. Los resultados indicaron flujos anuales promedios de emisiones de SO₂ y NO₂ de 140±38 y 9±3 Gg, respectivamente, coincidiendo con estimaciones realizadas con trayectorias de las plumas de emisión [de Foy et al., 2007; Rivera et al., 2009]. La desviación estándar de estas estimaciones se debe tanto a la variación de las condiciones de operación de las fuentes emisoras así como a la incertidumbre asociada en la estimación de los campos de viento.

La UNAM realizó también un estudio de las emisiones de la zona industrial de Tula utilizando la misma técnica de mini-DOAS, además del monitoreo de calidad del aire en varios sitios (CCA/UNAM, 2008). En este estudio, se encontró que las concentraciones ambientales medidas para SO₂, NO_x, O₃ y CO no rebasaron las normas ambientales durante los 216 días de medición continua en el área y que las emisiones promedio anuales estimadas con la utilización del mini-DOAS fueron menores a las reportadas por las Cédulas de Operación Anual (COAs) y en el Sistema Nacional de Emisiones (SINE) [SEMARNAT-INE, 2006]. Las emisiones estimadas de SO₂ del complejo industrial de Tula fueron de 190±15 Gg/año en tanto que las emisiones reportadas en las COAs de la refinera y la termoeléctrica sumaron un total de 219.2 Gg/año [CCA/UNAM, 2008]. En esta campaña se empleó el modelo Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM) para estudiar la dispersión de las emisiones de Tula, se observó que dependiendo de la altura de la emisión la trayectoria de la pluma puede ser diferente, teniendo que en algunas ocasiones a niveles cercanos a la superficie el viento viaja hacia el sur y a niveles superiores hacia el norte.

Parte de las diferencias encontradas en las estimaciones reportadas en los estudios de emisión de contaminantes mencionados anteriormente se debe a las incertidumbres asociadas con las técnicas de estimación. Por ejemplo, la estimación de flujos de emisión se realiza a partir de observaciones meteorológicas puntuales o en línea que se asumen relacionadas al flujo de emisión. Otro factor que podría explicar las diferencias encontradas en los estudios de flujos de emisión es variabilidad de corto plazo intrínseca de las fuentes de emisión que responde a las variaciones de las condiciones de operación de las fuentes emisoras.

La presencia de variaciones de corto plazo en las emisiones de SO₂ puede dificultar la extrapolación lineal de los flujos medidos a periodos largos (e.g., anuales). Además, es muy importante hacer notar que los estudios de medición de flujos de SO₂ anteriormente descritos utilizan una técnica de mini-DOAS pasivos, lo cual implica que no incluyen la estimación de los flujos de emisión nocturnos. Debido a que los flujos industriales de emisión nocturnos pueden ser significativamente diferentes a los flujos de emisión diurnos, las incertidumbres asociadas en la extrapolación lineal de estimaciones diurnas pueden ser importantes. En su conjunto, las incertidumbres asociadas a la extrapolación a periodos más largos y la falta información de flujos de emisión nocturnos sugieren que hay que tomar con cautela la comparación de los flujos medidos con las estimaciones de los inventarios de emisiones.

Además de las variabilidades de corto plazo, existen evidencias de variabilidad en largo plazo que sugieren que las emisiones de SO₂ de la zona industrial de Tula han decrecido paulatinamente en los últimos años. El Inventario Nacional de Emisiones con año base de 1999 reporta emisiones anuales de alrededor de 357 ktons de las fuentes industriales de la región [SEMARNAT-INE, 2006]. Este valor se encuentra bastante más alto que cualquiera de las estimaciones más recientes. A su vez, PEMEX ha reportado una reducción de 6.3% anuales en el periodo 2000-2006 utilizando estimaciones propias [PEMEX, 2006].

Se utilizaron diversas plataformas de medición de concentraciones ambientales durante MILAGRO en la zona de Tula-Tepeji. Las mediciones realizadas con la aeronave G-1 mostraron que las concentraciones de SO₂ en la región estuvieron dominadas por plumas sobre la región de Tula [Nunnermacker et al., 2008]. En este estudio, cuando los valores pico mayores a 100 ppb son removidos de las mediciones por aeronave, se observaron entonces los mayores valores de SO₂ sobre la región de la ZMVM. Sobre la región de Tula se observaron también altas concentraciones de NO_y y disminución ("dips") en las concentraciones de peróxidos y ozono, lo cual es consistente con procesos de titulación ("tritiation"). Las mediciones con la aeronave C-130 utilizando un Espectrómetro de Masas de Aerosoles mostraron también el carácter regional de las concentraciones de sulfatos influidas por la presencia del volcán y las fuentes industriales en Hidalgo y Veracruz [DeCarlo et al., 2008]. Las muestras obtenidas con esta aeronave sobre la región de Tula y sobre el volcán mostraron que las plumas de sulfatos eran altamente ácidas.

Durante la Campaña MILAGRO se realizaron también mediciones de PM₁₀ y PM_{2.5} con equipos miniVol en las subestaciones de Jasso y PXT, localizadas a 6 y 25 km, respectivamente, al suroeste de la refinería en Tula [Querol et al., 2008]. Las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} promedio diarias en estos sitios fueron de 75 y 31 µgm⁻³ en Jasso y de 37 y 25 µgm⁻³ en PXT, respectivamente. Sin embargo, la razón promedio de EC/OC (carbón elemental y carbón orgánico) en estos sitios fue de 0.4 en ambas fracciones, lo cual es consistente con valores reportados en mediciones realizadas en Salamanca [Vega et al., 2007] que también está impactada por una refinería y una termoeléctrica. El análisis con técnicas de factores ("Factor Analysis") y la presencia de Ni y V (elementos relacionados con la quema de combustibles pesados) en mediciones en T0 y T1 sugiere que es posible que se tengan impactos de emisiones de Tula en la ZMVM [Querol et al., 2008]. La presencia de estos dos elementos en la Campaña MCMA-2003 en mediciones en CENICA en muestras obtenidas con técnicas de PIXE y su concurrencia con plumas de SO₂ simuladas con modelos de trayectoria mostraron también evidencia de los impactos de la región de Tula en la ZMVM [Johnson et al., 2006].

Se realizaron también mediciones durante MILAGRO con biomonitores pasivos en la región del Valle del Mezquital (del cual la región Tula-Tepeji forma parte) de metales y HAPs [Zambrano-García et al., 2009]. Se encontró que las concentraciones de metales de origen antropogénico Ni, Pb y V, tuvieron concentraciones más altas que las reportadas en otras partes del mundo obtenidas también con la utilización de biomonitores. Se encontró además que la variabilidad espacial observada en las concentraciones de metales estaban relacionadas con la localización de las actividades agrícolas e industriales de la región, así como de resuspensión de polvo.

Debido a su ubicación, el volcán Popocatepetl puede contribuir potencialmente también a los niveles regionales de SO₂ y a la formación de aerosoles. Las emisiones de SO₂ del volcán fueron medidas durante MILAGRO utilizando DOAS estacionarios de barrido [Grutter et al., 2008]. Se estimó una tasa de emisión promedio de 2.45±1.39 Gg/día durante el mes de marzo en el 2006. Las observaciones indicaron sin embargo una variabilidad importante: los

promedios máximos y mínimos diarios fueron 5.97 y 0.56 Gg/día, respectivamente. Debido a la gran altitud de emisión del volcán, una gran variabilidad en la tasa de emisión sugiere que los impactos del Popocatepetl en los niveles de SO₂ en la región, pueden ser potencialmente muy altos pero que son esencialmente impredecibles: la magnitud del impacto depende en gran medida de la tasa de emisión pero también de la presencia, o no, de condiciones regionales de mezclado verticales lo suficientemente vigorosas como para que exista el descenso de la pluma. En la sección correspondiente a los análisis estadísticos, en este reporte presentamos los resultados preliminares entre las correlaciones de los flujos de emisión de SO₂ estimados por el proyecto NOVAC y las concentraciones de SO₂ observadas por la red de monitoreo atmosférico de la Ciudad de México.

4.2.4. Impactos de las emisiones provenientes de la Región de Tula en la ZMVM utilizando técnicas de modelación

4.2.4.1 Resultados de modelación durante la Campaña MILAGRO/MCMA-2006 (Marzo, 2006)

El SO₂ sirve como un excelente compuesto trazador de las emisiones del complejo de Tula y del volcán Popocatepetl debido a que es principalmente emitido por estas dos fuentes puntuales. En comparación, las otras fuentes puntuales y las de área son de menor magnitud. Como se ha descrito anteriormente, se han realizado estudios para caracterizar la intensidad de emisión de ambas fuentes a través de transectos de las plumas utilizando mini-DOAS. Además, las concentraciones en superficie de SO₂ en la ZMVM fueron analizadas para el periodo de la Campaña MILAGRO utilizando campos de viento medidos y simulaciones de transporte de contaminantes. En ese periodo numerosos picos de concentración de SO₂ medidos en la ZMVM excedieron por mucho los niveles de fondo que usualmente se presentan. Para determinar las fuentes potenciales de esos picos, analizamos tanto los vientos superficiales a lo largo de la cuenca como los perfiles verticales de viento obtenidos con los Radares perfiladores de viento en los sitios T0, T1, y T2, así como los radiosondeos realizados por el Servicio Meteorológico Nacional en Tacubaya. La Figura 20 muestra la localización de los sitios de monitoreo utilizados en este estudio.

Los análisis incluyeron también la utilización de los sensores remotos de SO₂ provenientes del sistema satelital Ozone Monitoring Instrument (OMI) que forma parte del sistema Aura de la NASA. Las columnas de SO₂ fueron claramente visibles desde el espacio para ambas fuentes y mostraron la dirección de transporte dominante para ambas plumas. Debido a que el límite de detección del instrumento es cerca de 1 unidad Dobson, la pluma de Tula sólo puede ser observada inmediatamente alrededor de las plantas de emisión, mientras que la pluma del volcán puede ser observada en distancias mayores. Más aun, el proceso de detección de las plumas es sensible a la resolución del instrumento: la detección es buena cuando las fuentes se encuentran en medio del campo horizontal de barrido, pero no es así cuando se encuentran en el borde. Esto deberá tomarse en cuenta para el análisis de periodos más largos de tiempo.

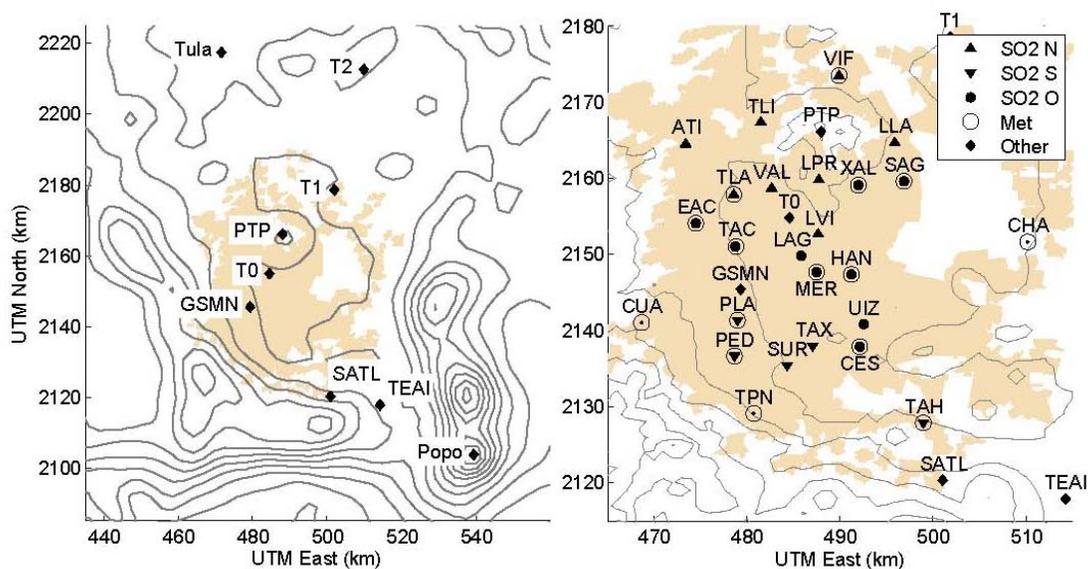


Figura 20. Mapa de la Cuenca de la Ciudad de México y la ZMVM mostrando los sitios de monitoreo utilizados en este estudio. Los sitios RAMA con información de SO₂ y meteorológica se muestran en la derecha (N=Norte, S=Sur, O=Otros). La ZMVM se muestra en beige, los contornos de terreno se muestran cada 250m.

El modelo de CAMx [Environ, 2008] fue utilizado para detectar las plumas provenientes de la ZMVM, del complejo de Tula y del volcán. Las concentraciones superficiales simuladas se compararon con las observaciones y los resultados de modelación, fueron utilizados para cuantificar los impactos de las fuentes. Los análisis detallados de varios episodios de transporte son presentados en el Apéndice B. En general, se identificaron varios casos durante el mes de marzo en el 2006 con claros impactos en la ZMVM provenientes de Tula. Estos fueron usualmente durante la mañana temprano debido a los vientos ligeros y estables desde el norte. En un caso (marzo, 2) se observó claramente como se extendió la pluma desde el Norte hacia el Sur a través de la ZMVM. Algunos de estos casos fueron más directos debido a que los vientos fueron estables en ese tiempo y en esos casos hubo concordancia con los resultados de modelación.

En algunos casos, por ejemplo en marzo 12 y 13, el SO₂ registrado en los sitios receptores tuvo un origen volcánico. Estos impactos fueron menores en magnitud y se limitaron a la parte sur de la cuenca. Para que las emisiones del volcán impacten las concentraciones superficiales, se necesita que la pluma se encuentre dentro de un flujo descendente estable. Esto fue observado por los valores del OMI que mostraron la segregación de la pluma en dos partes: una siguiendo el flujo troposférico libre y la otra hacia el flujo de la cuenca. En otras ocasiones cuando la dirección del viento era favorable para impactos volcánicos en la ZMVM, y las observaciones satelitales mostraron el movimiento de la pluma hacia la cuenca, no hubo impactos debido a un mezclado descendente insuficiente de la pluma.

Marzo 17 y 18 fue un episodio interesante porque experimentó el pico mayor, proveniente de Tula seguido por el mayor impacto volcánico en la cuenca en ese periodo. Los análisis detallados de este evento muestran los dos tipos de impactos por estas fuentes. Los impactos de Tula ocurrieron principalmente en la noche con vientos ligeros y estables, llevando a altas

concentraciones observadas por un número limitado de estaciones durante periodos cortos de tiempo. El volcán impactó la cuenca sólo hasta que el mezclado descendente fue lo suficientemente grande como para mezclar hacia abajo la pluma. Las concentraciones originadas por este impacto fueron más bajas, y fueron registradas por la mayoría de las estaciones por varias horas.

Para la cuantificación de las contribuciones individuales de cada fuente de emisión para los impactos de SO₂, se corrió el modelo por fuente individual, desactivando o dejando fuera las otras fuentes de emisiones de SO₂, (es decir: volcán, Tula complejo industrial, urbana o las emisiones de SO₂ ZMVM), corriendo uno a la vez. Las concentraciones simuladas en los sitios receptores de la RAMA, cuando sólo se consideró una fuente de emisión por separado, se compararon con las concentraciones obtenidas durante la simulación del caso base en la que todas las fuentes de emisión se consideraron. Se encontró que durante el período de marzo de 2006, alrededor de la mitad de los impactos por concentraciones de SO₂ en la ZMVM se debieron a las emisiones originadas en el complejo de Tula y menos del 10% provienen del volcán, y el resto debido a fuentes locales. En la siguiente sección, estos resultados se comparan con simulaciones similares, llevadas a cabo durante el período comprendido entre el 20 de octubre al 6 de diciembre de 2008.

4.2.4.2. Resultados de la modelación durante la Campaña de Monitoreo de Tula (20 de Octubre – 6 de Diciembre de 2008)

Con el modelo Weather Research and Forecast (WRF) fue simulada la meteorología durante el periodo total del estudio en 10 sub-periodos. El Global Forecast System (GFS) se utilizó con una resolución de 6 horas en tiempo y 1 grado de resolución espacial para las condiciones iniciales y de frontera. Las simulaciones consistieron en 1.75 días de ajuste inicial seguidas por 5 días de tiempo útil de acuerdo a los procedimientos descritos en de Foy et al. [2009a]. El modelo fue evaluado extensivamente utilizando mediciones en superficie, perfiles de radiosondeo y de radares, análisis de clusters y de trayectoria. Se encontró que las simulaciones eran de suficiente calidad para analizar el transporte de la contaminación en la cuenca del Valle de México.

El modelo Euleriano CAMx fue utilizado para simular el transporte de SO₂ en la cuenca desde la zona urbana y las fuentes puntuales del Popocatepetl y del complejo industrial de Tula. Fueron obtenidas observaciones de SO₂ con el satélite OMI para la cuenca y fueron utilizadas para la evaluación cualitativa del transporte simulado de la pluma. Los datos utilizados fueron las columnas verticales corregidas de SO₂ para la capa planetaria provista por la NASA Langley Research Center. Los datos obtenidos fueron interpolados a una malla de 9 por 9 kilómetros y sumados de manera de obtener el promedio del transporte de la pluma.

4.2.4.2.1. Impactos locales

Se obtuvieron datos del estudio de campo en Tula en cuatro sitios, localizados entre los 20 y 40 km de Tula, al sur y sureste: Las Antenas (AN), Parque Industrial (PI), Melchor Ocampo (MO) y Zumpango (ZP), ver DGCENICA [2009] para obtener más información. La Figura 21 muestra la localización de las estaciones junto con la altura del modelo del terreno. La estación de monitoreo Tlaxcoapan se encuentra a 6 km de la fuente, lo que corresponde a 2 recuadros del modelo. Las comparaciones del modelo en este sitio no serán mostradas, ya que se necesitaría una resolución del modelo mucho mayor para proporcionar una comparación significativa.

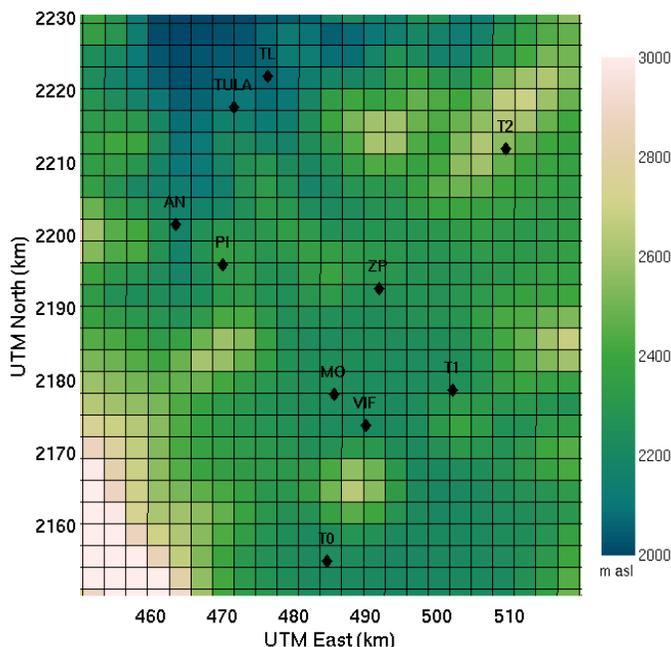


Figura 21. Localización de estaciones entre Tula y T0 con las celdas y elevación del terreno del modelo.

Comparaciones de SO₂ medidas y modeladas cada hora se presentan para los cuatro sitios en las Figura 22. Tanto AN como PI detectan plumas con niveles de SO₂ durante periodos cortos de tiempo. Las simulaciones del CAMx representan estas plumas, aunque tienden a ser más amplias y con concentraciones máximas más bajas. Las plumas simuladas son debido a las fuentes del complejo industrial de Tula sin contribución alguna o insignificante de la ZMVM y del volcán. Las plumas más amplias sugieren que hay demasiada dispersión en el modelo, especialmente porque este fenómeno se presenta por las noches. Las dos estaciones están separadas solamente por 3 recuadros del modelo, sin embargo existen diferencias significativas entre los impactos medidos y simulados. Esto sugiere la importancia de flujos sobre el valle y hacia Las Antenas. El sitio Parque Industrial se encuentra a una altitud ligeramente mayor y en la ladera de la montaña. Esto no previene impactos, pero altera las condiciones necesarias para que los impactos ocurran. Melchor Ocampo está más alejado de Tula (42 km) de lo que se encuentran AN y PI, y más cerca de la ZMVM, estando en un intervalo de 10 km de la estación Villa de las Flores, la cual forma parte de la RAMA. En consecuencia tiene menos influencia de la pluma y presenta niveles más bajos de SO₂. Las mediciones realizadas en MO concuerdan con aquellas realizadas en VIF, aunque existen algunas diferencias que sugieren que la pluma mantiene algunas de sus características de alta resolución a esta distancia. El CAMx simula impactos de la pluma proveniente del complejo industrial de Tula aunque estos tienden a presentar concentraciones pico más bajas y durar por más tiempo. Esto refuerza la sugerencia de que el modelo tiene demasiada dispersión en la capa planetaria. En cuanto a las fuentes, mientras que existen algunos impactos de la ZMVM durante periodos de bajos niveles de SO₂, así como eventos de menor importancia de transporte volcánico, la mayoría del SO₂ es simulado como proveniente de la región de Tula.

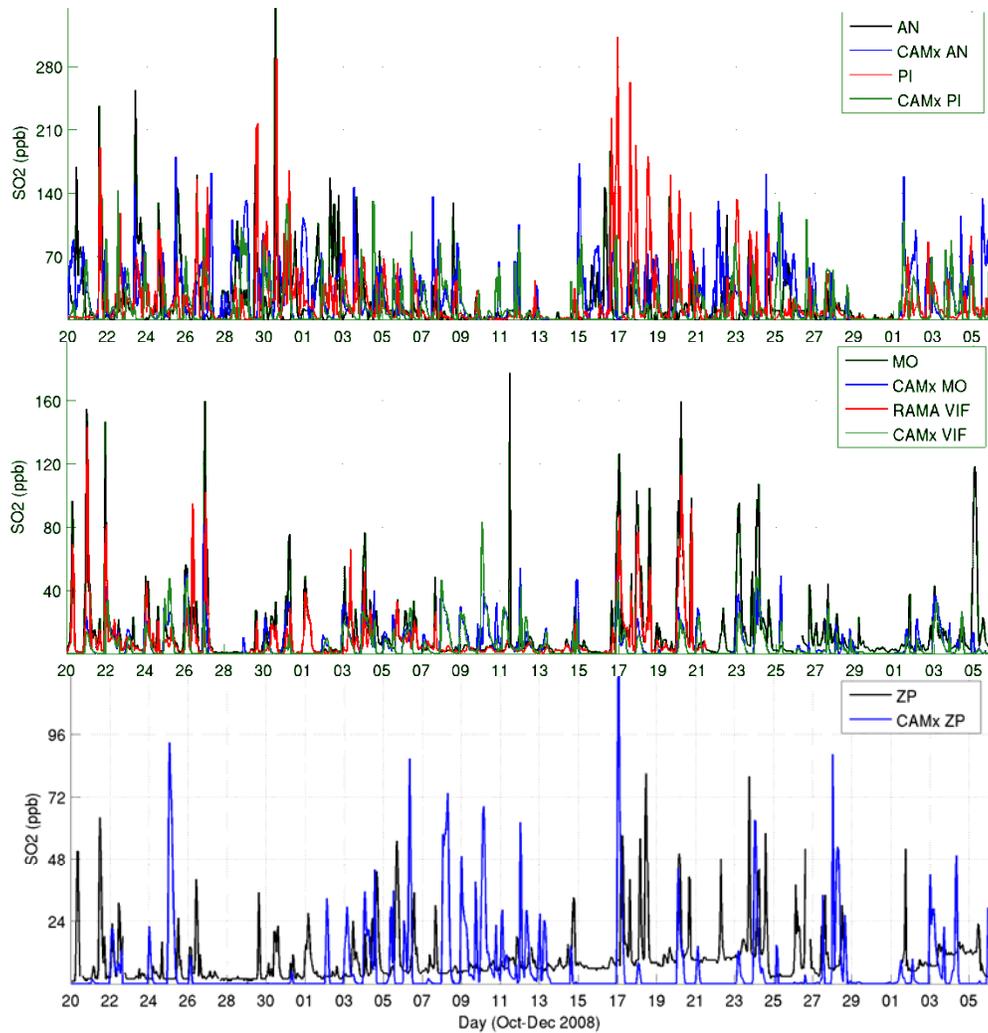


Figura 22. Niveles de SO₂ medidos y simulados de 1-hr en Las Antenas y Parque Industrial (panel superior), Melchor Ocampo y Villa de las Flores (panel en medio) y en Zumpango (panel inferior).

En Zumpango, los impactos son mucho más bajos y menos frecuentes. Las simulaciones son estadísticamente representativas de las mediciones en cuanto a niveles pico y frecuencia de eventos, aunque los picos simulados tienden a presentar concentraciones más altas y parecen durar un poco más de tiempo. La Figura 21 sugiere que pequeños cambios en el terreno podrían ocasionar falsos positivos y negativos debido a su influencia en la dirección de la pluma.

4.2.4.2.2. Impactos de la ZMVM

Los datos de la red de monitoreo de la RAMA se utilizaron para realizar mediciones de la concentración de SO₂ y para observaciones de vectores de viento en superficie. Los datos de SO₂ se sometieron a un análisis adicional de aseguramiento de calidad para corregir sesgos de menor importancia en bajas concentraciones. Además, se recuperaron los perfiles de radiosondeos de las 6 am y 6 pm del Servicio Meteorológico Nacional de México. El análisis de este informe se basa primero en el análisis de mediciones, y utiliza las simulaciones con el fin de interpretar los resultados provenientes del análisis de los datos.

La Figura 23 muestra las series de tiempo de las concentraciones máximas de SO₂ en la ZMVM para las estaciones en el norte y en el sur del área urbana (ver de Foy et al., 2009b para las definiciones de dominio). Se observa que los niveles de SO₂ son generalmente muy bajos (< 10 ppb) pero que hay picos frecuentes arriba de 100 ppb. La mayor parte del tiempo las concentraciones en el norte son mayores que en el sur de la ciudad. La Figura 23 compara

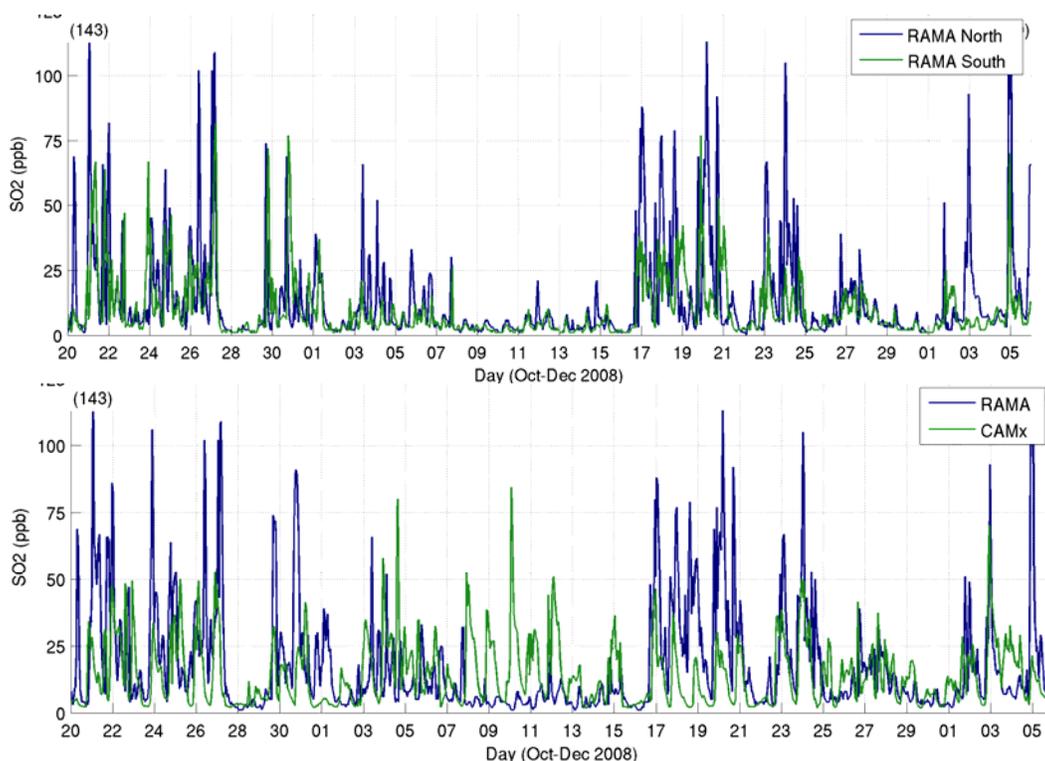


Figura 23. Concentraciones máximas de SO₂ para estaciones en el Norte y el Sur de la ZMVM (panel superior) y para todas las estaciones de la RAMA (panel inferior). Los valores máximos están indicados en paréntesis.

también las concentraciones máximas medidas y simuladas de SO₂ en la RAMA durante el periodo de estudio. Existen discrepancias muy grandes entre el modelo y las observaciones, pero el comportamiento cualitativo es similar: niveles bajos de fondo con picos frecuentes. El modelo captura un poco de la variabilidad sinóptica (3-5 días), aunque por periodos la sobrepredice (8-13 noviembre) y la subpredice (17-21 noviembre).

Se realizaron simulaciones individuales de los diferentes grupos de fuentes para identificar el origen de los impactos durante el periodo de estudio. Esto se muestra en la Figura 24 junto con series de tiempo debido a las fuentes urbanas, al volcán y al complejo industrial de Tula. Se puede observar que el modelo sugiere que el perfil diurno ordinario varía desde casi cero hasta 25 ppb y es debido a fuentes locales. Sin embargo, los picos son atribuidos por el modelo al complejo de Tula, con muy pocos picos debidos al volcán.

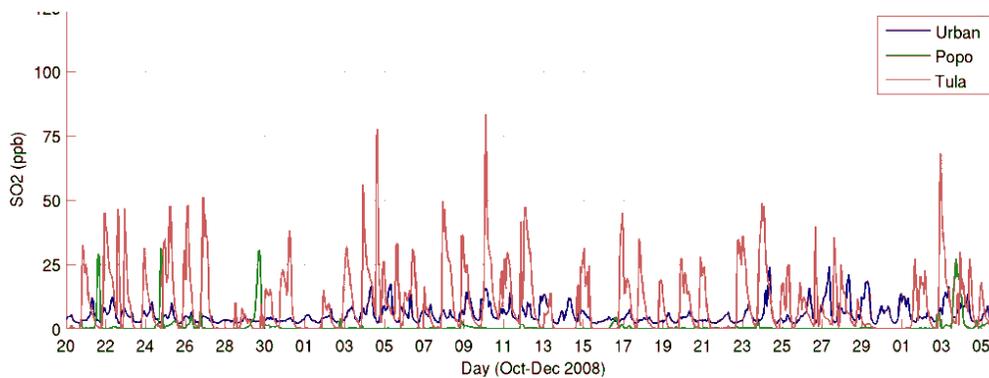


Figura 24. Máximas concentraciones de SO₂ de 1-hr simuladas en todas las estaciones de la RAMA para varias fuentes: puntuales y de área urbana, del volcán y del complejo industrial de Tula.

Tanto los datos de superficie como los datos satelitales de percepción remota sugieren que Tula es una fuente más significativa de impactos de SO₂ en la ZMVM que el volcán Popocatepetl. Aún en casos cuando la pluma del volcán fue transportada sobre la cuenca, la estratificación vertical previno impactos en superficie. Además el modelo soportó este punto de vista y con frecuencia estuvo lo suficientemente de acuerdo con los datos como para soportar las conclusiones presentadas.

Similarmente García y Resendiz [2009] del grupo de modelación de la UNAM realizaron un estudio y análisis de las fuentes de emisiones extraordinarias de SO₂ en la ZMVM. El estudio se basa en los eventos de emisiones extraordinarias reportados por la RAMA, identificadas en el período 2007 al 2009 y su análisis empleando el modelo acoplado de meteorología y química utilizado para el pronóstico de la calidad del aire, del cual se obtienen las trayectorias y las concentraciones de SO₂ en la ZMVM para las fechas cuando ocurren dichos eventos. El análisis de trayectorias muestra que el 15% de las trayectorias son probablemente provenientes de las emisiones del volcán Popocatepetl, el 58% de las provienen de la zona industrial de Tula y 27% de las trayectorias totales no corresponden al volcán o a la zona industrial de Tula. Lo anterior sugiere que pueden existir otras fuentes importantes adicionales. El análisis de datos por parte del CCA-UNAM de la Campaña MILAGRO en 2006 para el sitio de Tenango, sugiere que fuentes importantes que también pueden inducir mediciones altas de SO₂ en las estaciones de la RAMA pueden estar localizadas hacia región Noreste (Figura 25).

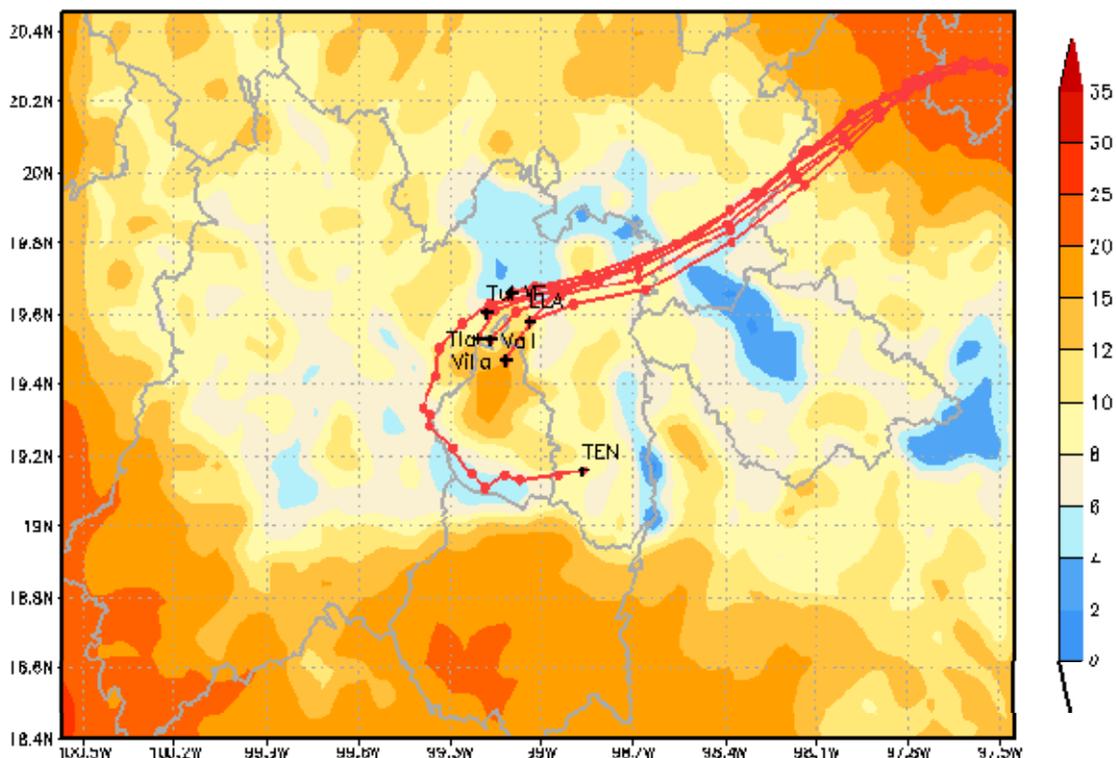


Figura 25. Trayectorias hacia atrás para el 17 de marzo de 2006 de un evento donde se determinaron altos niveles de SO₂ en el sitio de Tenango (TEN) realizadas por el grupo de modelación de la UNAM. Se observa que las trayectorias no vienen del volcán o de Tula si no de alguna fuente en la región Noreste. La barra indica temperatura en °C.

4.2.5. Impactos de las emisiones provenientes de la región de Tula en la ZMVM utilizando técnicas estadísticas

El objetivo de este estudio es utilizar técnicas estadísticas para cuantificar la frecuencia de largo plazo de la ocurrencia de concentraciones extremas de SO₂ en la Ciudad de México registradas por las estaciones de la RAMA y determinar el probable origen de dichos eventos extremos. En particular, se desea estimar la porción de esos extremos que pueden originarse por emisiones provenientes de Tula contra emisiones del volcán Popocatépetl, o bien de emisiones locales de la Ciudad de México.

En el análisis se ha evitado agrupar espacial o temporalmente la información de las estaciones de monitoreo. En su lugar, todos los procedimientos y técnicas estadísticas llevadas a cabo han sido realizados para cada una de las estaciones de monitoreo la RAMA que cuentan con información validada de SO₂. Los análisis realizados parten de los datos horarios. Esto nos ha permitido generar resultados del comportamiento estadístico espacial y temporal de cada una de las estaciones.

En síntesis, los pasos realizados para cuantificar la frecuencia de largo plazo de la ocurrencia de concentraciones extremas de SO₂ son:

- 1) Llevar a cabo procedimientos generales para determinar la calidad de los datos,
- 2) Determinar la estacionalidad y ciclos intra-anales adecuados para el análisis,

- 3) *Determinar las correlaciones espaciales de varianza, desviación estándar, valores atípicos (“skewness”), y curtosis de las concentraciones de SO₂ medidas por las estaciones de la red de monitoreo,*
- 4) *La aplicación de técnicas de teoría de límites máximos.*

En las siguientes secciones se describen los resultados y las implicaciones de la aplicación de cada una de estas actividades.

4.2.5.1. Determinación de la calidad de los datos

Se realizó la identificación y cuantificación de los periodos de tiempos sin datos, así como la determinación de los periodos y las estaciones con disponibilidad de datos. En este punto no se clasificaron los datos como “outliers” superiores porque el propósito del análisis es determinar la frecuencia de concentraciones extremas. Los datos en base horaria provenientes de la RAMA fueron obtenidos directamente del sitio de la Secretaría del Medio ambiente del Distrito Federal (www.sma.df.gob.mx/simat/). Sin embargo, un análisis posterior de las bases de datos de SO₂ realizado por el personal de la RAMA indicó la necesidad de corregir la línea base de algunas de las estaciones de monitoreo (A. Retama, comunicación personal). Las bases de datos horarias corregidas proporcionadas por la RAMA fueron utilizadas en este estudio.

4.2.5.2. Estacionalidad y periodicidad de las series de tiempo de SO₂

La determinación de los parámetros de estacionalidad y periodicidad nos ha permitido definir los periodos adecuados para realizar los análisis de frecuencias de manera que los resultados no estén influidos por tendencias de largo plazo de los datos. Esto es importante porque para la cuantificación de los eventos extremos es necesario minimizar la dependencia de cualquier tendencia temporal y ciclos intra-anales durante el periodo de análisis seleccionado. Para determinar la estacionalidad hemos utilizado la técnica de pasos de filtros con ventana móvil. Para determinar los ciclos de variabilidad alta y baja en las series de tiempo se emplearon las técnicas de Transformaciones de Fourier junto con análisis espectrales de potencia.

Las tendencias de largo plazo son condiciones no-aleatorias que responden a la presencia de factores externos importantes tales como la reducción progresiva en el tiempo del contenido de azufre en los combustibles, el retiro de operaciones de la refinería 18 de marzo en Azcapotzalco a principios de los 90's la cual era una fuente local muy importante de SO₂, etc. (ver Tabla B1). La Figura 26 muestra las concentraciones horarias de SO₂ para la estación de La Merced durante el periodo 1986-2008 así como los resultados de la aplicación de filtrados con ventanas móviles diarias y semanales. En esta gráfica se pueden apreciar los grandes cambios en las tendencias de concentración de SO₂ durante el periodo 1986-1992 y el posterior al 1992 relacionados con el retiro de operaciones de la refinería y de otras industrias altamente contaminantes dentro de la ciudad. Gran parte de la reducción de SO₂ del aire ambiente alrededor de 1992 está relacionada con la introducción de gas natural como combustible en las termoeléctricas en ese año y con el comienzo de la substitución paulatina del contenido de azufre en los combustibles pesados y diesel. A partir de 1992 una serie de reducciones paulatinas pero constantes han ocurrido en el contenido de azufre tanto en diesel, combustóleo pesado, y combustibles utilizados para el transporte (ver Tabla B1). Estos factores en conjunto han producido la tendencia decreciente observada de los niveles de SO₂ registrados por la RAMA.

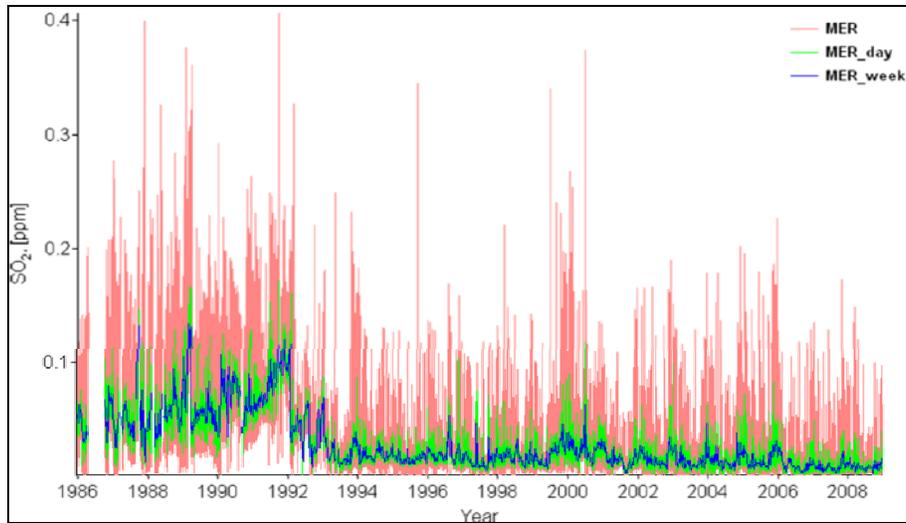


Figura 26. Series de tiempo de SO₂ (1-hr, diarias y semanales) para la estación de La Merced.

A partir del 2006-2007 los datos de SO₂ de las estaciones de monitoreo presentan una estabilidad significativa que puede ser el resultado de la poca variabilidad de largo plazo en el comportamiento de las emisiones locales y regionales. La estacionalidad observada en este periodo nos brinda una ventana de tiempo suficientemente grande para obtener un tamaño de muestra grande en base horaria. En consecuencia, para los análisis estadísticos de frecuencia de máximos, hemos seleccionado el periodo de datos 2007-2009. Cabe mencionar además, que realizar el estudio utilizando el periodo 2007-2009 es relevante para la observación de los posibles beneficios actuales de la aplicación de medidas de control. Además de las grandes variaciones de largo plazo inducidas por los cambios en las fuentes de SO₂ mencionados anteriormente, los datos presentan un ciclo anual resultante de las variaciones meteorológicas interanuales. Estas variaciones interanuales en las variables meteorológicas, y en particular de las condiciones de mezclado dictadas por la capa de mezclado planetaria, tienen una dependencia anual debido a los cambios interanuales en la incidencia solar en la región y en los cambios consecuentes en la dinámica de los campos de viento predominantes.

Para investigar la periodicidad de corto, mediano y largo plazo de las series de tiempo de SO₂, se emplearon técnicas de Transformaciones de Fourier junto con los Análisis Espectrales de Potencia. La aplicación de estas técnicas ha permitido definir los periodos donde se realicen los análisis de frecuencias de manera que los resultados no estén influidos por tendencias de largo plazo y ciclos intra-anales en los datos. El espectro de potencia $P(f)$, ver Figura 27, es una normalización de la transformada discreta de Fourier, $F(f)$, y el número de datos considerados, N , y permite representar la serie de datos en términos de contribuciones hechas en escalas de tiempo diferentes.

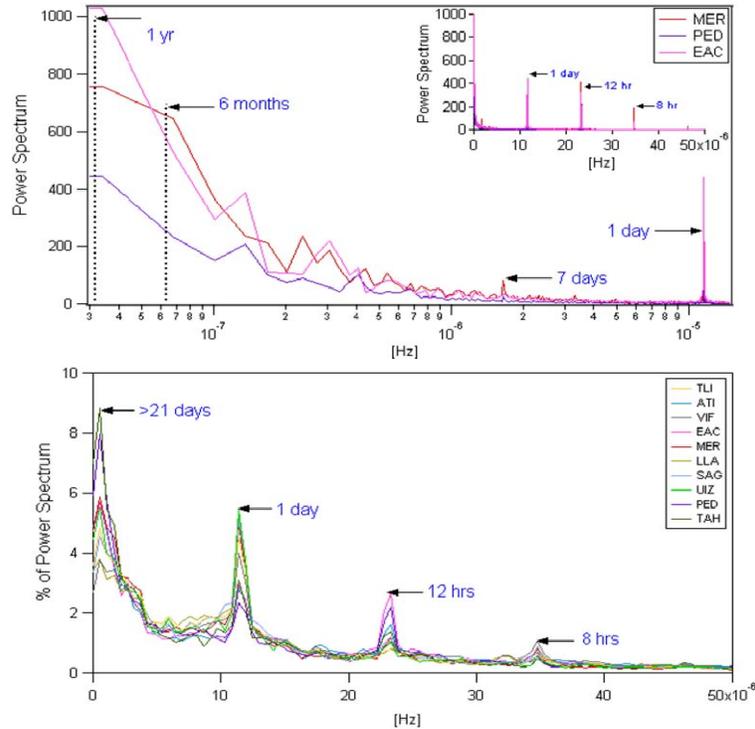


Figura 27. Espectro de potencias de baja frecuencia (panel superior) y de alta frecuencia (panel inferior) para las series de tiempo de SO₂ de varias estaciones de la RAMA.

La Figura 27 muestra la descomposición de la varianza de potencia media en función de la frecuencia. Las aportaciones a la varianza total de la serie de componentes periódicos en función de la frecuencia es útil para determinar frecuencias que tienen mayor densidad en la serie. Así, podemos observar que todas las estaciones analizadas presentan frecuencias significativas de 8 hrs, 12 hrs, 1 día, 7 días, y anuales. Existen variaciones inter-anales significativas pero no son muy claras en la densidad de frecuencias mostradas. El encontrar frecuencias de 8 hrs y de 7 días sugiere fuertemente que los niveles de SO₂ registrados en la RAMA tienen un componente importante de origen antropogénico tales como fuentes puntuales locales y móviles. Por otro lado, las frecuencias significativas encontradas de 12 hrs, 1 día, interanuales y anuales, están relacionadas con variaciones meteorológicas inducidas por variaciones en la incidencia solar (la cual regula la variabilidad de la capa de mezclado). Estas periodicidades fueron encontradas en todas las estaciones de la RAMA, aunque con diferente contribución (en porcentaje) al espectro total de frecuencias. La identificación de estos ciclos son utilizados para el análisis de frecuencias descrito más adelante en el análisis.

4.2.5.3. Correlaciones espaciales de las series de tiempo de SO₂

Es importante determinar la inter-variabilidad y las correlaciones espaciales de SO₂ entre las diferentes estaciones de la RAMA porque la variabilidad que registra una estación es el resultado de las variaciones en intensidad de las fuentes de emisión –cercanas o lejanas- que le impactan. En la Figura 28 se muestran tres mapas donde el tamaño de cada círculo representa el promedio de SO₂ para cada estación en el periodo 2006-2008. Los mapas varían en la escala de color de acuerdo a la desviación estándar, valores atípicos, y curtosis para el mismo periodo. Este tipo de mapas son ricos en información y su correcta interpretación puede

ser valiosa para determinar cuáles de las estaciones están siendo –o no– impactadas en el largo plazo por las misma fuentes en el mismo periodo.

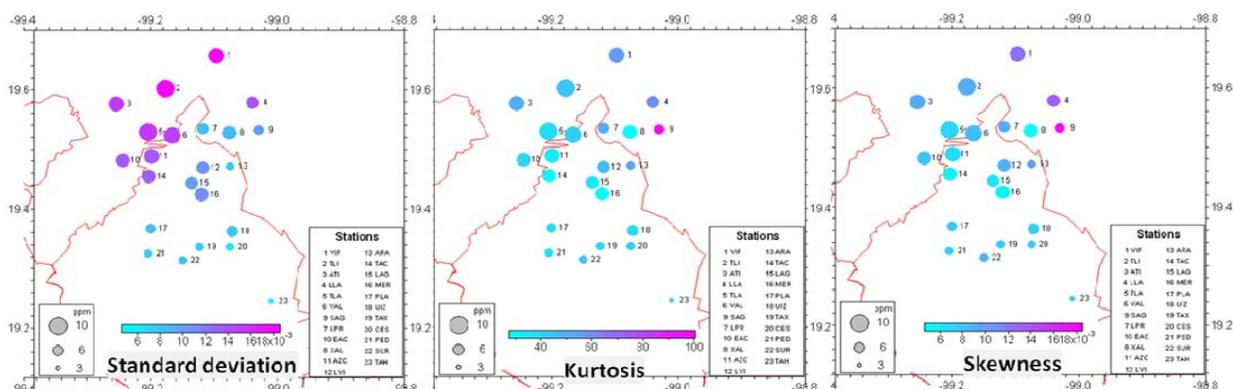


Figure 28. Mapas comparativos del promedio horario anual de SO₂ de las estaciones de monitoreo de la RAMA con escalas de color por los parámetros de desviación estándar, curtosis y valores atípicos (skewness).

Las características que más resaltan del análisis de estos mapas destaca el gradiente espacial en la magnitud del promedio de las concentraciones de SO₂ Norte-Sur en la ciudad. Las estaciones en el Norte y Norte-Noroeste poseen concentraciones promedio más altas que las del Sur. Similarmente, los datos en las estaciones en el Norte presentan variabilidades más altas en sus concentraciones lo cual sugiere una gran diversidad en las fuentes de emisión que los impactan. Sin embargo, dicha variabilidad puede ser el resultado de impactos locales junto con impactos de fuentes regionales. Destaca la variabilidad de la estación SAG que muestra la mayor curtosis y valores atípicos (skewness), lo cual podría implicar la influencia importante de fuentes locales que inducen concentraciones extremas. Todas las estaciones presentan sesgos positivos a la derecha mientras que el parámetro de curtosis es relativamente similar entre ellas, excepto para la estación SAG. Este comportamiento en los valores atípicos (skewness) y en la curtosis es consecuencia del carácter regional del contaminante SO₂ que puede ser transportado grandes distancias antes de ser químicamente reducido o físicamente depositado.

La alta magnitud y mayor variabilidad observada en las concentraciones de las estaciones del Norte de la ciudad puede ser de hecho el resultado del impacto de las emisiones de fuentes locales. El análisis de las fuentes industriales de emisión locales –provenientes de los datos de emisiones puntuales del Inventario de Emisiones del 2006 para la ZMVM- y su clasificación por intensidad de emisión de SO₂ se observa en la Figura 29. La escala de color es logarítmica pues es la única forma de apreciar los grandes contrastes en la intensidad de emisión entre las diferentes fuentes industriales. La gran mayoría de las fuentes puntuales en la ciudad son alrededor de 2 a 3 órdenes de magnitud más pequeñas que las emisiones reportadas de las fuentes de emisión de SO₂ en Tula. Aún sumadas, dichas fuentes representan una pequeña fracción comparada con las emisiones de la región de Tula. Sin embargo, se puede apreciar en la figura que existen algunas fuentes industriales con emisiones altas de SO₂ dentro de la ciudad. Más aún, algunas de estas fuentes parecen estar relativamente cerca de varias estaciones de monitoreo en la zona norte, lo cual podría resultar en impactos locales en los perfiles de SO₂ medidos por las estaciones en esta zona.

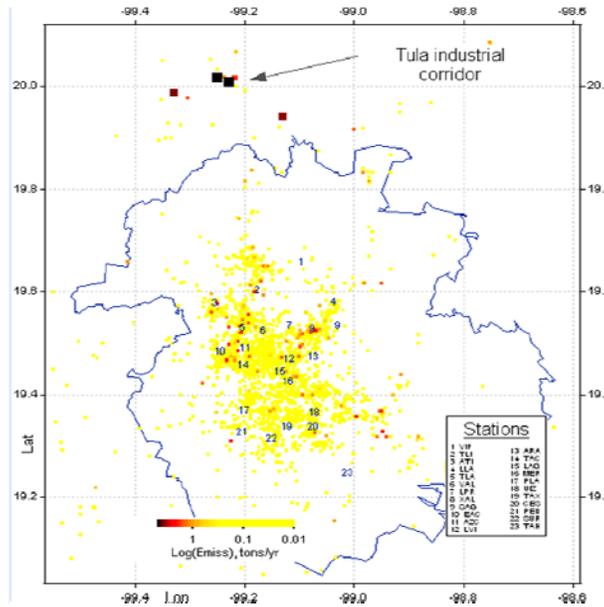


Figura 29. Distribución espacial de las emisiones de SO₂ provenientes de fuentes puntuales en la ZMVM en escala logarítmica. Se incluyen también las emisiones oficiales para las fuentes en la región de Tula.

Debido a que una proporción grande de las fuentes locales tienden a contribuir relativamente poco a los niveles de SO₂, la variabilidad de este tipo de fuente puede ser de una magnitud muy pequeña comparada con la variabilidad inducida por las fuentes mayores. Los análisis anteriores sugieren que para cuantificar la presencia de una de las fuentes regionales importantes de emisión de SO₂ en los datos es necesario determinar con precisión la variabilidad de esas contribuciones locales.

4.2.5.4. Aplicación de técnicas de teoría de límites máximos

Para determinar la frecuencia de valores extremos se han aplicado tres técnicas independientes. El primer método se basa en la Distribución de Pareto Generalizada, dictada por la teoría del límite de excesos promedio [e.g., Coles 2001]. El segundo método utiliza un filtro móvil aplicado en forma iterativa: en pequeñas ventanas movibles, se estima una curva ajustada a los datos, se calculan los residuales y se filtran los eventos de contaminación con base en su diferencia con la desviación estándar de los datos dentro de esa ventana. El proceso se repite para cada ventana hasta converger. Este método ha sido aplicado exitosamente en análisis de largo plazo de datos climatológicos [e.g., Thoning et al, 1989]. Un tercer método utiliza un modelo de línea base armónico-fija y se asume la normalidad de las desviaciones alrededor del modelo ajustado [e.g., Zellweger et al., 2009]. Detalles sobre las aplicaciones de estas técnicas se pueden encontrar en el Apéndice B.

El fundamento de estas técnicas consiste en determinar estadísticamente el número de excedencias que pueden ser consideradas fuera de una línea base (no necesariamente constante) de SO₂, la cual se asume consecuencia de la interacción de las fuentes locales (puntuales y móviles) y de la meteorología predominante en un periodo de análisis. La línea base incluye las concentraciones de fondo de SO₂, pero en general no la define debido a la presencia perene de fuentes locales. El número de excedencias registrado es entonces una aproximación de los impactos de fuentes no locales tales como las emisiones provenientes de

Tula y volcánicas. Formalmente, definimos los impactos (L) de largo plazo de SO₂ provenientes de fuentes regionales como el porcentaje del número de excedencias de valores extremos (N_i) identificadas por las técnicas de teorías de límites máximos:

$$L_i = \frac{100(N_i)}{R_i}$$

Donde R se refiere al número total de los datos validos de largo plazo de SO₂ para una estación de monitoreo (i) de la RAMA. Adicionalmente, definimos también los impactos como el porcentaje de la suma de las concentraciones extremas (M) identificadas por las técnicas de teorías de límites máximos ($\sum c_{Ni}$) con respecto a la suma de las concentraciones totales ($\sum c_i$) en el periodo de estudio:

$$M_i = \frac{100(\sum c_{Ni})}{\sum c_i}$$

Las dos definiciones anteriores nos permiten distinguir desde dos perspectivas diferentes los impactos de las fuentes de emisión estudiadas. El primer indicador (L) utiliza como base la frecuencia con que se registran concentraciones extremas con respecto al universo total de observaciones validas. Así, este indicador responde a la pregunta: ¿Qué tan frecuentemente impactan las emisiones de las fuentes regionales en los niveles de concentración de SO₂ observados en la zona urbana? El segundo indicador (M) utiliza como base magnitud de las concentraciones extremas identificadas con respecto al universo total de observaciones, respondiendo a: ¿Cuál es la magnitud de los impactos de las emisiones de las fuentes regionales en los niveles de concentración de SO₂ observados en la zona urbana? Esta segunda definición nos permite comparar directamente los resultados de la aplicación de las técnicas estadísticas con los resultados obtenidos con las técnicas de modelación descritas en la sección anterior. En el Apéndice B de este reporte presentamos a detalle el desarrollo de la aplicación de las técnicas de teoría de límites máximos para determinar los niveles y distribuciones de los eventos de contaminación extremos. En la Tabla 1 se encuentran los resultados obtenidos para el cálculo de los indicadores L y M por los tres métodos independientes estadísticos de teoría de límites máximos.

Los resultados de la aplicación de los tres métodos independientes estadísticos sugieren que el impacto de las emisiones regionales de SO₂ en la Ciudad de México, en el largo plazo, se aproxima al 18 % en cuanto al número de eventos de concentraciones extremas de SO₂ con respecto al número total de observaciones. Esto es, del número total de observaciones horarias de SO₂, alrededor del 18% de ellas pueden ser consideradas como de eventos de concentraciones extremas originadas por fuentes regionales. Esto indica que la mayor parte del tiempo las observaciones de SO₂ registradas por la red de monitoreo de la ciudad se originan por emisiones locales.

Por otro lado, el indicador de los impactos de los eventos extremos identificados sugiere que estos contribuyen alrededor del 60%, en el largo plazo, de las concentraciones totales de SO₂ en la Ciudad de México. Esto es, mientras que el número de eventos de concentraciones extremas de SO₂ es de alrededor del 18%, su contribución a las concentraciones totales observadas se incrementa a alrededor del 60% debido a la gran magnitud de estos eventos. Este último indicador es análogo en su método de estimación y congruente con la magnitud obtenida por los métodos de simulación meteorológica descritos en la sección anterior. La interpretación de este resultado debe considerar que en principio los impactos regionales

descritos incluyen tanto las emisiones volcánicas del Popocatepetl como del complejo industrial de Tula. Esto sugiere también que la contribución de las fuentes locales de SO₂ en la ciudad es muy importante en la determinación de la magnitud de los impactos a largo plazo. En la siguiente sección presentamos un primer análisis de largo plazo de los posibles impactos volcánicos en los niveles de SO₂ en la ciudad.

Tabla 1. Estimación de los impactos en SO₂ causadas por emisiones regionales (Tula y volcánicas) en la Ciudad de México.

Estación	Método 1		Método 2		Método 3		Promedio	
	L _i	M _i						
ATI	19.1	70.5	21.5	66.7	20.6	69.9	20	69
EAC	15.7	61.2	20.6	62.2	20.7	65.3	19	63
LLA	14.3	62.3	16.9	61.2	15.6	60.2	16	61
MER	19.1	60.3	17.7	54.5	21.4	60.0	19	58
PED	12.2	55.3	18.8	60.8	21.0	65.9	17	61
SAG	11.0	51.3	15.0	52.2	17.6	57.7	15	54
TAH	15.0	58.7	16.0	53.9	18.5	59.0	16	57
TLI	18.5	70.9	22.7	70.5	19.5	70.0	20	71
UIZ	12.4	53.4	17.2	55.5	19.5	59.0	16	56
VIF	14.2	67.2	21.2	71.2	17.4	69.7	18	69
Promedio	15 ± 3	61 ± 6	19 ± 3	60 ± 7	19 ± 2	64 ± 7	18 ± 2	62 ± 6

4.2.6. Análisis de la influencia del volcán Popocatepetl en los niveles de SO₂ en la ZMVM utilizando datos de actividad volcánica

Debido a su ubicación y a su intensidad de emisión, el volcán Popocatepetl puede impactar los niveles de SO₂ en la Ciudad de México y puede además contribuir significativamente a los niveles regionales de SO₂ y a la formación de aerosoles. La magnitud de los impactos depende en gran medida de la tasa de emisión de gases provenientes del volcán pero también de la presencia de condiciones regionales de mezclado verticales lo suficientemente vigorosas como para promover el descenso de la pluma de emisión. Ambas características (el flujo de emisión y la necesidad de condiciones meteorológicas y de transporte favorables al impacto) son esencialmente impredecibles y azarosas por naturaleza. Como ha sido descrito anteriormente, existen estudios de medición de flujos de emisión del volcán Popocatepetl que indican una variabilidad de corto y de largo plazo importante en su actividad volcánica (Grutter et al., 2008 y sus referencias). Esto sugiere que los impactos del Popocatepetl en los niveles de SO₂ en la región pueden ser potencialmente muy altos pero que son esencialmente impredecibles.

En el Apéndice B se presentan los detalles del análisis que se han realizado sobre el comportamiento de la actividad volcánica del Popocatepetl utilizando los datos provenientes del proyecto NOVAC [<http://www.novac-project.eu>] y su correlación con los niveles de SO₂ registrados por la red de monitoreo de la Ciudad de México. En general los resultados del análisis indican que la actividad volcánica es constante y puede llegar a ser muy importante en

forma de eventos telúricos, y de presencia de cenizas. Aunque se observan algunos periodos de varios meses en los cuales el número de exhalaciones es bajo, la actividad volcánica muestra en general una variabilidad importante y, en su conjunto, muestran un comportamiento azaroso sin tendencias de largo plazo en el periodo analizado. El promedio de flujo de SO₂ volcánico en el periodo estudiado es de 10.3 kg/s con una moda de 7.1 kg/s. Sin embargo, la variabilidad del flujo de emisiones de SO₂ del volcán es muy grande: presenta una desviación estándar de 11.1 kg/s y valores máximos, aunque con poca frecuencia, de alrededor 130 kg/s. En comparación, el valor del flujo de emisión promedio de 10.3 kg/s, es dos veces más alto que el valor estimado para las emisiones promedio de SO₂ proveniente de la región industrial de Tula (4.9 kg/s) [Rivera et al., 2009], mientras que los valores de emisión promedio estimados de SO₂ para el volcán durante marzo del 2006 en la Campaña MILAGRO fueron de 28.3 kg/s con máximos y mínimos de 69.1 y 6.4 kg/s, respectivamente [Grutter et al., 2008].

El encontrar una correlación entre los flujos volcánicos emitidos y los niveles de SO₂ en la ciudad sólo es posible si se aplican filtrados apropiados y si se cuenta con series de tiempo lo suficiente largas de manera de aislar e identificar los impactos del volcán. Los detalles de la aplicación de estos filtros para el análisis se encuentran descritos en el Apéndice B. Las correlaciones entre los flujos horarios estimados de SO₂ y los niveles de SO₂ observados en varias estaciones de monitoreo muestran una dispersión grande para todas las estaciones analizadas. La dispersión de largo plazo observada puede ser interpretada físicamente en los siguientes dos términos: (1) Altas concentraciones relacionadas con flujos de emisión bajos (pendientes altas) pueden indicar la predominancia -a largo plazo- de las fuentes locales y/o regionales por sobre el posible impacto de los flujos bajos de emisión volcánica para una estación determinada; (2) altos flujos relacionados con bajas concentraciones (pendientes bajas) pueden indicar que la emisión observada en el volcán no se mezcló suficientemente en la vertical durante el transporte en esos eventos, lo cual hace que los impactos en la superficie no sean registrados; este último punto es sustentado también al observar que en los casos de flujos máximos (lo cuales tienden a involucrar los eventos con mayor fuerza inercial durante la emisión) las concentraciones registradas tienden a ser relativamente bajas en todas las estaciones, lo cual indica que el efecto es espacialmente homogéneo. El resto de la dispersión (pendientes medias) representan puntos en los cuales es más probable que la relación buscada sea cierta: dado un evento de emisión se registra un impacto en la medición superficial de SO₂.

Dos consideraciones sugieren que aun las correlaciones observadas en los puntos de pendiente media deben tomarse únicamente como aproximaciones. Primero, el tiempo de transporte real entre el punto de emisión y los sitios receptores así como la duración del impacto en superficie fueron sólo aproximados y tienden a ser conservadores. En segundo, aún los puntos que presentan pendiente media se encuentran sujetos a posibles impactos locales, lo cual podrían enmascarar la correlación. En cierta manera este último punto puede identificarse, si para los mismos flujos determinados se observan pendientes medias en la mayoría de las estaciones (sugiriendo con ello un impacto regional volcánico y minimizando la posibilidad de un efecto local). En un futuro, la utilización de un periodo mayor de análisis de actividad volcánica podría ayudar a reducir las incertidumbres.

Se han investigado también las correlaciones entre los flujos diarios estimados de SO₂ y los niveles de SO₂ observados en varias estaciones de monitoreo. Los detalles de este procedimiento se encuentran descritos en el Apéndice B. Con esta acción (que en términos reales equivale a un alisamiento o “smoothing” de las bases de datos) se busca reducir – no eliminar- el ruido introducido en la señales por las variaciones de corto plazo introducidas

principalmente por fuentes locales (puesto que es razonable suponer que los impactos de las fuentes regionales presenten una variabilidad menor que con respecto a las fuentes locales, debido al mezclado durante el transporte). Sobre todo en las estaciones del Sur, Sur-Este y Sur-Oeste de la ciudad las correlaciones diarias mejoran apreciablemente con respecto a las correlaciones horarias. Esto es consistente con la presencia de una mayor concentración de fuentes locales en el norte de la Ciudad de México.

4.2.7. Resumen

En este reporte hemos presentado los resultados obtenidos de las actividades de modelación y de análisis estadísticos para determinar la magnitud y características de los impactos que las emisiones de contaminantes de la zona industrial en Tula pueden tener en la calidad del aire de la ZMVM. Ambos procedimientos, la modelación y los análisis estadísticos, son complementarios y permiten estudiar los impactos tanto en forma episódica como en largo plazo. A continuación se encuentra una lista con un resumen de los resultados más importantes encontrados.

1. El Corredor Industrial Tula se encuentra a lo largo del camino en donde durante la noche hay flujos de salida que transportan los contaminantes atmosféricos hacia la ZMVM. Estos flujos de aire tienen bajas velocidades y bajas alturas de mezclado, lo que significa que pueden causar grandes impactos en la contaminación de la ZMVM. Esto es importante tanto en términos de impactos regulares de la contaminación atmosférica y en términos de planeación y prevención de desastres
2. Los flujos de las emisiones de SO₂, CO y de NO_x provenientes de algunas de las fuentes industriales más importantes en la región de Tula han sido estimados por varios grupos recientemente. En lo general los resultados concuerdan en la magnitud de los flujos de emisión estimados entre los varios métodos utilizados. Sin embargo, parte de las diferencias encontradas en los resultados reportados pueden explicarse con: 1) las incertidumbres asociadas con las técnicas de estimación utilizadas, y 2) la variabilidad de corto plazo intrínseca de los procesos de producción en las fuentes industriales de emisión. Además, es importante mencionar que los flujos de emisión durante la noche no han sido estimados por dichos estudios. Todo esto sugiere que hay que tomar con cautela la extrapolación de los flujos estimados para la evaluación de inventarios de emisiones de base anual.
3. Aunque existen evidencias de variabilidad de largo plazo que sugieren que las emisiones de SO₂ de la zona industrial de Tula han decrecido paulatinamente en los últimos años, está también claro que en la región de Tula existen fuentes industriales importantes que pueden contribuir potencialmente a deteriorar la calidad del aire regionalmente. Por ello, es imperativo mantener un programa constante de mediciones de contaminantes clave en la región.
4. Las actividades de modelación incluyendo tanto las emisiones de Tula y las del volcán Popocatepetl mostraron que los impactos en los niveles en superficie de SO₂ en la ZMVM están fuertemente ligados a los patrones de vientos predominantes. En ese sentido, la habilidad para cuantificar con precisión los impactos en sitios receptores dentro de la ciudad depende en gran medida en la capacidad de los modelos meteorológicos para simular adecuadamente las características de dispersión y de

transporte de contaminantes dentro de la cuenca. En general se encontró que durante los periodos de simulación alrededor de la mitad de los impactos en las concentraciones de SO₂ en la ZMVM se debieron a las emisiones originadas en el complejo de Tula y menos del 10% proveniente del volcán, con el balance remanente debido a otra fuente fuera de la región y a las fuentes locales.

5. Los resultados de modelación de los datos de superficie sugieren que Tula fue una fuente más significativa de impactos de SO₂ en la ZMVM que el volcán Popocatepetl durante los periodos de simulación seleccionados. Los modelos muestran que en algunos casos donde la pluma del volcán se transportó encima de la cuenca en el modelo, la estratificación vertical previno impactos en la superficie. En general, el modelo mostró un acuerdo suficiente con los datos para ser capaz de apoyar las conclusiones presentadas. Sin embargo, se presentaron casos con deficiencias importantes en el modelo que estuvieron relacionadas con la resolución vertical del modelo WRF. Es preciso continuar trabajando para mejorar aun más la precisión de las simulaciones meteorológicas y de emisión de las fuentes regionales y locales dentro de la cuenca de la ZMVM.
6. Los resultados de la aplicación de los métodos estadísticos independientes, sugieren que los impactos regionales de las emisiones de SO₂ a largo plazo, sobre la calidad del aire de la Ciudad de México, es alrededor del 18% en términos del número de eventos extremos en la concentración de SO₂ con respecto al total del número de observaciones. Sin embargo, el análisis del impacto identificado como eventos extremos, sugiere que la contribución a largo plazo es de alrededor el 60% con respecto al total de la concentración de SO₂ encontrado en la Ciudad de México. Esto significa que el número de eventos con concentraciones extremas de SO₂ a través o mediante fuentes regionales es de alrededor del 18%, mientras que su contribución de la concentración total de SO₂ observada incrementa alrededor del 60%. El porcentaje más alto es debido a la magnitud de las concentraciones de SO₂ registradas durante los eventos.
7. Tanto las simulaciones numéricas como los análisis estadísticos aplicados a las bases de datos de emisión del volcán Popocatepetl sugieren que la contribución de largo plazo de las emisiones volcánicas de SO₂ a los impactos en la ZMVM es pequeña, aunque tal vez sean un poco más significativos en el sureste de la ciudad. Cabe hacer notar que ambas técnicas (modelación –de corto plazo- y análisis estadísticos –de largo plazo) sugieren resultados similares en cuanto a la influencia de las emisiones volcánicas en la ciudad. Esto no implica que tal influencia no esté presente sino que es menor en comparación con las influencias de las emisiones de SO₂ locales (concentradas predominantemente en el Norte de la ciudad) y de transporte regional (Tula). Más aun, este resultado no excluye que dada las condiciones apropiadas de transporte sea posible una influencia muy grande sobre la ciudad en el corto plazo para un evento de emisión volcánico determinado. También, esto sugiere fuertemente que los impactos a largo plazo del volcán tienen un alcance espacial mucho mayor que a una escala local (~60 a 100 km), lo cual subraya su importancia como materia de estudio para entender los efectos de cambio climático regional y global.

4.3. Estudios de Modelación de los Impactos Potenciales del Cambio Climático en la ZMVM

4.3.1. Antecedentes

El cambio climático y la calidad del aire han emergido como dos de los aspectos ambientales más imperativos en escalas regionales y globales. El calentamiento del sistema climático es inequívoco, y los cambios futuros en el clima pueden causar una degradación significativa en la calidad del aire regional, y a su vez la contaminación del aire puede contribuir al cambio climático [IPCC, 2007; EPA, 2009]. Estos dos aspectos están intrínsecamente acoplados a través de procesos de química atmosférica, radiativos, y dinámicos. Por un lado, los cambios en el clima pueden alterar parámetros meteorológicos, tales como temperatura, campos de viento, cobertura de nubes, humedad, el mezclado vertical, precipitación y patrones de viento sinópticos, y modificar por tanto las emisiones biogénicas que dependen en parte de estos parámetros. Dichas alteraciones pueden afectar en forma integral la calidad del aire en los procesos de formación de ozono superficial y la formación de material particulado. Además, la contaminación del aire puede afectar el clima a través de la modificación de las propiedades físicas y químicas de los aerosoles y de las nubes, así como de la capacidad oxidativa de la atmósfera y, por tanto, el tiempo de vida de gases de efecto invernadero.

Cada vez es más reconocido que las comunidades científicas y políticas deben impulsar conjuntamente la exploración de los impactos potenciales del cambio climático en la calidad del aire regional. Observaciones recientes, simulaciones con técnicas modelación, y química atmosférica básica sugieren la posibilidad de que dichos impactos sean significativos. Por ejemplo, existen análisis que muestran que los cambios en patrones climatológicos juegan un rol mayor en establecer las condiciones que conducen a la formación y la acumulación de ozono [NRC, 1991].

Varios estudios de modelación se han realizado para investigar los efectos potenciales del cambio climático en la calidad del aire regional utilizando diferentes métodos. Un método consiste en examinar la sensibilidad de la calidad del aire a un conjunto de parámetros meteorológicos los cuales son perturbados uno o más a la vez [Baertsch-Ritter et al., 2004; Leung and Gustafson, 2005; Dawson et al., 2007; Camalier et al., 2007]. Un segundo método consiste en la utilización de sistemas de modelación acoplados, incluyendo modelos globales climatológicos y químicos, modelos regionales meteorológicos y modelos regionales químicos y de transporte (MQT). La integración de los impactos por cambios proyectados tanto en las emisiones antropogénicas como del uso de suelo también pueden ser incorporados en este método. Usando este último método, Hogrefe et al. [2004] estima que solo el cambio climático regional incrementará el 8-hr promedio máximo diario de la concentración de ozono sobre el este de los Estados Unidos en 4 ppb para 2050, mientras que Dentener et al. [2006] y Tagaris et al. [2007] encuentran que los impactos del cambio climático en la calidad regional del aire en los Estados Unidos son pequeños comparados con los impactos relacionados con la reducciones por control de emisiones. Además, Murazaki y Hess [2006] sugieren que la respuesta de ozono sólo al cambio climático depende de cada región – incrementos de hasta 6 ppb en regiones contaminadas pero decrementos de hasta 2 ppb en las concentraciones de ozono de fondo en los Estados Unidos. Mas aún, además de la diferencia regional, Dawson et al [2009] sugieren que los impactos del cambio climático en las concentraciones de superficie de ozono y PM varían por temporada, con un decremento en PM en enero y un incremento en Julio en los Estados Unidos. Aunque la mayoría de los estudios están enfocados en los Estados Unidos, hay algunos pocos estudios en otros países. Por ejemplo, Langner et al.

[2005] han examinado los impactos del cambio climático regional y global en el ozono superficial y la depositación de azufre y nitrógeno en Europa, y Tagaris et al. [2008] incluyen un estudio similar para el Sur de Canadá y las partes del Norte de México. Algunos estudios se han enfocado en analizar tanto el efecto del cambio global (cambio de uso de suelo, expansión de área de ciudades) como el efecto del cambio climático (aumento de temperaturas, cambio de distribución de humedades) para el delta del río Pearl, en China [Wang et al., 2007].

En la ZMVM la temperatura del aire a nivel de superficie se ha incrementado unos pocos grados Celsius y la mayoría del incremento en la región urbana ha ocurrido en el último siglo debido en parte al efecto de la isla de calor urbana [Jauregui, 1997]. Este fenómeno se ha manifestado en la ZMVM en un aumento de 6 a 8 C como consecuencia del crecimiento en urbanización y los cambios consecuentes del uso de suelo [Jauregui, 1986; Jazcilevich et al., 2000]. Es probable que el cambio climático, el cual puede incluir incrementos en temperatura, pueda influir adversamente en la calidad del aire de la ZMVM. Además, cambios en las emisiones antropogénicas y uso de suelo que acompañan al crecimiento poblacional y la urbanización impondrán impactos adicionales en la calidad del aire.

La necesidad de contar con información de mayor resolución espacial para la planeación y toma de decisiones ha llevado a desarrollar esquemas que permitan obtener conclusiones regionales y casi locales de los campos de superficie, a partir de aquellos generados con baja resolución espacial por los modelos climatológicos de escala global (GCMs). El proceso de pasar de un baja a una alta resolución espacial en simulaciones del clima se conoce como Reducción de Escala (“downscaling”), y parte de conceptos tan antiguos como aquellos utilizados para regionalizar los pronósticos del tiempo que se conocen como Perfect Prog y Model Output Statistics [Glahn y Lowry, 1972].

Dos métodos generales existen para realizar las técnicas de reducción de escala: técnicas basadas en anidamiento de modelos de mesoescala en los GCM y construcción de funciones de transferencia estadística entre escalas. Construir condiciones regionales o locales de clima a partir de GCMs requiere además de entendimiento de la dinámica del clima en estas escalas y de técnicas de post-procesamiento de la información del GCM. Los avances en materia de reducción de escala mediante modelos numéricos dinámicos cobran cada día más importancia para entender los procesos que llevan a cambios de clima en regiones o sitios particulares. Destacan los proyectos en esta dirección como PRUDENCE o NARCCAP. En este último participan investigadores de la UNAM quienes ya comienzan a realizar estudios específicos de cambios climáticos considerando alteraciones regionales en el uso de suelo.

Al estudiar la calidad del aire asociada al cambio y variabilidad climática es posible elaborar escenarios que representen los contextos socioeconómicos posibles en los cuales la calidad del aire asociada al cambio climático puede ocurrir. Es decir, el cambio potencial en el clima ocurrirá concurrentemente con cambios en otros rubros; pueden existir cambios importantes en la industria, cultura, tecnología y las instituciones durante el período en el cual el cambio climático podría ocurrir. En esos escenarios los patrones de la población, de actividades económicas, de la tecnología, y del uso del recurso pueden ser drásticamente diferentes a los actuales. Además, existen interconexiones en estos cambios: un sector o en una región pueden afectar y tener consecuencias en otras. Aunque hay limitaciones e incertidumbres siempre que uno considere las condiciones socioeconómicas futuras, los escenarios socioeconómicos región-específicos pueden ser desarrollados para proporcionar un marco futuro para determinar los impactos potenciales de cambios climáticos y calidad del aire en la región de estudio. Esta

evaluación puede ser extendida a toda república mexicana para permitir en un futuro elaborar pronósticos socioeconómicos.

De los estudios arriba mencionados, podemos encontrar que aunque es sabido que la meteorología juega un papel esencial en la calidad del aire regional, también se sabe que un clima con mayores temperaturas puede a su vez generar cambios en la meteorología regional. Sin embargo, todavía no se conoce cómo el cambio climático afectará la calidad del aire en una región determinada, así como la capacidad de la región para cumplir con los estándares de calidad del aire. El entendimiento de los lazos entre el clima y la calidad del aire todavía se encuentra limitado también para el caso de la ZMVM. Para mejorar nuestro conocimiento de los posibles impactos del cambio climático en la calidad regional del aire y de cómo actuar con políticas de control de la calidad del aire para proteger la salud humana, es importante desarrollar herramientas de investigación y un conocimiento base local y regional de estos aspectos.

4.3.2. Actividades de Modelación

En este estudio, examinaremos los impactos potenciales del cambio climático en la calidad del aire décadas a futuro en la ZMVM utilizando herramientas de modelación. Los objetivos son el ilustrar cómo la calidad del aire puede responder a cambios futuros en el clima y el proporcionar información útil a los tomadores de decisiones.

Específicamente las actividades de modelación incluyen dos aproximaciones diferentes al problema, ambas aproximaciones encuentran ejemplos de su aplicación en la literatura. La primera es examinar la sensibilidad de la calidad del aire a futuro (principalmente ozono y PM en los 2050's) al cambio climático perturbando sistemáticamente parámetros meteorológicos que afectan la calidad del aire utilizando un modelo regional. En este estudio nos enfocamos particularmente en estudiar los impactos de incrementos de temperatura en la formación de ozono y PM. La otra aproximación es comparar la calidad del aire de un caso base para la ZMCM contra un escenario futuro a 90 años de distancia del caso escenario base. Para guiar la fotoquímica y el transporte de contaminantes en el dominio de simulación se utiliza información meteorológica generada por la reducción de escala dinámica de escenarios de cambio climático. La primera permite analizar la sensibilidad de la calidad del aire a variables individuales perturbadas por el cambio climático, la segunda permite observar el efecto del acoplamiento dinámico de algunas de esas variables.

Adicionalmente, estamos trabajando actualmente en investigar los impactos del cambio climático en la calidad del aire utilizando un sistema de modelación que incluye un modelo climático/químico global, un modelo meteorológico regional y un modelo regional MQT. Esta actividad forma parte de un proceso de colaboración de investigación con el grupo de investigadores de la UNAM/CCA en México y de la Universidad Andrés Bello en Chile.

4.3.2.1. Sensibilidad de formación de ozono con respecto cambio climático: Efecto de temperatura

Hasta ahora los estudios sobre el impacto del clima sobre la calidad de aire se enfocan en Estados Unidos, aunque recientemente han aparecido algunos que se han enfocado en otras áreas [Langner et al., 2005], incluso en México [Tagaris et al., 2008]. En esta sección del estudio nos enfocamos en el efecto de la temperatura en las concentraciones modelada de ozono, mediante el uso del modelo de transporte químico CAMx (Comprehensive Air Quality

Model with extensions) [ENVIRON, 2008]. Adicionalmente consideramos el impacto combinado del aumento de temperatura a las emisiones biogénicas, y su consiguiente efecto en la formación de ozono.

4.3.2.1.1. Metodología

Para estudiar el efecto del aumento de la temperatura en la formación de ozono se usa como caso base los escenarios de Lei et al. [2007, 2009] y de Song et al. [2009] para los años base el 2003 y 2006, respectivamente, para los cuales se realizaron estudios extensivos de fotoquímica además de haberse evaluado extensivamente los inventarios de emisiones al compararlo con mediciones. Las entradas meteorológicas del modelo provienen de los modelos de mesoescala MM5 para el primero, y WRF para el segundo. Los dominios fueron de 52x52 y 70x70 celdas centradas en la Ciudad de México, con una resolución horizontal de 3km. La Figura 30 muestra la distribución geográfica de los dominios utilizados para este estudio. La configuración detallada se encuentra descrita en los artículos citados. La Tabla 2 muestra las condiciones de simulación para este estudio.

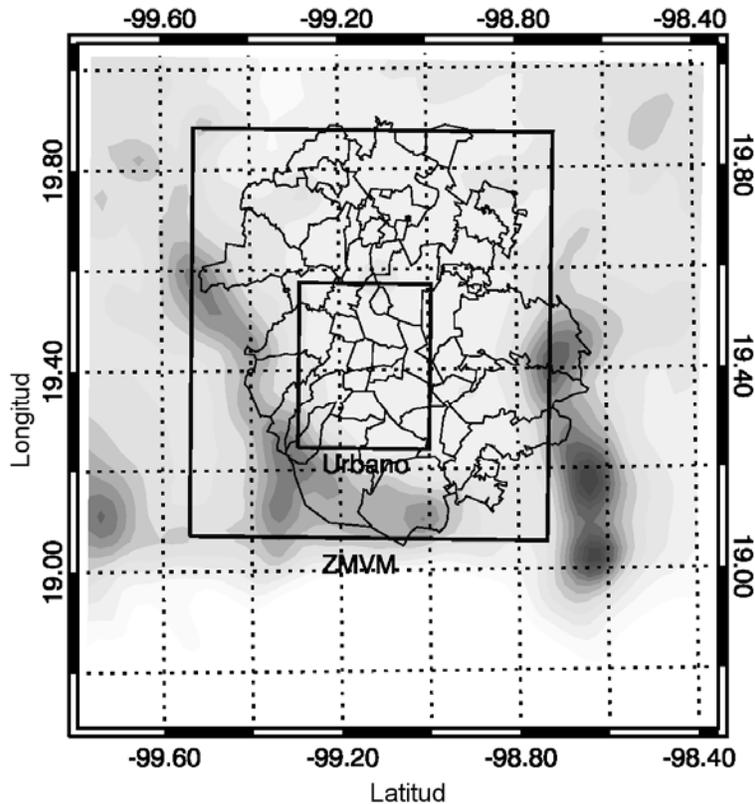


Figura 30. Diagrama de los dominios usados en simulaciones para este estudio, mostrando el área urbana, y ZMMV completo.

El efecto de la temperatura se estudió aumentándola en forma uniforme tanto en tiempo como en el espacio en 1, 2, 3, y 4°K. Para el escenario del 2006 también se aumentaron las emisiones biogénicas en 30% representando con ello el aumento de la actividad de emisiones biogénicas por efecto del aumento de temperatura (Forkel et al., comunicación privada, 2009).

Tabla 2. Configuración del modelo y experimento.

	Apr 13-15, 2003	Mar 9-11,2006	Mar 15-17, 2006
Domnio de modelo	52x52	70x70	
Mecanismo químico	SAPRC 99	SAPRC 99	
Meteorología	MM5	WRF	
Año base emisiones	2003	2006	
Perturbación	Temperatura	Temperatura y emisiones biogénicas	

4.3.2.1.2. Resultados

a) Escenario año 2003

La Figura 31 muestra la dependencia de las concentraciones de ozono (1h y 8h) con respecto a la temperatura para el período del 13 a 15 de Abril del 2003. Para aumentos de temperatura entre 1 y 4 °C, las concentraciones aumentaron en forma lineal. La concentración de ozono aumentó en 1.87 ppb/°K para la zona urbana, y en 0.86 ppb/°K para la ZMVM completa. Similarmente la concentración máxima de 8h aumentó en menor medida (1.41ppb/°K) para la zona urbana, y ZMVM completa (0.73 ppb/°K). La dependencia es más fuerte por tanto en el área urbana, debido a que en esa área existe una mayor concentración de precursores. La sensibilidad descrita para las concentraciones de 1h (1.87 ppb/°K) son menores a los 3.2–3.5 ppb/°K calculados para el área de Los Angeles [Aw and Kleeman, 2003] y los 2.8ppb/°K para Milán, Italia [Baertsch-Ritter et al., 2004] Por otro lado la sensibilidad al máximo de 8h (0.73 ppb/°K) es mayor que el (0.34 ppb /°K) calculado en un estudio sobre el este de Estados Unidos [Dawson et al., 2007].

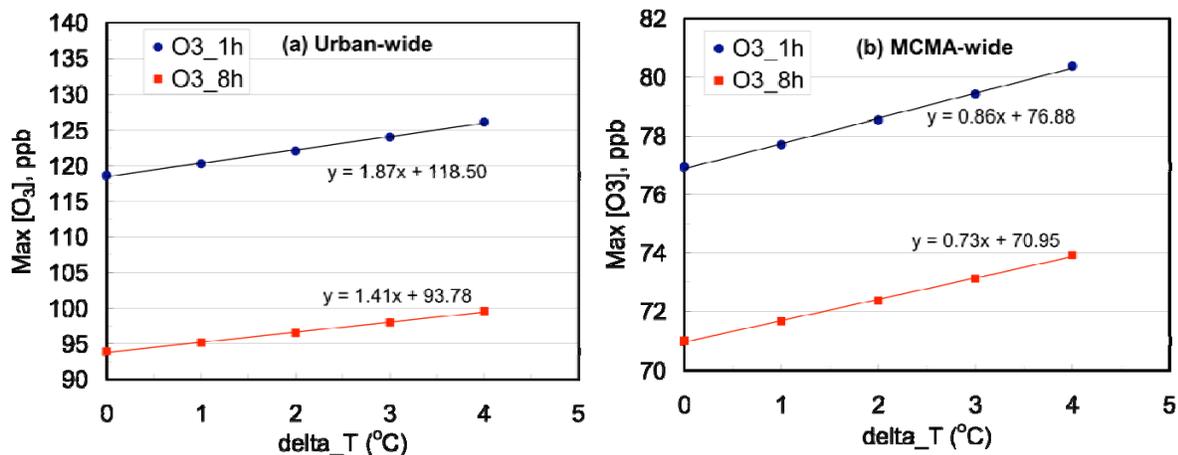


Figura 31. Impacto modelado de aumentos de temperatura en los máximos horarios y de 8h para ozono en el área urbana (izquierda) y completa (derecha) para la ZMVM entre el 13 y 15 de abril del 2003.

b) Escenario año 2006

Efecto de temperatura. Para el período de 2006 se seleccionan dos episodios (marzo 9 a 11, y marzo 15 a 17, 2006) para las simulaciones. Ambos episodios tuvieron concentraciones de ozono relativamente bajas (en comparación con el escenario del 2003 y otros años), lo cual fue una característica del período de marzo 2006 estudiado en MILAGRO. Elegimos este escenario de bajo O₃ para determinar el efecto de un aumento de temperatura en la concentración de O₃.

La Figura 32 muestra los resultados de sensibilidad del modelo de las concentraciones de ozono con respecto a cambios en la temperatura ambiente para el período de marzo 2006. Los coeficientes de sensibilidad de las concentraciones de ozono máximas de 1h y 8h a cambios en temperatura para las regiones urbanas, y la ZMVM completa fueron menores que para el escenario del 2003, probablemente debido a la menor temperatura promedio ambiente, y por consiguiente concentración de ozono, para marzo 2006. Para el período estudiado el 2003 los máximos de ozono de 1h y 8h fueron de 119 y 94 ppb, para la zona urbana, mientras que para los episodios estudiados del 2006 esta fue de 66 a 54 ppb. Esto sugiere que el cambio en las concentraciones de ozono es menos sensible a cambios de temperatura cuando las concentraciones de ozono son bajas. Sin embargo, normalizando los coeficientes de sensibilidad a las medias de máximo ozono, estos se asemejarían para ambos escenarios.

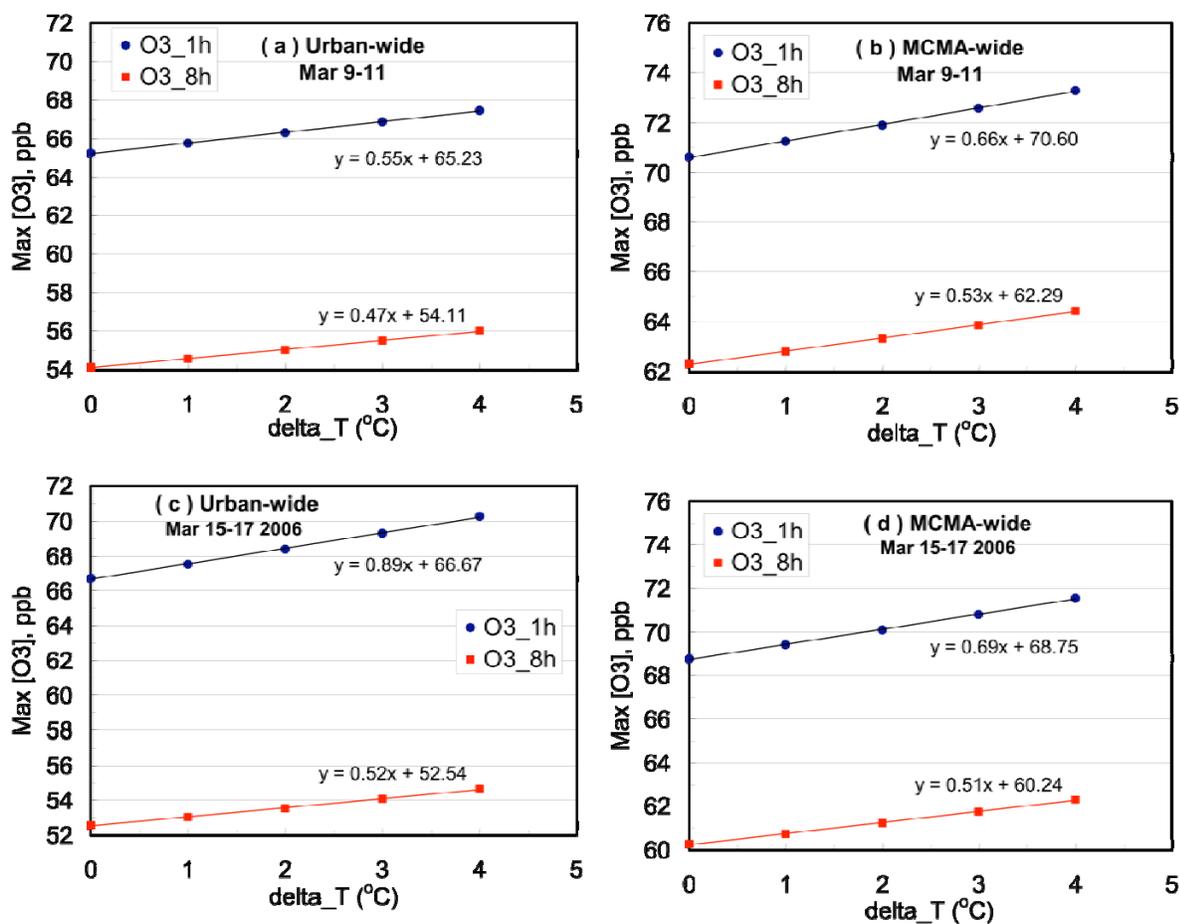


Figura 32. Impacto modelado de aumentos de temperatura en los máximos horarios y de 8h para ozono en el área urbana (izquierda) y completa (derecha) para la ZMVM para marzo 2006.

Efecto de temperatura y emisiones biogénicas. Se entiende que las emisiones biogénicas dependen en parte de la temperatura. De acuerdo a un estudio preliminar llevado a cabo por Forkel et al. (comunicación personal, 2009), el cambio climático puede influir en un aumento de cerca de 30 a 40% en las emisiones biogénicas para la ZMVM. La Figura 33 muestra el efecto combinado de la temperatura y las emisiones biogénicas en la concentración de ozono. En comparación con la Figura 32, se observaron aumentos de la sensibilidad frente a la temperatura debido a las emisiones biogénicas. Sin embargo pareciera que el efecto simple del aumento de las emisiones de biogénicas por sí solo es un efecto menor que el del aumento de temperatura. La Tabla 3 muestra los resultados de cambios a temperatura y emisiones de compuestos biogénicos con respecto a concentraciones de ozono.

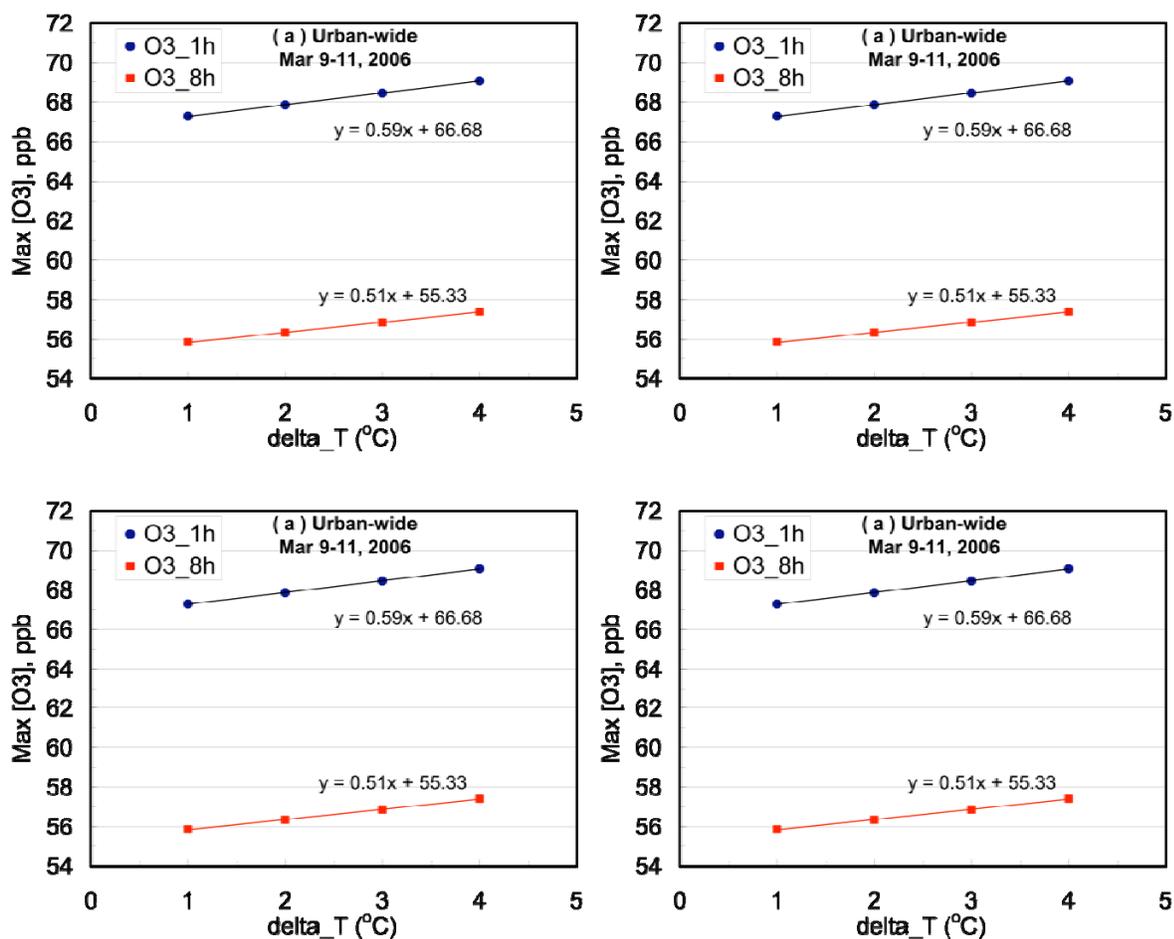


Figura 33. Impacto modelado de aumentos de temperatura y de emisiones biogénicas (30%) en los máximos horarios y de 8h para ozono en el área urbana (izquierda) y completa (derecha) para la ZMVM para marzo 2006.

Tabla 3 Resumen de sensibilidades de la concentración de O₃ a perturbaciones en la temperatura (ppb K⁻¹). El incremento normalizado (NI) tiene unidades de K⁻¹.

Episodio	Parámetro de respuesta	T-unicamente				T + emisiones biogénicas			
		Urbano		Cuenca MCMA		Urbano		Cuenca MCMA	
		O3-1h	O3-8h	O3-1h	O3-8h	O3-1h	O3-8h	O3-1h	O3-8h
Abril 13-15 2003	Base [O ₃]	118.6	93.9	76.9	71.0	NA	NA	NA	NA
	OS	1.87	1.41	0.86	0.73	NA	NA	NA	NA
	NI	1.6	1.5	1.1	1.0	NA	NA	NA	NA
Marzo 9-11 2006	Base [O ₃]	65.2	54.1	70.6	62.3	66.7	55.3	71.8	63.4
	OS	0.55	0.47	0.66	0.53	0.59	0.51	0.71	0.57
	NI	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9
Marzo 15-17 2006	Base [O ₃]	66.7	52.6	68.8	60.3	69.1	54.1	70.7	61.8
	OS	0.89	0.52	0.69	0.51	0.97	0.57	0.74	0.55
	NI	1.3	1.0	1.0	0.8	1.4	1.1	1.1	0.9

4.3.2.1.3. Resumen de análisis de sensibilidad

Hemos llevado a cabo un estudio de modelación para investigar el impacto del aumento de temperatura en concentraciones de ozono en la ZMVM usando CAMx, mediante un aumento sistemático y homogéneo de temperatura. Los resultados muestran que el máximo ozono aumenta linealmente con temperatura para el rango de aumento de temperatura estudiado. La sensibilidad con respecto a la temperatura se asemeja a valores de otros estudios en Europa y Estados Unidos, particularmente en las zonas urbanas. Adicionalmente el efecto de aumento de emisiones biogénicas debido a aumentos de temperatura (representado como en un 30%) muestra aumentos adicionales a la formación de ozono. Sin embargo este efecto por sí solo es menor que el efecto de la temperatura solamente.

4.3.2.2. Estudios de modelación usando reducción de escala y un modelo acoplado

Se presenta la metodología y resultados preliminares de la evaluación del impacto del cambio climático en la calidad del aire en el centro de México utilizando el modelo de calidad del aire Multiscale Climate Chemistry Model (MCCM). Este, puede reproducir la calidad del aire en la región y mediante resultados de reducción de escala de escenarios de cambio climático se obtienen la meteorología y las concentraciones ambientales para dos escenarios. Los períodos estudiados son los meses de abril para los períodos de 1982 a 1990 y de 2071 a 2080. En este trabajo las emisiones antropogénicas, las concentraciones de gases efecto invernadero, el uso y el tipo de suelo se mantienen iguales en ambos períodos. Las emisiones biogénicas se calculan en línea para cada escenario, es decir, responden a las temperaturas generadas por el modelo. Los resultados preliminares muestran un incremento en la temperatura de más de 4°C para la ZMVM y en la región de hasta 3°C, la altura de capa de mezclado se incrementa en la ZMVM entre 70 y 450 m, lo cual induce un incremento en el volumen disponible para diluir los

contaminantes. Para las concentraciones máximas de ozono se observa un incremento en la región de hasta 10 ppb (15%) y particularmente para la ZVMV se observa un decremento en 6 ppb que corresponde a un 10% de la concentración esto se considera que la dilución en la vertical es importante en este proceso.

4.3.2.2.1. Metodología

A partir de la información meteorológica generada por la reducción de escala dinámica de escenarios de cambio climático, y el inventario de emisiones para la región centro de México se obtuvo la calidad del aire en la región para estos escenarios. Para ello se aplicó el modelo MCCM, Grell et al. [2000] el cual es un modelo que acopla directamente los procesos meteorológicos y químicos, incluye la química de fase gaseosa, depositación, emisiones antropogénicas y biogénicas, incorpora una descripción explícita de los procesos de precipitación y nubes, posee la capacidad de anidamientos múltiples, trabaja en arquitecturas computacionales en paralelo. MCCM posee dos mecanismos detallados de la fase gaseosa conocidos como RADM2 y RACM Stockwell et al. [1997] con 39 y 47 especies químicas respectivamente y se incluye las partículas (PM10) como un trazador pasivo. En asociación con la química de la fase gaseosa se encuentran los sub-modelos que contienen 21 y 23 frecuencias de fotólisis y se calculan de acuerdo a la cobertura de nubes, ozono, temperatura y presión en la atmósfera del modelo. Las emisiones biogénicas se calculan con base en los datos de uso de suelo, temperatura superficial y radiación. El modelo calcula simultáneamente los cambios meteorológicos y químicos en el dominio del modelo y genera las distribuciones tridimensionales dependientes del tiempo de las principales especies orgánicas e inorgánicas relevantes a la formación de oxidantes. Una ventaja del acoplamiento en línea de la meteorología y la química es que provee resultados consistentes sin la interpolación de datos en contraste con modelos no acoplados de química y transporte. Este modelo reproduce la calidad del aire en la región de forma aceptable.

Los escenarios generados fueron el de climatología para los años 80's y el de cambio climático para 2070's. De la información generada se realizaron las comparaciones de temperatura, altura de capa de mezcla y concentraciones.

4.3.2.2.2. Resultados

Para la evaluación del modelo con mediciones los resultados del MCCM se comparan con mediciones de la RAMA. Del modelo MCCM se extrajeron los datos para cada estación de monitoreo empleando una interpolación bi-lineal. Los datos del modelo se extrajeron de la primera capa que se tiene una altura de 17.5m sobre el nivel del piso.

Para comparar los resultados de los modelos se realizó un análisis estadístico de los datos de las concentraciones para las estaciones ubicadas en la ZMVM, de ahí se obtuvo el percentil 50 (p50) para cada fuente de datos (mediciones y modelos) y de cada contaminante (ver **Figura 34**). El p50 se empleó para hacer las comparaciones entre modelos aplicando las métricas estadísticas. Se consideraron 19 estaciones para ozono y 13 para temperatura. La Tabla 4 muestra el buen desempeño del modelo para abril de 2004.

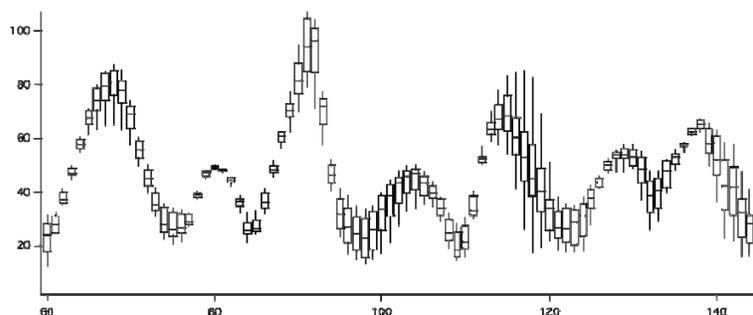


Figura 34. Análisis estadístico de los datos a evaluar de donde se obtiene el percentil 50.

Tabla 4. Métricas estadísticas de la comparación del MCCM y mediciones (RAMA)

	Temperatura		Ozono	
Índice de Concordancia	0.87		0.88	
RMSD	2.1		17.2	
RMSDs	1.3		6.3	
RMSDu	1.7		16.1	
Nge	13.6		87.7	
Nb	5.9		41.6	
ANB	3.3		12.7	
Estadístico	Modelo	Medido	Modelo	Medido
σ	2.7	3.5	25.9	25.9
Máximo	19.3	20.3	94.5	98.5
Promedio	12.8	12.4	23.9	21.3
Mínimo	9.1	8.6	0.2	3.0

Meteorología. La Figura 35 muestra la diferencia de las temperaturas promedio entre el mes de abril de 2071 y de 1982, se observa que al centro de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) existe un incremento de más de 4.5 °C y también en otros valles como el de Toluca, Morelos, Puebla y Tula se tiene incrementos de más de 2°C. Adicionalmente se observa que en los lugares de mayor aumento de temperatura, también aumenta la capa de mezcla en hasta 150 m (Figura 36). Lo anterior induce que se tenga más volumen disponible para la dilución de los contaminantes. El análisis estadístico de los valores que dan lugar a las Figuras 35 y 36 se muestra en la Tabla 5

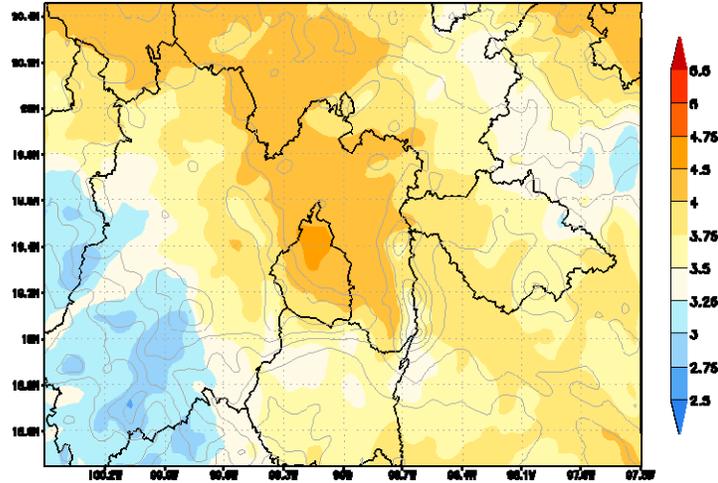


Figura 35. Diferencia en temperatura promedio 2070s y 1980s.

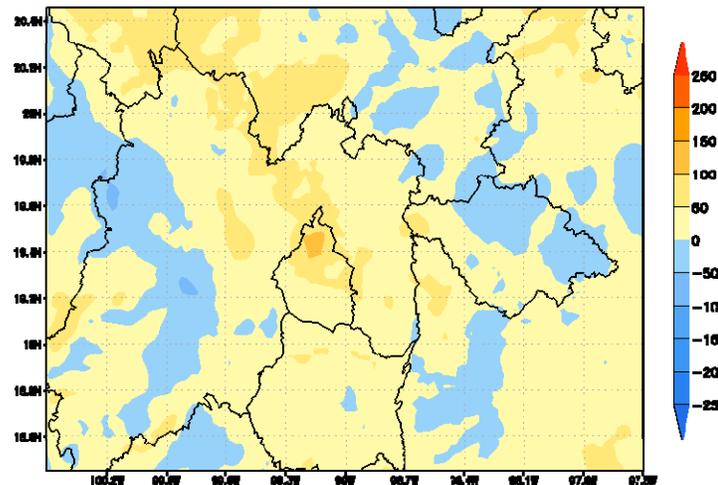


Figura 36. Diferencia de altura de capa de mezcla (m) promedio de 2070s-1980s.

Tabla 5. Promedio, desviación normal, máximo y mínimo de la altura de mezclado (PBL), y temperatura para zona urbana y cuenca entre escenarios de 1980's y 2070's

Variable	Prom	σ	Min	Max
pblh 1980's	579	850	0	3970
pblh 2070's	648	931	0	3516
T 1980's	13.6	5.0	0.6	25.1
T 2070's	18.0	4.9	5.9	29.5

Calidad del aire. Para el caso del ozono se observa que las concentraciones máximas varían de entre -173 a 245 ppb en toda la región. Para el caso de la ZMVM se observa que las concentraciones son menores durante el 2070's comparadas con las del 1980's, observándose una reducción de hasta 20 ppb en la ZMVM, lo que representa una reducción del 20%. En el

caso de la concentración promedio de ozono (8h) esta varía de -3 a 2 ppb, teniendo en la ZMVM un decremento de hasta 3 ppb. (Figura 37). El análisis estadístico de los valores representados en las Figuras 37 y 38 se muestra en la Tabla 6.

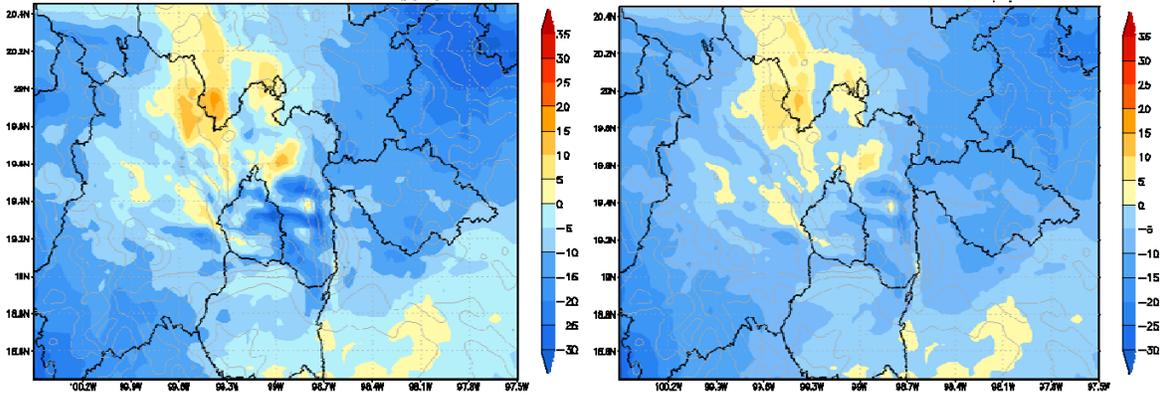


Figura 37. Diferencias concentraciones máximas ozono 2070's y 1980's en ppb (izq) y en porcentaje

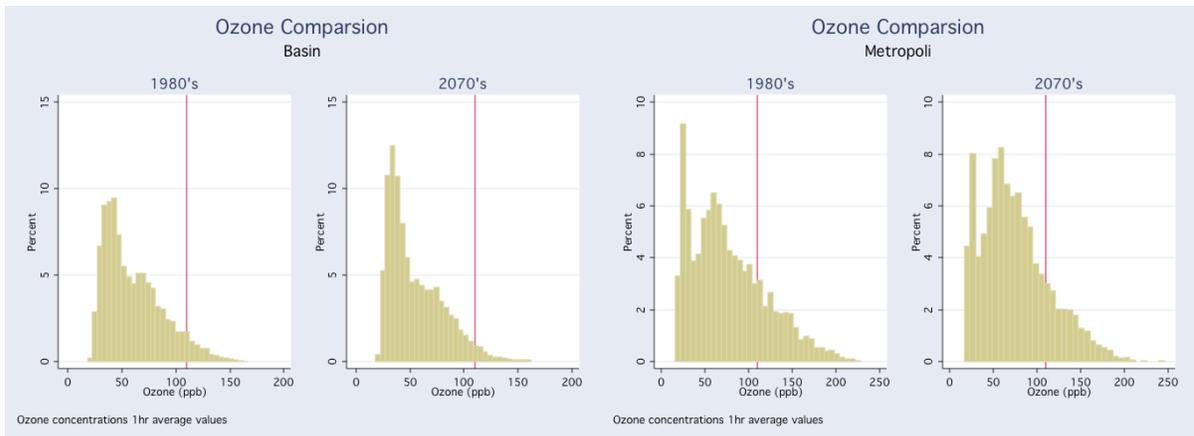


Figura 38 Distribuciones de concentraciones de ozono de 1980s 2070s, para zona cuenca y Urbana.

Tabla 6. Promedio, desviación normal, máximo y mínimo de concentraciones de ozono en ppb (máximo promedio 1 hr y 8 hrs móvil) para zona urbana y cuenca entre escenarios de 1980's y 2070's

Variable	Prom	σ	Min	Max
O ₃ 1h 1980's	42.0	46.1	0.2	221.4
O ₃ 1h 2070's	39.1	43.1	0.1	245.6
O ₃ 8h 1980's	42.0	35.6	1.0	173.1
O ₃ 8h 2070's	39.1	33.3	0.6	175.2

Análisis de Resultados. De la comparación de resultados para abril del 2004 se aprecia que el modelo posee un buen desempeño para describir tanto la temperatura como el ozono en la ZMVM (IC > 0.8). En cuanto a la comparación entre 1980's y 2070's para la temperatura y altura de capa de mezclado se observa que donde se tiene incrementos de temperatura la altura de la capa de mezclado se incrementa, haciendo que la concentración de ozono en esa región se disminuya. Por otra parte se observa incremento en las concentraciones de ozono en las zonas rurales, hacia el sur-oeste del estado de México y al norte del estado de Puebla. La variación de la capa de mezcla influye en la concentración de ozono, al comparar los escenarios se observa que se tienen variaciones de ± 20 ppb para el máximo de los promedios horarios y de -3 ppb en el promedio de los promedios móviles de 8 h. En la región de la cuenca se observan variaciones de -20 a 20 ppb para el promedio horario máximo.

De los resultados de los escenarios futuros se observa que existe un incremento en la temperatura en la ZMVM de 4 °C y en las ciudades aledañas de 2°C, para el caso de la capa de mezclado esta se incrementa entre 70 a 450 m en la ZMVM con respecto al caso base utilizado de 1980s. La variación en la altura de la capa de mezclado influye en la distribución de contaminantes, para el caso del promedio horario de ozono el valor promedio obtenido para los 2070's llega a disminuir en un 10% en comparación con los obtenidos en 1980's, sin embargo los valores máximos se mantienen iguales sobre la ZMVM.

Hay que tomar en cuenta que el acoplamiento de la meteorología con química influye en una mejor representación de la evolución de la química atmosférica ya que se obtiene las variables meteorológicas en el instante que los módulos de química, fotólisis, dispersión y difusión los requieren evitando inconsistencias en la conservación de masa que pueden ocurrir en modelos desacoplados. Así mismo los modelos acoplados reproducen mejor la distribución de concentraciones en la vertical que modelos desacoplados [Grell et al., 2004; Korsholm et al., 2008].

En este análisis no se considera cambio de uso de suelo de agrícola a urbano o un incremento en las áreas erosionables. Así mismo en este caso el modelo MCCM no considera el incremento en la concentración de CO₂ y otros gases efecto invernadero, para calcular los procesos de radiación.

4.3.2.2.3. Resumen derivadas de la reducción de escala y un modelo acoplado

El modelo MCCM de calidad del aire puede describir la meteorología y la calidad del aire en la región y con ello se puede evaluar escenarios de cambio climático, así mismo un modelo acoplado puede describir mejor los procesos físicos y químicos en la zona de estudio. De los resultados de los escenarios futuros se observa que existe un incremento en la temperatura en la ZMVM de 4 °C y en las ciudades aledañas de 2°C, para el caso de la capa de mezclado esta se incrementa entre 70 a 450 m en la ZMVM con respecto al caso base utilizado de 1980s.

La concentración de ozono es menor en el escenario de 2070s en comparación con el caso de 1980s y puede deberse al incremento en la altura de la capa de mezcla. Con lo anterior se pudo obtener el efecto del cambio climático en las concentraciones de contaminantes ambientales, observándose que pueden existir variaciones desde -20 a 20 ppb teniéndose reducciones en la concentración de ozono en la ZMVM de cerca de un 10%.

5. CONCLUSIONES

1) Las Campañas MCMA-2003 y MILAGRO-2006

La Campaña MILAGRO, así como los estudios anteriores 2002/2003, fue diseñada para investigar la fotoquímica atmosférica extremadamente activa en el área de Norte América metropolitana de mayor población. La fase de observación de la Campaña MILAGRO ha proporcionado información muy rica que podría demorar años para ser analizada y evaluada plenamente. Muchos aspectos interesantes de la química atmosférica dentro y cerca de la ZMVM son emergentes y ya se han agregado a nuestro entendimiento de las propiedades químicas y físicas de la atmósfera reactiva de la ciudad y sus impactos regionales.

Se utilizaron un gran número de instrumentos en la ZMVM durante MILAGRO tanto en superficie como mediciones de aeronaves; así mismo, se desplegaron por primera vez algunos instrumentos innovadores y técnicas de medición. La Campaña MILAGRO ha demostrado la sinergia de la utilización de múltiples plataformas de medición, instrumentación y técnicas de análisis de datos para obtener una mejor comprensión de las características físicas y químicas de las emisiones en una megaciudad. Por otra parte, el despliegue de un número importante de instrumentos avanzados, muchos de ellos funcionando en tiempo real con tiempos de respuesta (~1 s), junto con un gran número de instrumentos de monitoreo de la calidad del aire desplegados en los aviones y en los sitios de superficie, así como a bordo de varios laboratorios móviles, han proporcionado grandes oportunidades para intercomparar y evaluar una serie de instrumentos en un ambiente altamente contaminado.

Se desarrollaron varias técnicas innovadoras en 2003 y se usaron de nuevo en 2006 para evaluar los inventarios de emisiones oficiales utilizados en los modelos de calidad del aire. Se obtuvieron índices de emisión para la flota vehicular dentro de la flota promedio para varias clases de vehículo y para diferentes regímenes de manejo usando un laboratorio móvil. Fue demostrada la viabilidad de usar técnicas de “covarianza turbulenta” para medir flujos de compuestos orgánicos volátiles en un centro urbano, resultando una valiosa herramienta para validar el inventario de las emisiones. En conjunto, éstas técnicas han permitido la reevaluación de los inventarios de emisión usados en modelos de calidad del aire con observaciones de la concentración de muchas especies, y para algunos flujos.

Los estudios han proporcionado una mejor comprensión de las fuentes y las cargas atmosféricas de COVs, incluyendo la primera detección espectroscópica de glioxal en la atmósfera y un análisis de la fracción alta de formaldehído en aire ambiente proveniente de fuentes de emisión primarias. El uso de gas licuado de petróleo continuó siendo una fuente importante de alcanos de bajo peso molecular. La evaporación de combustible y emisiones industriales son fuentes importantes de COVs aromáticos y metanol en la cuenca. También existen fuentes muy grandes de metanol en la cuenca de la ZMVM que no son biogénicas. Se encontró que las dos especies medidas más importantes de COVs en términos de reactividad de OH fueron el formaldehído y acetaldehído. Los aldehídos son los componentes más importantes de la reactividad en las masas de aire expedidas por la ciudad. Estos compuestos son producidos por la oxidación de los COVs en la atmósfera, y algunos también son emitidos directamente. A pesar de su importancia, estos compuestos no se miden rutinariamente.

Los estudios han mejorado significativamente la caracterización de formación de ozono y su sensibilidad en los cambios de emisiones de COVs y óxidos de nitrógeno. Los resultados demuestran que en la ZMVM esa formación de smog fotoquímico en la región urbana del

centro está limitada por los COV. La formación de ozono en el área rural circundante es principalmente limitada por NO_x , pero puede ser limitada por los COV, y el rango de la limitación por NO_x o COV en esas áreas depende de la meteorología. Aunque la formación del smog fotoquímico urbano está limitada por COVs, las reducciones de emisiones de NO_x pueden reducir la formación de oxidantes regionales. La producción de ozono continúa durante varios días en las masas de aire expedidas por la ciudad, debido a la formación de nitratos de peroxi-acetilo que aumentan eficientemente la vida de los NO_x .

Se ha obtenido también un conocimiento mucho más extenso sobre la composición, distribución del tamaño y cargas de masa atmosféricas de PM fino primario y secundario, así como una mejor comprensión de la evolución y de las propiedades radiativas de los aerosoles. Los resultados de las mediciones en superficie y de las aeronaves confirman que las plumas de contaminantes de las megaciudades constituyen fuentes significativas de aerosoles tanto primarias como secundarias en escala regional. El carbono negro y los aerosoles orgánicos secundarios contribuyen a los niveles de dispersión simple de albedo en la ZMVM y viento abajo en donde son substancialmente más pequeños que en otras áreas (como en la zona este de Estados Unidos). Los estudios de MILAGRO han reportado aumentos significativos en la absorción de radiación UV-visible proveniente de la quema de biomasa, aerosoles orgánicos secundarios, y componentes de aerosoles carbonáceos envejecidos. Los resultados apuntan hacia un transporte significativo de aerosoles, la mayoría en la capa inferior de la atmósfera, pero pueden ser exportados y ascender hacia la troposfera libre por medio de patrones de ventilación. Los datos de satélite de aerosoles están siendo mejorados utilizando comparaciones con mediciones de radiación y de las propiedades de los aerosoles en la superficie y los obtenidos por avión.

2) Impactos de la región de Tula en la calidad del aire de la ZMVM

En este estudio hemos reportado también los resultados de nuestros análisis sobre los posibles impactos que las emisiones generadas en el complejo industrial de Tula pueden tener en los niveles de calidad del aire de la ZMVM. Las emisiones de SO_2 , CO y de NO_x provenientes de algunas de las fuentes industriales más importantes en la región de Tula han sido estudiadas por varios métodos que, en lo general, concuerdan en la magnitud de los flujos de emisión estimados. Sin embargo, parte de las diferencias encontradas en los resultados reportados se deben a las incertidumbres asociadas con las técnicas de estimación utilizadas y también a la variabilidad de corto plazo intrínseca en las fuentes de emisión, lo cual sugiere que hay que tomar con cautela su extrapolación para la evaluación de inventarios de emisiones.

Los estudios revisados y que incluyen la campaña de mediciones MILAGRO en la región Tula-Tepeji han permitido aumentar nuestro conocimiento de los impactos de las fuentes de emisión en esta región. Aunque existen evidencias de variabilidad de largo plazo que sugieren que las emisiones de SO_2 de la zona industrial de Tula han decrecido paulatinamente en los últimos años, es también claro que en la región de Tula existen fuentes industriales importantes que pueden potencialmente contribuir a deteriorar la calidad del aire regionalmente. Por ello, es necesario mantener un ejercicio constante de mediciones de contaminantes clave en la región.

En este reporte hemos presentado los avances actuales obtenidos por las actividades de modelación y de análisis estadísticos que estamos realizando para determinar la magnitud y características de los impactos que las emisiones de contaminantes de la zona industrial en Tula pueden tener en la calidad del aire de la ZMVM. Ambos procedimientos, la modelación y los análisis estadísticos, son complementarios y permiten estudiar los impactos tanto en forma episódica como en largo plazo.

Las actividades de modelación mostraron la viabilidad del uso del modelo regional de calidad del aire para estudiar impactos regionales de fuentes puntuales con tasas de emisión intensas. Tanto las emisiones simulados para Tula y las del volcán mostraron que los impactos en los niveles de SO₂ en la ZMVM están fuertemente ligados a los patrones de vientos predominantes. En ese sentido, la habilidad para cuantificar con precisión los impactos en sitios receptores dentro de la ciudad depende en gran medida en la capacidad de los modelos meteorológicos para simular adecuadamente las características de transporte de contaminantes dentro de la cuenca. En general se encontró que durante el periodo de simulación alrededor de la mitad de los impactos en las concentraciones de SO₂ en la ZMVM se debieron a las emisiones originadas en el complejo de Tula y menos del 10% proveniente del volcán, con el balance remanente debido a las fuentes locales. Estos resultados aplican solo durante el periodo de simulación.

Los resultados de modelación de los datos de superficie sugieren que Tula es una fuente más significativas de SO₂ impactos en la ZMVM que el volcán Popocatepetl. Incluso en casos donde la pluma del volcán se transportó encima de la cuenca en el modelo, la estratificación vertical previno impactos en la superficie en la realidad. En general, el modelo mostro un acuerdo suficiente con los datos para ser capaz de apoyar las conclusiones presentadas. Sin embargo, se presentaron casos con deficiencias importantes en el modelo que estuvieron relacionadas con la resolución vertical del modelo WRF. Es preciso continuar trabajando para mejorar aun más la precisión de las simulaciones meteorológicas y de emisión de las fuentes regionales y locales dentro de la cuenca de la ZMVM.

Los resultados de la aplicación independiente de los tres métodos estadísticos descritos en este reporte sugieren que el impacto de las emisiones regionales de SO₂ en la Ciudad de México en el largo plazo se aproxima al 18 % de las concentraciones de SO₂ observadas. La interpretación de este resultado considerar que los impactos regionales descritos incluyen tanto las emisiones volcánicas del Popocatepetl como del complejo industrial de Tula. Esto sugiere también que la contribución de las fuentes locales de SO₂ en la ciudad es muy importante en la determinación de la magnitud de los impactos a largo plazo. Sin embargo, los análisis estadísticos descritos en este reporte sugieren que la contribución de largo plazo de SO₂ a los impactos en la ZMVM es mínima, aunque tal vez sean un poco más significativos en el sureste de la ciudad.

Ambas técnicas (modelación –de corto plazo- y análisis estadísticos –de largo plazo) sugieren resultados similares en cuanto a la influencia de las emisiones volcánicas en la ciudad. Esto no indica que tal influencia no esté presente sino que es menor en

comparación con las influencias de emisiones de SO₂ locales (concentradas predominantemente en el Norte de la ciudad) y/o de transporte regional (Tula). Más aun, este resultado no excluye que -dada las condiciones apropiadas de transporte- sea posible una influencia muy grande sobre la ciudad en el corto plazo para un evento de emisión volcánico determinado. También, esto sugiere fuertemente que los impactos a largo plazo del volcán tienen un alcance espacial mucho mayor que a una escala local (~60 a 100 km), lo cual subraya su importancia como materia de estudio para entender los efectos de cambio climático regional y global.

3) Impactos del cambio climático en la calidad del aire del ZMVM

Con la aproximación de análisis de sensibilidad, investigamos el impacto del aumento de temperatura en concentraciones de ozono en la ZMVM utilizando el modelo de calidad del aire CAMx, mediante un aumento sistemático y homogéneo de temperatura. Los escenarios utilizados incluyeron casos bien validados de la calidad del aire para la ZMVM. Los resultados muestran que el máximo ozono aumenta linealmente con temperatura para el rango de aumento de temperatura estudiado. La sensibilidad con respecto a la temperatura se asemeja a valores de otros estudios en Europa y Estados Unidos, particularmente en las zonas urbanas. Adicionalmente el efecto de aumento de emisiones biogénicas debido a aumentos de temperatura (representado como en un 30%) muestra aumentos adicionales a la formación de ozono. Sin embargo este efecto por sí solo es menor que el efecto de la temperatura solamente.

Con la aproximación de reducción de escala dinámica y un modelo acoplado (MCCM), los resultados de simulación de los efectos del cambio climático sobre la calidad del aire sugieren. Que existe un incremento en la temperatura en la ZMVM de más de 4 °C y en las ciudades aledañas del orden de más de 2°C, para el caso de la capa de mezclado esta se incrementa ligeramente en la ZMVM con respecto al caso base utilizado de 1982. La concentración de ozono es menor en el escenario de los 2070s en comparación con los años 1980s y puede deberse al incremento en la altura de la capa de mezcla. Con lo anterior se pudo obtener el efecto del cambio climático en las concentraciones de contaminantes ambientales, observándose que pueden existir variaciones desde -20 a 20 ppb en la zona urbana, de -25 a 15 ppb en la cuenca aunque existe una variabilidad espacial significativa.

Las aparentes diferencias entre las dos aproximaciones indican la necesidad de estudios crecientemente más complejos que vayan incluyendo nuevas variables o forzantes como el cambio en las propiedades ópticas y térmicas de la superficie por el cambio de uso, el cambio en la especiación de emisiones, su intensidad y distribución espacial por el cambio tecnológico, aplicación de medidas de control y la expansión urbana.

En resumen, MILAGRO es la primera valoración del problema de calidad del aire regional en una megaciudad. Los resultados proveen una oportunidad de estudiar procesos importantes pero pobremente entendidos (el acoplamiento de las fases gases, aerosoles, radiación y la

meteorología) en el aire urbano y han mejorado además nuestro entendiendo de la importancia de diferentes fuentes de emisiones (antropogénicas, quema de biomasa, naturales) y han provisto de información útil para los tomadores de decisiones para el diseño adecuado de planes de manejo de la calidad del aire y permiten además a la sociedad global mejorar el entendimiento de cómo la urbanización futura influirá en composición atmosférica en escalas geográficas grandes. Además, los análisis de la información obtenida proveen una oportunidad excelente para los estudiantes locales e internacionales para trabajar con expertos multinacionales en disciplinas diferentes y es una oportunidad para promover la colaboración entre el personal técnico local, oficiales gubernamentales, y científicos internacionales.

BIBLIOGRAFÍA

- Aiken, A.C., P. F. DeCarlo, J. H. Kroll, D. R. Worsnop, J. A. Huffman, K. S. Docherty, I. M. Ulbrich, C. Mohr, J. R. Kimmel, D. Sueper, Y. Sun, Q. Zhang, A. Trimborn, M. Northway, P. J. Ziemann, M. R. Canagaratna, T. B. Onasch, M. R. Alfarra, A. S. H. Prevot, J. Dommen, J. Duplissy, A. Metzger, U. Baltensperger, and J. L. Jimenez: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 42, 4478-4485, 2008.
- Aiken, A. C., D. Salcedo, M. J. Cubison, J. A. Huffman, P. F. DeCarlo, I. M. Ulbrich, K. S. Docherty, D. Sueper, J. R. Kimmel, D. R. Worsnop, A. Trimborn, M. Northway, E. A. Stone, J. J. Schauer, R. M. Volkamer, E. Fortner, B. de Foy, J. Wang, A. Laskin, V. Shutthanandan, J. Zheng, R. Zhang, J. Gaffney, N. A. Marley, G. Paredes-Miranda, W. P. Arnott, L. T. Molina, G. Sosa, and J. L. Jimenez: Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) - Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6633-6653, 2009a.
- Aiken, A. C., de Foy, B., Wiedinmyer, C., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Wehrli, M. N., Szidat, S., Prevot, A. S. H., Noda, J., Wacker, L., Volkamer, R., Fortner, E., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G., Querol, X., and Jimenez, J. L.: Mexico City Aerosol Analysis during MILAGRO using High Resolution Aerosol Mass Spectrometry at the Urban Supersite (T0). Part 2: Analysis of the Biomass Burning Contribution and the Modern Carbon Fraction, *Atmos. Chem. Phys.*, submitted, 2009b.
- Apel, E. C., et al.: Chemical evolution of volatile organic compounds in the outflow of the Mexico City Metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, to be submitted, 2009.
- Atkinson, R.: Gas phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *Atmos. Environ.*, 24A, 1-41, 1990.
- Aw, J., and M.J. Kleeman: Evaluating the first-order effect of intraannual temperature variability on urban air pollution. *J. Geophys. Res.*, 108, 2003.
- Baertsch-Ritter, N., J. Keller, J. Dommen, and A. S. H. Prevot: Effects of various meteorological conditions and spatial emission resolutions on the ozone concentration and ROG/NOx limitation in the Milan area (I), *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 423-438, 2004.
- Bossert, J. E.: An investigation of flow regimes affecting the Mexico City region, *J. Appl. Meteorol.*, 36, 119-140, 1997.
- Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Ochoa, C., Rappenglueck, B., Russell, L. M., and Arnott, P.: Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's megapolis, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5711-5727, 2009.
- Bei, N., de Foy, B., Lei, W., Zavala, M., and Molina, L. T.: Using 3DVAR data assimilation system to improve ozone simulations in the Mexico City Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7353-7366, 2008.
- Blake, D. R. and Rowland, F. S.: Urban leakage of liquefied petroleum gas and its impact on Mexico City air quality, *Science*, 269, 953-956, 1995.
- Borja-Aburto, V. H., Loomis, D. P., Bangdiwala, S. I., Shy, C. M., and Rascon-Pacheco, R. A.: Ozone, suspended particulates, and daily mortality in Mexico City, *Am. J. Epidemiol.* 145, 258-268, 1997.
- Calderon-Garciduenas, L., Franco-Lira, M., Torres-Jardon, R., Henriquez-Roldan, C., Barragan-Mejia, G., Valencia-Salazar, G. González-Maciel A., Reynoso-Robles, R., Villarreal-Calderón, R., Reed, W.: Pediatric respiratory and systemic effects of chronic air pollution exposure: Nose, lung, heart, and brain pathology, *Toxicol. Pathol.*, 35, 154-162, 2007.
- CAM: Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 2002-2010, Comisión Ambiental Metropolitana, Mexico, 2002.
- Camalier, L, W. M. Cox, and P. Dolwick: The effects of meteorology on ozone in urban areas and their use in assessing ozone trends. *Atmos. Environ.*, 41, 7127-7137, 2007.
- Castillejos M., Borja-Aburto V. H., Dockery D. W., Gold D. R., Loomis D.: Coarse Particles and Mortality in Mexico City. *Inhalation Toxicology*, 12, 61-72, 2000.

- CCA-UNAM, Centro de Ciencias de la Atmosfera, Universidad Nacional Autónoma de México: Monitoreo y Modelación de las Emisiones a la Atmósfera en Tula, Informe Parcial a la Comisión Federal de Electricidad, CFE, Mayo del 2008.
- Chow, J., J. G. Watson, S. A. Edgerton, E. Vega: Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in México City during winter 1997, *J. Science of the Total Environment*, 287, 177-201, 2002a.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Edgerton, S. A., Vega, E., and Ortiz, E.: Spatial differences in outdoor PM₁₀ mass and aerosol composition in Mexico City, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 52, 423-434, 2002b.
- Christian, T. J., R. J. Yokelson, B. Cárdenas, L. T. Molina, G. Engling, and S. C. Hsu: Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 10101-10152, 2009.
- Coles, S.: Threshold models, in *An Introduction to statistical modeling of extreme values*, Springer series in statistics, ISBN 1-85233-459-2, 74-90, 2001.
- Crouse, J. D., P. F. DeCarlo, D. R. Blake, L. K. Emmons, T. L. Campos, E. C. Apel, A. D. Clarke, A. J. Weinheimer, D. C. McCabe, R. J. Yokelson, J. L. Jimenez, and P. O. Wennberg: Biomass burning and urban air pollution over the Central Mexican Plateau, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4929-4944, 2009.
- Dawson, J. P., P. J. Adam, and S. N. Pandis: Sensitivity of ozone to summertime climate in the eastern USA: A modeling case study, *Atmos. Environ.*, 41, 1494-1511, 2007.
- Dawson, J. P., P. N. Racherla, B. H. Lynn, P. J. Adams, and S. N. Pandis: Impacts of climate change on regional and urban air quality in the eastern United States: Role of meteorology, *J. Geophys. Res.*, 114, D05308, doi:10.1029/2008JD009849, 2009.
- DeCarlo, P. F., E. J. Dunlea, J. R. Kimmel, A. C. Aiken, D. Sueper, J. Crouse, P. O. Wennberg, L. Emmons, Y. Shinozuka, A. Clarke, J. Zhou, J. Tomlinson, D. R. Collins, D. Knapp, A. J. Weinheimer, D. D. Montzka, T. Campos, and J. L. Jimenez: Fast airborne aerosol size and chemistry measurements above Mexico City and Central Mexico during the MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4027-4048, 2008.
- de Foy, B., E. Caetano, V. Magaña, A. Zitácuaro, B. Cárdenas, A. Retama, R. Ramos, L.T. Molina, and M.J. Molina: Mexico City Basin Wind Circulation during the MCMA-2003 Field Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2267-2288, 2005.
- de Foy, B., J. R. Varela, L.T. Molina, and M.J. Molina: Rapid Ventilation of the Mexico City Basin and Regional Fate of the Urban Plume, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2321-2335, 2006a.
- de Foy, B., Clappier, A., Molina, L. T., and Molina, M. J.: Distinct wind convergence patterns in the Mexico City basin due to the interaction of the gap winds with the synoptic flow, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 1249-1265, 2006b.
- de Foy, B., Lei, W., Zavala, M., Volkamer, R., Samuelsson, J., Mellqvist, J., Galle, B., Martínez, A.-P., Grutter, M., Retama, A., and Molina, L. T.: Modelling constraints on the emission inventory and on vertical dispersion for CO and SO₂ in the Mexico City Metropolitan Area using Solar FTIR and zenith sky UV spectroscopy, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 781-801, 2007.
- de Foy, B., J. D. Fast, S. J. Paech, D. Phillips, J. T. Walters, R. L. Coulter, T. J. Martin, M. S. Pekour, W. J. Shaw, P. P. Kastendeuch, N. A. Marley, A. Retama, and L. T. Molina: Basin-scale wind transport during the MILAGRO field campaign and comparison to climatology using cluster analysis. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1209-1224, 2008.
- de Foy, B., Zavala, M., Bei, N., and Molina, L. T.: Evaluation of WRF mesoscale simulations and particle trajectory analysis for the MILAGRO field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4419- 4438, 2009a.
- de Foy, B., N. Bei, S. C. Herndon, L. G. Huey, A.-P. Martínez, L. G. Ruiz-Suárez, E. C. Wood, M. Zavala, and L. T. Molina: Hit from both sides: tracking industrial and volcanic plumes in Mexico City with surface measurements and OMI SO₂ retrievals during the MILAGRO field campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 16563-16605, 2009b.
- de Gouw, J. A., Welsh-Bon, D., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, L., Baker, A. K., Beyersdorf, A. J., Blake, D. R., Canagaratna, M., Celada, A. T., Huey, L. G., Junkermann, W., Onasch, T. Salcido, A., B., Sjostedt, S. J., Sullivan, A. P., Tanner, D. J., Vargas, O., Weber, R. J., Worsnop, D. R., Yu, X. Y., and Zaveri, R.: Emission and chemistry of organic carbon in the gas and aerosol phase at a sub-urban

- site near Mexico City in March 2006 during the MILAGRO study, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3425-3442, 2009.
- Delgado-Granados, H., Gonzalez, L. C., and Sanchez, N. P.: Sulfur dioxide emissions from Popocatepetl volcano (Mexico): case study of a high-emission rate, passively degassing erupting volcano, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 108, 107–120, 2001.
- Dentener, F., D. Stevenson, K. Ellingsen, T. Van Noije, M. Scultze, et al.: The global atmospheric environment for the next generation, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3586–3594, 2006.
- DGCENICA: Campana de monitoreo de calidad del aire en la region Tula-Tepeji-Zumpango del 20 de octubre al 5 de diciembre del 2008, Report provided by CENICA, 2009.
- Diaz-Nigenda, E., et al.: A modeling study of Aeolian erosion enhanced by surface wind confluences over Mexico City, to be submitted, 2009.
- Docherty, K. S., Stone, E. A., Ulbrich, I. M., DeCarlo, P. F., Snyder, D. C., Schauer, J. J., Peltier, R. E., Weber, R. J., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Grover, B. D., Eatough, D. J., and Jimenez, J. L.: Apportionment of Primary and Secondary Organic Aerosols in Southern California during the 2005 Study of Organic Aerosols in Riverside (SOAR), *Environ. Sci. Technol.*, 42, 7655–7662, doi: 10.1021/es8008166, 2008.
- Doran, J. C., Barnard, J. C., Arnott, W. P., Cary, R., Coulter, R., Fast, J. D., Kassianov, E. I., Kleinman, L., Laulainen, N. S., Martin, T., Paredes-Miranda, G., Pekour, M.S., Shaw, W. J., Springston, S. R., and Yu., X.-Y.: The T1-T2 study: Evolution of aerosol properties downwind of Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1585-1598, 2007.
- Doran, J. C., Fast, J. D., Barnard, J. C., Laskin, A., Desyaterik, Y., Gilles, M. K., and Hopkins, R.J.: Applications of Lagrangian dispersion modeling to the analysis of changes in the specific absorption of elemental carbon, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1377-1389, 2008.
- Doskey, P. V., Porter, J. A., and Scheff, P.A.: Source fingerprints for volatile non-methane hydrocarbons, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 42, 1437–1445, 1992.
- Dunn, M., Jimenez, J. L., Baumgardner, D., Castro, T., McMurry, P. H., and Smith, J. N.: Measurements of Mexico City nanoparticle size distributions: Observations of new particle formation and growth, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L10102, doi:10.1029/2004GL019483, 2004.
- Dusanter, S., D. Vimal, P. S. Stevens, R. Volkamer, and L. T. Molina: Measurements of OH and HO₂ concentrations during the MCMA-2006 field campaign – Part 1: Deployment of the Indiana University laser-induced fluorescence instrument, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1665-1685, 2009a.
- Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P. S., Volkamer, R., Molina, L.T., Baker, A., Meinardi, S., Blake, D., Sheehy, P., Merten, A., Fortner, E., Zheng, J., Zhang, R., Junkermann, W., Dubey, M., Rahn, T., Eichinger, B., Lewandowski, P., Prueger, J., and Holder, H.: Measurements of OH and HO₂ Concentrations during the MCMA-2006 Field Campaign: Part 2 – Model Comparison and Radical Budget, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6655-6675, 2009b.
- Dzepina, K., Arey, J., Marr, L.C., Worsnop, D. R., Salcedo, D., Zhang, Q., Onasch, T. B., Molina, L. T., Molina, M. J., and Jimenez, J. L.: Detection of Particle-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mexico City using an Aerosol Mass Spectrometer, *Int. J. Mass Spec.*, 263, 152-170, 2007.
- Dzepina, K., R. M. Volkamer, S. Madronich, P. Tulet, I. M. Ulbrich, Q. Zhang, C. D. Cappa, P. J. Ziemann, and J. L. Jimenez: Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5681-5709, 2009.
- ENVIRON: CAMx, comprehensive air quality model with extensions, User's Guide, Tech. Rep. Version 4.50, ENVIRON International Corporation, 2008.
- EPA: Assessment of the Impacts of Global Change on Regional U.S. Air Quality: A Synthesis of Climate Change Impacts on Ground-Level Ozone (An Interim Report of the U.S. EPA Global Change Research Program). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-07/094F, 2009.
- Evans, J., J. Levy, J. Hammitt, C. Santos-Burgoa, M. Castillejos, M. Caballero-Ramirez, M. Hernandez-Avila, H. Riojas-Rodriguez, L. Rojas-Bracho, P. Serrano-Trespalacios, J.D. Spengler, and H. Suh:

- Health benefits of air pollution control, in *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Molina, L.T., Molina, M.J., Eds., Kluwer Academic Publishers, 103-136, 2002.
- Fast, J. D. and Zhong, S. Y.: Meteorological factors associated with inhomogeneous ozone concentrations within the Mexico City basin, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 103, 18927–18946, 1998.
- Fast, J. D., de Foy, B., Rosas, F. A., Caetano, E., Carmichael, G., Emmons, L., McKenna, D., Mena, M., Skamarock, W., Tie, X., Coulter, R. L., Barnard, J. C., Wiedinmyer, C., and Madronich, S.: A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2233–2257, 2007.
- Fast, J., A. C. Aiken, J. Allan, L. Alexander, T. Campos, M. R. Canagaratna, E. Chapman, P. F. DeCarlo, B. de Foy, J. Gaffney, J. de Gouw, J. C. Doran, L. Emmons, A. Hodzic, S. C. Herndon, G. Huey, J. T. Jayne, J. L. Jimenez, L. Kleinman, W. Kuster, N. Marley, L. Russell, C. Ochoa, T. B. Onasch, M. Pekour, C. Song, I. M. Ulbrich, C. Warneke, D. Welsh-Bon, C. Wiedinmyer, D. R. Worsnop, X.-Y. Yu, and R. Zaveri: Evaluating simulated primary anthropogenic and biomass burning organic aerosols during MILAGRO: implications for assessing treatments of secondary organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6191-6215, 2009.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., et al.: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in “Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change” [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller (eds.)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- Fortner, E. C., Zheng, J., Zhang, R., Knighton, W. B., Volkamer, R. M., Sheehy, P., Molina, L.T., and Andre, M.: Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(2), 467-481, 2009.
- Galle, B., C. Oppenheimer, A. Geyer, A.J.S. McGonigle, M. Edmonds, and L. Horrocks: A miniaturized ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 119, 241-254, 2002.
- Garcia, A. R. , R. Volkamer, L. T. Molina, M. J. Molina, J. Samuelson, J. Mellqvist, B. Galle, S. C. Herndon, and C. E. Kolb: Separation of emitted and photochemical formaldehyde in Mexico City using a statistical analysis and a new pair of gas-phase tracers, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4545-4557, 2006.
- García-Reynoso, J.A., C.G. Reséndiz-Martínez: Identificación del Origen de Fuentes de Emisiones Extraordinarias de SO₂ Registradas en la Zona Metropolitana del Valle de México, to be submitted to *Revista Internacional en Contaminación Ambiental*, 2009.
- Glahn, H. R., and D. A. Lowry, The use of model output statistics (MOS) in objective weather forecasting. *J. Appl. Meteor.*, 11, 1203-1211, 1972.
- Grell, G. A., S. Emeis, W. R. Stockwell, T. Schoenemeyer, R. Forkel, J. Michalakes, R. Knoche, and W. Seild: Application of a multiscale, coupled MM5/Chemistry model to the complex terrain of the VOLTAP valley campaign. *Atmos. Environ.*, 34, 1435-1453, 2000.
- Grell, G. A., R. Knoche, S. E. Peckman, and S. A. McKeen: Online versus offline air quality modeling on cloud-resolving scales, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L16177, doi:10.1029/2004GL020175, 2004
- Gilardoni, S., Liu, S., Takahama, S., Russell, L. M., Allan, J. D., Steinbrecher, R., Jimenez, J. L., Decarlo, P. F., Dunlea, E. J., and Baumgardner, D.: Characterization of organic ambient aerosol during MIRAGE 2006 on three platforms, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5417-5432, 2009.
- Greenberg, J. P., Guenther, A. B., and Turnipseed, A.: Tethered balloon-based soundings of ozone, aerosols, and solar radiation near Mexico City during MIRAGE-MEX, *Atmos. Environ.*, 16, 2672-2677, doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.019, 2009.
- Grutter, M., R. Basaldud, C. Rivera, R. Harig, W. Junkerman, E. Caetano, and H. Delgado-Granados: SO₂ emissions from Popocatepetl volcano: emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6655-6663, 2008.
- Hair, J.W., C. A. Hostetler, A. L. Cook, D. B. Harper, R. A. Ferrare, T. L. Mack, W. Welch, L.R. Isquierdo, and F. E. Hovis: Airborne high spectral resolution Lidar for profiling aerosol optical properties. *Appl. Opt.*, 47, 6734-6752, 2008, and references therein.

- Hennigan, C. J., Sullivan, A. P., Fountoukis, C. I., Nenes, A., Hecobian, A., Vargas, O., Peltier, R. E., Case Hanks, A. T., Huey, L. G., Lefer, B. L., Russell, A. G., and Weber, R. J.: On the volatility and production mechanisms of newly formed nitrate and
- Herndon, S., T. B. Onasch, E. C. Wood, J. H. Kroll, M.R. Canagaratna, J.T. Jayne, M.A. Zavala, W. Berk Knighton, C. Mazzoleni, M.K. Dubey, I.M. Ulbrich, J.L. Jimenez, R. Seila, J.A. de Gouw, B. de Foy, J. Fast, L.T. Molina, C.E. Kolb and D.R. Worsnop: Correlation of secondary organic aerosol with odd oxygen in Mexico City, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L15804, submitted, doi:10.1029/2008GL034058, 2008.
- Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Aiken, A. C., Bessagnet, B., Curci, G., Fast, J., Lamarque, J.-F., Onasch, T. B., Roux, G., Schauer, J. J., Stone, E. A., and Ulbrich, I. M.: Modeling organic aerosols during MILAGRO: importance of biogenic secondary organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6949-6981, 2009.
- Hopke, P. K., Cohen, D. D., Begum, B. A., Biswas, S. K., Ni, B., Pandit, G. G., Santoso, M., Chung, Y.-S., Davy, P., Markwitz, A., Waheed, S., Siddique, N., Santos, F. L., Pabroa, P. C. B., Seneviratne, M. C. S., Wimolwattanapun, W., Bunprapob, S., Vuong, T. B., Hien, P. D., and Markowicz, A.: Urban air quality in the Asian region. *Sci. Total Environ.*, 404, 103-112, 2008.
- Hogrefe, C., B. Lynn, K. Civerolo, J.-Y. Ku, J. Rosenthal, C. Rosenzweig, R. Goldberg, S. Gaffin, K. Knowlton, and P. L. Kinney: Simulating changes in regional air pollution over the eastern United States due to changes in global and regional climate and emissions, *J. Geophys. Res.*, 109, D22301, doi:10.1029/2004JD004690, 2004.
- IMP, Instituto Mexicano del Petróleo: Análisis del monitoreo atmosférico en el corredor industrial Tula-Tepeji-zumpango. IMP PS-SMA-IF-F.21571-39-CA-08. Diciembre 2008.
- IMP, Instituto Mexicano del Petróleo: Estudio de las emisiones de la zona industrial de Tula y su impacto en la calidad del aire regional. No. PS-MAS-IF-F.21393, Noviembre, 2006.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Solomon, S; Qin, D; Manning, M; et al.; (eds.)). Cambridge, UK and New York, NY: Cambridge University Press, 996 pp.
- Jauregui, E.: Local wind and air pollution interaction in the Mexico basin, *Atmosfera*, 1, 131-140, 1988.
- Jauregui, E.: Climate change in Mexico during the historical and instrumented periods. *Quaternary Int.* Pergamon Elsevier Science, *Ingl.* 43, 7-17, 1997.
- Jauregui, E.: The urban climate of Mexico City, *Tech. Conf. on Urban Climatology*, WMO, 652, 26-45, 1986.
- Jazcilevich, A., V. Fuentes, E. Jauregui, and E. Luna: Simulated urban climate response to historical land use modification in the basin of Mexico, *Climate Change*, 44, 515-536, 2000.
- Jazcilevich, A., et al.: A study of air pollution flow patterns affecting the Central Region of Mexico using an Air Quality Prognostic Model, *Atm., Environ.*, 36, 183-193, 2003.
- Jazcilevich, A. D., Garcia, A. R., and Caetano, E.: Locally induced surface air confluence by complex terrain and its effects on air pollution in the valley of Mexico, *Atmos. Environ.*, 39, 5481-5489, 2005.
- Jimenez, J. C., Raga, G. B., Baumgardner, D., Castro, T., Rosas, I., Baez, A., and Morton, O.: On the composition of airborne particles influenced by emissions of the volcano Popocatepetl in Mexico, *Nat. Hazards*, 31, 21-37, 2004.
- Johansson, M., Rivera, C., de Foy, B., Lei, W., Song, J., Zhang, Y., Galle, B., Molina, L.: Mobile mini-DOAS measurement of the outflow of NO₂ and HCHO from Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5647-5653, 2009.
- Johnson, K. S., Zuberi, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Iedema, M. J., Cowin, J. P., Gaspar, D. J., Wang, C., and Laskin, A.: Processing of soot in an urban environment: case study from the Mexico City Metropolitan Area, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3033-3043, 2005.
- Johnson, K. S., B. de Foy, B. Zuberi, L. T. Molina, M. J. Molina, Y. Xie, A. Laskin, and V. Shutthanandan: Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 4591-4600, 2006.

- Karl, T., E. Apel, A. Hodzic, D. D. Riemer, D. R. Blake, and C. Wiedinmyer: Emissions of volatile organic compounds inferred from airborne flux measurements over a megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 271-285, 2009.
- Khokhar, M., Frankenberg, C., Van Roozendaal, M., Beirle, S., Kuhl, S., Richter, A., Platt, U., and Wagner, T.: Satellite observations of atmospheric SO₂ from volcanic eruptions during the time-period of 1996–2002, *Adv. Space Res.*, 36, 879–887, doi:{10.1016/j.asr.2005.04.114}, 2005.
- Kleinman, L.I., S. R. Springston, P. H. Daum, Y.-N. Lee, L. J. Nunnermacker, G. I. Senum, J. Wang, J. Weinstein-Lloyd, M. L. Alexander, J. Hubbe, J. Ortega, M. R. Canagaratna, and J. Jayne: The time evolution of aerosol composition over the Mexico City plateau, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1559-1579, 2008.
- Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, R. J., Jimenez, J. L., Zhang, Q., and Worsnop, D. R.: Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112, D01203, doi: 10.1029/2006JD007056, 2007.
- Krotkov, N., Carn, S., Krueger, A., Bhartia, P., and Yang, K.: Band residual difference algorithm for retrieval of SO₂ from the aura Ozone Monitoring Instrument (OMI), *IEEE T. Geosci. Remote Sens.*, 44, 1259–1266, doi:{10.1109/TGRS.2005.861932}, 2006.
- Langner, J., R. Bergstrom, and V. Foltescu: Impact of climate change on surface ozone and deposition of sulphur and nitrogen in Europe, *Atmos. Environ.*, 39, 1129–1141, 2005.
- Lawrence, M. G., Butler, T. M., Steinkamp, J., Gurjar, B. R., and Lelieveld, J.: Regional pollution potentials of megacities and other major population centers, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 3969–3987, 2007.
- Lei, W., B. de Foy, M. Zavala, R. Volkamer, and L.T. Molina: Characterizing ozone production in the Mexico City Metropolitan Area: a case study using a chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1347-1366, 2007.
- Lei, W., M. Zavala, B. de Foy, R. Volkamer, and L. T. Molina: Characterizing ozone production and response under different meteorological conditions in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7571-7581, 2008.
- Lei, W., M. Zavala, B. de Foy, R. Volkamer, M.J. Molina, and L.T. Molina: Impact of primary formaldehyde on air pollution in the Mexico City Metropolitan Area, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2607-2618, 2009.
- Leung, L. R., and W. I. Gustafson Jr.: Potential regional climate and implications to U.S. air quality, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L16711, doi:10.1029/2005GL022911, 2005.
- Lewandowski, P.A., W. E. Eichinger, H. Holder, and J. Prueger: Vertical distribution of aerosols in Mexico City during MILAGRO-2006 campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 6827-6854, 2009.
- Li, G., Lei, W., Zavala, M., Volkamer, R., Dusanter, S., Stevens, P., and Molina, L. T.: Impacts of HONO sources on the photochemistry in Mexico City during the MCMA-2006/MILAGO Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, to be submitted, 2009.
- Liu, S., Takahama, S., Russell, L. M., Gilardoni S. and Baumgardner, D.: Oxygenated organic functional groups and their sources in single and submicron organic particles in MILAGRO 2006 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6849-6863, 2009.
- Loyola, D., van Geffen, J., Erbertseder, T., Roozendaal, M. V., Thomas, W., Zimmer, W., and Wisskirchen, K.: Satellite-based detection of volcanic sulphur dioxide from recent eruptions in Central and South America, *Adv. Geosci.*, 14, 35–40, 2008, <http://www.adv-geosci.net/14/35/2008/>.
- Marley, N. A., Gaffney, J. S., Ramos-Villegas, R. and Cárdenas González, B.: Comparison of Measurements of Peroxyacyl Nitrates and Primary Carbonaceous Aerosol Concentrations in Mexico City Determined in 1997 and 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2277-2285, 2007
- Marley, N.A., J. S. Gaffney, M. Tackett, N. C. Sturchio, L. Heraty, N. Martinez, K.D. Hardy, A. Marchany-Rivera, T. Guilderson, A. MacMillan, and K. Steelman: The impact of biogenic carbon sources on aerosol absorption in Mexico City *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1537-1549, 2009.
- Marquez, C., Castro, T., Muhlía, A., Moya, M., Martínez-Arroyo, A., and Baez, A.: Measurement of aerosol particles, gases and flux radiation in the Pico de Orizaba National Park, and its relationship to air pollution transport, *Atmos. Environ.*, 39, 3877– 3890, 2005.

- Marr, L. C., K. Dzepina, J. L. Jimenez, F. Riesen, H. L. Bethel, J. Arey, J. S. Gaffney, N. A. Marley, L. T. Molina, and M. J. Molina: Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* **6**, 1733-1745, 2006.
- Melamed, M. L., Basaldud, R. Steinbrecher, R., Emeis, S., Ruiz-Suarez, L.G., and Grutter, M.: Detection of pollution transport events southeast of Mexico City using ground-based visible spectroscopy measurements of nitrogen dioxide, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 4827-4840, 2009.
- Mena-Carrasco, M., G. R. Carmichael, J. E. Campbell, D. Zimmerman, Y. Tang, B. Adhikary, A. D'allura, L. T. Molina, M. Zavala, A. García, F. Flocke, T. Campos, A. J. Weinheimer, R. Shetter, E. Apel, D. D. Montzka, D. J. Knapp, and W. Zheng: Assessing the regional impacts of Mexico City emissions on air quality and chemistry, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3731-3743, 2009.
- Moffet, R. C., B. de Foy, L. T. Molina, M. J. Molina, and K. A. Prather: Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 4499–4516, 2008.
- Molina, L.T. and M.J. Molina, eds.: *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 384 pp, 2002.
- Molina L.T., Molina, M.J., Favela, R., Fernandez Bremauntz, F., Slott, R., and Zavala, M.A.: *Cleaning the Air: A Comparative Study*, in “*Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*” [L.T. Molina and M.J. Molina (eds.)], Kluwer Academic Publishers, 21-59, 2002.
- Molina, L.T., M.J. Molina, R. Slott, C.E. Kolb, P.K. Gbor, F. Meng, R. Singh, O. Galvez, J.J. Sloan, W. Anderson, X.Y. Tang, M. Shao, T. Zhu, Y.H. Zhang, M. Hu, B.R. Gurjar, P. Artaxo, P. Oyola, E. Gramsch, P. Hidalgo, and A. Gertler: 2004 Critical Review Supplement: Air Quality in Selected Megacities, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 2004. (<http://www.awma.org>)
- Molina, L.T., C.E. Kolb, B. de Foy, B.K. Lamb, W.H. Brune, J.L. Jimenez, R. Ramos-Villegas, J., Sarmiento, J., V.H. Paramo-Figueroa, B. Cardenas, B., V. Gutierrez-Avedoy, and M.J. Molina: Air quality in North America's most populous city - overview of the MCMA-2003 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 2447– 2473, 2007. <http://www.atmos-chem-phys.net/7/2447/2007/>.
- Molina, L.T., S. Madronich, J.S. Gaffney, and H.B. Singh: Overview of MILAGRO/INTEX-B Campaign, *IGAC Newsletter*, **38**, 2-15, 2008.
- Molina, L.T., B. de Foy, O. Vazquez-Martinez, V.H. Paramo-Figueroa: Air quality, weather and climate in Mexico City, *WMO Bulletin*, **58** (1), 48-53, 2009a.
- Molina, L.T., Madronich, S., Gaffney, J.S., et al.: An overview of the MILAGRO 2006 campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, to be submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, 2009b.
- Molina, M.J. and L.T. Molina, *Critical Review: Megacities and atmospheric pollution*, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **54** (6), 644-680, 2004.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A.: Lanthanoid geochemistry of urban atmospheric particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6502-6507, 2008a.
- Moreno T., Querol X., Pey J., Pey, J., Minguillon, M. C., Perez, N., Bernabe, R. M., Blanco, S., Cerdas, B., Eichinger, W., Salcido, A., and Gibbons, W.: Spatial and temporal variations in inhalable CuZnPb aerosols within the Mexico City pollution plume, *J. Environ. Monitoring*, **10**, 370-378, 2008b.
- Moya, M., Castro, T., Zepeda, M., and Baez, A.: Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City, *Atmos. Environ.*, **37**, 3581–3591, 2003.
- Mugica, V., E. Ortiz, L. Molina, A. De Vizcaya-Ruiz, A. Nebot, R. Quintana, J. Aguilar, and E. Alcantara: PM Composition and Source Reconciliation in Mexico City, *Atmos. Environ.*, **43**, 5068-5074, 2009.
- Murazaki, K; P. Hess: How does climate change contribute to surface ozone change over the United States? *J Geophys Res* **111**:D05301, doi:10.1029/2005JD005873, 2006.
- NOVAC (Network for Observation of Volcanic and Atmospheric Change): <http://www.novac-project.eu/>
- NRC (National Research Council): *Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution*. National Academy Press, Washington, DC; 489 pp, 1991.

- Nunnermacker, L. J., J. Weinstein-Lloyd, B. Hillery, B. Giebel, L. I. Kleinman, S. R. Springston, P. H. Daum, J. Gaffney, N. Marley, and G. Huey: Aircraft and ground-based measurements of hydroperoxides during the 2006 MILAGRO field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 7619–7636, 2008.
- O'Neill, M. S., Bell, M. L., Ranjit, N., Cifuentes, L. A., Loomis, D., Gouveia, N. and Borja-Aburto V. H.: Air pollution and mortality in Latin America: The role of education, *Epidemiology*, 19, 810-819, 2008.
- Osornio-Vargas, A. R., Bonner, J. C., Alfaro-Moreno, E., Martínez L., García-Cuellar C., Ponce-de-León Rosales S., Miranda J., and Rosas I.: Proinflammatory and cytotoxic effects of Mexico City air pollution particulate matter in vitro are dependent on particle size and composition, *Environ. Health Perspect.*, 111, 1289-1293, 2003.
- Osornio-Vargas, A. R., Quintana, R., Gómez, V.; Serrano, J., Vázquez, I., Flores, G., Miranda, J., Vega, E., Ruiz, H., Escalona, S., de Foy, B., De Vizcaya-Ruiz, A., García, C., Rosas, I., Molina L. T.: Oxidative potential and cellular effects induced by PM10 obtained in Mexico City and at a receptor site (2077). *The Toxicologist CD*, 102 (S1), 427, 2008.
- Páramo, V. H.: Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire de la Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal: Experiencias, logros y retos en contaminantes tóxicos en aire en la ZMVM: COVs, Pb y deposición ácida, presentación en el “III Taller sobre Implicaciones en Política Pública de Nuevos Hallazgos Científicos sobre Contaminación Atmosférica, Monterrey, Nuevo León, México, Agosto 2009.
- Paredes-Miranda, G., W. P. Arnott, J. L. Jimenez, A. C. Aiken, J. S. Gaffney, and N. A. Marley: Primary and secondary contributions to aerosol light scattering and absorption in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3721-3730, 2008.
- Parrish, D. D., Allen, D. T., Bates, T. S., Estes, M., Fehsenfeld, F. C., Feingold, G., Ferrare, R., Hardesty, R. M., Meagher, J. F., Nielsen-Gammon, J. W., Pierce, R. B., Ryerson, T. B., Seinfeld, J. H., and Williams, E. J.: Overview of the Second Texas Air Quality Study (TexAQS II) and the Gulf of Mexico Atmospheric Composition and Climate Study (GoMACCS), *J. Geophys. Res.*, 114, D00F13, doi:10.1029/2009JD011842, 2009.
- PEMEX, Petróleos Mexicanos: Sustainable Development Annual Report, Petróleos Mexicanos, 2006.
- Pyle, D. M. and Mather, T. A.: The regional influence of volcanic emissions from Popocateptl, Mexico: Discussion of “Measurement of aerosol particles, gases and flux radiation in the Pico de Orizaba National Park, and its relationship to air pollution transport”, Marquez et al., 2005, *Atmos. Environ.*, 39, 3877-3890, *Atmos. Environ.*, 39, 6475–6478, 2005.
- Querol, X., J. Pey, M. C. Minguillón, N. Pérez, A. Alastuey, M. Viana, T. Moreno, R. M. Bernabé, S. Blanco, B. Cárdenas, E. Vega, G. Sosa, S. Escalona, H. Ruiz, and B. Artífano: PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 111-128, 2008.
- Raga, G. B., Kok, G. L., Baumgardner, D., Baez, A., and Rosas, I.: Evidence for volcanic influence on Mexico City aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1149–1152, 1999.
- Ramanathan, V., Ramana, M.V., Roberts, G., Kim, D., Corrigan, C., Chung, C., and Winker, D.: Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption, *Nature*, 448, 575-578, 2007.
- Rivera, C., G. Sosa, H. Wöhrnschimmel, B. de Foy, M. Johansson, and B. Galle: Tula industrial complex (Mexico) emissions of SO₂ and NO₂ during the MCMA 2006 field campaign using a Mini-DOAS system, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6351–6361, 2009.
- Rogers, R.R., J.W. Hair, C.A. Hostetler, R.A. Ferrare, M. D. Obland, A.L. Cook, D.B. Harper, S.P. Burton, Y. Shinozuka, C.S. McNaughton, A. D. Clarke, J. Redemann, P.B. Russell, J.M. Livingston, and L. Kleinman: NASA LaRC airborne high spectral resolution lidar aerosol measurements during MILAGRO: observations and validation. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4811-4826, 2009.
- Romieu, I., Lugo, M. C., Velasco, S. R., Sanchez, S., Meneses, F., and Hernandez, M.: Air pollution and school absenteeism among children in Mexico City, *Am. J. Epidemiol.*, 136, 1524-1531, 1992.
- Romieu, I., Ramirez-Aguilar, M., Sienna-Monge, J. J., Moreno-Macias, H., del Rio-Navarro, B.E., David, G., Marzec, J., Hernández-Avila, M., and London, S.: GSTM1 and GSTP1 and respiratory health in asthmatic children exposed to ozone, *Eur Respir J* 28(5):953-959; doi: 10.1183/09031936.06.00114905, 2006.

- Rosas- Perez I., Serrano, J., Alfaro-Moreno, E., Baumgardner, D., García-Cuella, C., Miranda-Martin del Campo, J, Raga, G. B., Castillejos, M., Drucker-Colín, R., and Osornio-Vargas, A.: Relations between PM₁₀ composition and cell toxicity: a multivariate and graphical approach, *Chemosphere*, 67, 61218-28, 2007.
- Rutter, A. P., Snyder, D. C., Stone, E. A., Schauer, J. J., Gonzalez-Abraham, R., Molina, L. T., Marquez, C., Cardenas, B., and de Foy, B.: In situ measurements of speciated atmospheric mercury and the identification of source regions in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 207-220, 2009.
- Salcedo, D, T. B. Onasch, K. Dzepina, M. R. Canagaratna, Q. Zhang, J. A. Huffman, P. F. DeCarlo, J. T. Jayne, P. Mortimer, D. R. Worsnop, C. E. Kolb, K. S. Johnson, B. Zuberi, L. C. Marr, R. Volkamer, L. T. Molina, M. J. Molina, B. Cardenas, R. M. Bernabé, C. Márquez, J. S. Gaffney, N. A. Marley, A. Laskin, V. Shutthanandan, Y. Xie, W. Brune, R. Leshner, T. Shirley, and J. L. Jimenez: Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry, 2006: results from the CENICA Supersite, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 925-946, 2006.
- Salcedo, D., Onasch, T., Aiken, A. C., Williams, L., de Foy, B., Cubison, M. J., Worsnop, D. R., Molina, L. T., and Jimenez, J. L.: Determination of particulate lead during MILAGRO / MCMA-2006 using High Resolution Aerosol Mass Spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, to be submitted, 2009.
- Schauer, J. J.: Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter, *J. Expos. Anal. Environ. Epidemiol*, 13, 443-453, 2003.
- Schauer, J. J., W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, and B. R. T. Simoneit: Source Apportionment of Airborne Particulate Matter Using Organic Compounds as Tracers, *Atmos. Environ.*, 30, 3837-3855, 1996.
- Schifter, I., Diaz, L., Rodriguez, R., Duran, J., and Chavez. O.: Trends in exhaust emissions from in-use Mexico City vehicles, 2000–2006. A remote sensing study, *Environ. Monit. Assess.*, 137, 459–470, doi:10.1007/s10661-007-9781-4, 2008.
- SEMARNAT-INE: Inventario Nacional de Emisiones de México, 1999, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología, 2006.
- Shaw, W.J., M.S. Pekour, R.L. Coulter, T.J. Martin, and J.T. Walters: The daytime mixing layer observed by radiosonde, profiler, and lidar during MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 15025-15065, 2007.
- Sheehy, P. M., R. Volkamer, L. T. Molina, M. J. Molina: Oxidative Capacity of the Mexico City Atmosphere – Part 2: A ROx Radical Cycling Perspective, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 5359-5412, 2008.
- Shinozuka, Y., A. D. Clarke, P. F. DeCarlo, J. L. Jimenez, E. J. Dunlea, G. C. Roberts, J. M. Tomlinson, D. R. Collins, S. G. Howell, V. N. Kapustin, C. S. McNaughton, and J. Zhou: Aerosol optical properties relevant to regional remote sensing of CCN activity and links to their organic mass fraction: airborne observations over Central Mexico and the US West Coast during MILAGRO/INTEX-B, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6727-6742, 2009.
- Shirley, T. R., W. H. Brune, X. Ren, J. Mao, R. Leshner, B. Cardenas, R. Volkamer, L. T. Molina, M. J. Molina, B. Lamb, E. Velasco, T. Jobson, and M. Alexander: Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2753-2765, 2006.
- Singh, H.B., W. H. Brune, J. H. Crawford, F. Flocke, and D. J. Jacob: Chemistry and transport of pollution over the Gulf of Mexico and the Pacific: spring 2006 INTEX-B campaign overview and first results, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2301-2318, 2009.
- SMA-GDF: Inventario de emisiones de la atmósfera. Zona Metropolitana del Valle de México 2006, Secretaría de Medio Ambiente, Gobierno de Distrito Federal, Mexico, 2008. <http://www.sma.df.gob.mx/>
- Smith, J. N., Dunn, M. J., VanReken, T. M., Iida, K., Stolzenburg, M. R., McMurry, P. H., and Huey, L. G.: Chemical composition of atmospheric nanoparticles formed from nucleation in Tecamac, Mexico: Evidence for an important role for organic species in nanoparticle growth, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L04808, doi:10.1029/2007GL032523, 2008.

- Song, J., W. Lei, N. Bei, M. Zavala, B. de Foy, R. Volkamer, B. Cardenas, J. Zheng, R. Zhang, and L. T. Molina: Ozone response to emission change: A modeling study during the MCMA-2006/MILAGRO campaign, submitted to *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2009.
- Stephens, S., Madronich, S., Wu, F., Olson, J. B., Ramos, R., Retama, A., and Muñoz, R.: Weekly patterns of México City's surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀ and O₃ during 1986–2007, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5313-5325, 2008.
- Stockwell, W.R., F. Kirchner, M. Kuhn, and S. Seefeld: A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling, *J. Geophys. Res.*, 102, 25847-25879, 1997.
- Stone, E. A., Snyder, D. C., Sheesley, R. J., Sullivan, A. P., Weber, R. J., and Schauer, J. J.: Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1249-1259, 2008.
- Stone, E. A., Schauer, J. J., Quraishi, T. A., and Mahmood, A.: Chemical Characterization and Source Apportionment of Fine and Coarse Particulate Matter in Lahore, Pakistan. *Atmos. Environ.*, In Press, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.015, 2009.
- Stremme, W., Ortega, I., and Grutter, M.: Using ground-based solar and lunar infrared spectroscopy to study the diurnal trend of carbon monoxide in the Mexico City boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8061-8078, 2009.
- Tagaris, E., K. Manomaiphiboon, K. J. Liao, L. R. Leung, J. H. Woo, S. He, P. Amar, and A. G. Russell: Impacts of global climate change and emissions on regional ozone and fine particulate matter concentrations over the United States, *J. Geophys. Res.*, 112, D14312, doi:10.1029/2006JD008262, 2007.
- Tagaris, E., K.- J. Liao, K. Manomaiphiboon, S. He, J.-H. Woo, P. Amar, and A. G. Russell: The role of climate and emission changes in future air quality over southern Canada and northern Mexico, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3973–3983, 2008.
- Thoning, K.W., P. P. Tans, and W. D. Komhyr: Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-85, *J. Geophys. Res.* 94(D6), 8549-65, 1989.
- Thornhill, D. A., de Foy, B., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Wood, E. C., Zavala, M., Molina, L. T., Gaffney, J. S., Marley, N. A., and Marr, L. C.: Spatial and temporal variability of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3093-3105, 2008.
- Tie, X., S. Madronich, G. Li, Z. Ying, A. Weinheimer, E. Apel, and T. Campos: Simulation of Mexico City plumes during the MIRAGE-Mex field campaign using the WRF-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4621-4638, 2009.
- Torres-Jardon, R.: Comparative Assessment of the Sensitivity of Ozone to Nitrogen Oxides and Volatile Organic Compounds in Two Dissimilar Metropolitan Areas of North America: Cincinnati, OH (USA) and Mexico City, DF (Mexico), Ph. D. Thesis, University of Cincinnati, 2004.
- Torres-Jardón, R., Reynoso-García, A., Jazcilevich, A., Ruíz-Suárez, L.G., Keener, T. C.: Assessment of the O₃-NO_x-VOC sensitivity of Mexico City through an indicators-based approach: measurements and numerical simulations comparison, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59 (2), 1155-1172, 2009.
- Tovalin, H, O. Herbarth, M. P. Sierra-Vargas, B. Stranberg, S. Blanco, L. Vega, C. Sioutas, G. Acosta, M. Guarneros, J. J. Hicks, R. Marroquín, V. Hernández, E. Estrada-Muñiz, I.M. Olivares, D. A. Pérez, Y. D. Torres-Ramos, F. Ulrich, R. Hudson, E. Reyes, T. Rodríguez, G. Elizondo, E. Cantellano: Air pollutants exposure and health effects: A multi-pollutant approach during the MILAGRO-MCMA2006 campaign. . "Air Pollution: Health & Environmental Impacts", by B.R. Gurjar, L.T. Molina, C.S.P. Ojha (Eds.); Taylor & Francis, in press, 2009.
- Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L., and Pandis, S. N.: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 13693-13737, 2009.
- Vega, E., Reyes, E., Sanchez, G., Ortiz, E., Ruiz, M., Chow, J., Watson, J., and Edgerton, S.: Basic statistics of PM_{2.5} and PM₁₀ in the atmosphere of Mexico City, *Sci. Total Environ.*, 287, 167-176, 2002.

- Vega, E., Reyes, E., Sanchez, G., Ortiz, E., Ruiz, M., Chow, J., Watson, J., and Edgerton, S.: Basic statistics of PM_{2.5} and PM₁₀ in the atmosphere of Mexico City, *Sci. Total Environ.*, 287, 167-176, 2002.
- Vega, E., Reyes, E., Ruiz, H., García, J., Sánchez, G., Martínez-Villa, G., González, U., Chow, J. C., and Watson, J. G.: Analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ in the Atmosphere of Mexico City during 2000–2002, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 54, 786–798, 2004.
- Vega, E., H. Ruiz, G. Martinez-Villa, G. Sanchez, G. Sosa, E. Gonzalez-Avalos, E. Reyes, and J. Garcia: Fine and Coarse Particulate Matter Chemical Characterization in a Heavily Industrialized City in Central Mexico during Winter 2003, *J. Air Waste Manage.*, 57, 620–633, 2007.
- Velasco, E., B. Lamb, S. Pressley, E. Allwine, H. Westberg, T. Jobson, M. Alexander, P. Prazeller, L. Molina, and M. Molina: Flux measurements of volatile organic compounds from an urban landscape, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L20802, doi:10.1029/2005GL023356, 2005.
- Velasco, E., B. Lamb, H. Westberg, E. Allwine, G. Sosa, J. L. Arriaga-Colina, B. T. Jobson, M. L. Alexander, P. Prazeller, W. B. Knighton, T. M. Rogers, M. Grutter, S.C. Herndon, C.E. Kolb, M. Zavala, B. de Foy, R. Volkamer, L.T. Molina, M.J. Molina: Distribution, Magnitudes, Reactivities, Ratios and Diurnal Patterns of Volatile Organic Compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 and 2003 Field Campaigns, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 329-353, 2007.
- Velasco, E., S. Pressley, R. Grivicke, E. Allwine, T. Coons, W. Foster, B. T. Jobson, H. Westberg, R. Ramos, F. Hernández, L. T. Molina, and B. Lamb: Eddy covariance flux measurements of pollutant gases in urban Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7325-7342, 2009.
- Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Shirley, T., and Brune, W. H.: DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air. *Geophys. Res. Lett.* 32:L08806, 2005.
- Volkamer, R., J. L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L. T. Molina, D. R. Worsnop, and M. J. Molina: Secondary Organic Aerosol Formation from Anthropogenic Air Pollution: Rapid and Higher than Expected, *Geophys. Res. Lett.* DOI: 10. 1029/2006GL026899, 2006.
- Volkamer, R., San Martini, F., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J. L., Molina, M. J.: A Missing Sink for Gas-Phase Glyoxal in Mexico City: Formation of Secondary Organic Aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L19807, doi:10.1029/2007GL030752, 2007a.
- Volkamer, R., P. M. Sheehy, L. T. Molina, and M. J. Molina: Oxidative Capacity of the Mexico City Atmosphere – Part 1: A Radical Source Perspective, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 5365-5412, 2007b.
- Voss, P., R. Zaveri, T. Hartley, I. Deonandan, P. DeAmicis, O. Martinez, G. Contreras, D. Greenberg, M. Estrada, F. Flocke, S. Madronich, L. Kleinman, S. Springston, J. Hubbe, B. de Foy, and H. Mao: Reconstruction of trajectories, mixing, and dispersion of a Mexico City pollution outflow event using in-situ observations from free-floating altitude-controlled balloons, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meeting Suppl., Abstract A41F-07, 2007.
- Wang, W., W. Lin, R. Deng, Z. Yang, and J. Lo: Impact of urbanization and climate change on surface ozone concentration over the Pearl River Delta Region, China. The 10th International Conference on ASAAQ, May 16, 2007.
- Whiteman, C.D., et al.: Boundary layer evolution and regional scale diurnal circulations over the Mexico Basin and Mexican Plateau, *J. Geophys. Res.*, 105 (D8), 10081-10102, 2000.
- Williams, M. D., Brown, M. J., Cruz, X., Sosa, G., and Streit, G.: Development and testing of meteorology and air dispersion models for Mexico City, *Atmos. Environ.*, 29(21), 2929–2960, 1995.
- Wood, E. C., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Kroll, J. H., Canagaratna, M. R., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Neuman, J. A., Seila, R., Zavala, M., and Knighton, W. B.: A case study of ozone production, nitrogen oxides, and the radical budget in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2499-2516, 2009.
- Yokelson, R. J., S. P. Urbanski, E. L. Atlas, D. W. Toohey, E. C. Alvarado, J. D. Crouse, P. O. Wennberg, M. E. Fisher, C. E. Wold, T. L. Campos, K. Adachi, P. R. Buseck, and W. M. Hao: Emissions from forest fires near Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5569–5584, 2007.
- Zambrano Garcia, A., C. Medina Coyotzin, A. Rojas Amaro, D. L—pez Veneroni, L. Chang Mart’nez, and G. Sosa Iglesias: Distribution and sources of bioaccumulative air pollutants at Mezquital Valley,

- Mexico, as reflected by the atmospheric plant *Tillandsia recurvata* L., *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6479-6494, 2009.
- Zavala, M., Lei, W. F., Molina, M. J., and Molina, L. T.: Modeled and observed ozone sensitivity to mobile-source emissions in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 39-55, 2009a.
- Zavala, M., S. C. Herndon, E. C. Wood, T. B. Onasch, W. B. Knighton, L. C. Marr, C. E. Kolb, and L. T. Molina: Evaluation of mobile emissions contributions to Mexico City's emissions inventory using on-road and cross-road emission measurements and ambient data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 6305-6317, 2009.
- Zavala, M., S. C. Herndon, R. S. Slott, E. J. Dunlea, L. C. Marr, J. H. Shorter, M. Zahniser, W. B. Knighton, T. M. Rogers, C. E. Kolb, L. T. Molina, M. J. Molina: Characterization of On-Road Vehicle Emissions in the Mexico City Metropolitan Area Using a Mobile Laboratory in Chase and Fleet Average Measurement Modes during the MCMA-2003 Field Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5129-5142, 2006.
- Zaveri, R. A., E. G. Chapman, R. C. Easter, J. D. Fast, F. Flocke, L. I. Kleinman, S. Madronich, S. R. Springston, P. B. Voss, and A. Weinheimer: Modeling gas-aerosol processes during MILAGRO 2006, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meeting. Suppl., Abstract A33D-1570, 2007.
- Zellweger, C., C. Hüglin, J. Klausen, M. Steinbacher, M. Vollmer, and B. Buchmann: Inter-comparison of four different carbon monoxide measurement techniques and evaluation of the long-term carbon monoxide time series of Jungfraujoch, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3491-3503, 2009.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, et al.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801, doi:13810.11029/12007GL029979, 2007.
- Zhang, Y., Dubey, M. K., and Olsen, S. C.: Comparisons of WRF/Chem simulations in Mexico City with ground-based RAMA measurements during the MILAGRO-2006 period, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3777-3798, 2009.
- Zheng, J., R. Zhang, E.C. Fortner, L.T. Molina, A.C. Aiken, J.T. Jimenez, K. Gäggeler, J., Dommen, S. Dusanter, P.S. Stevens, X. Tie: Measurements of HNO_3 and N_2O_5 using Ion Drift – Chemical Ionization Mass Spectrometry during the MCMA – 2006 Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6823-6838, 2008.