

CONTAMINACION ATMOSFERICA FOTOQUIMICA EN LA ZONA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MEXICO OCURRENCIA Y ESTRATEGIA DE CONTROL

H. Bravo-Alvarez^o, François Perrin^o,
Rodolfo Sosa^{o*}, R. Torres J.^o

ANTECEDENTES

El proyecto de investigación que se realiza en la Sección de Contaminación Ambiental, del Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM en convenio con CONACYT, "Determinación de la calidad del aire en tres ciudades mexicanas", consiste de subproyectos relacionados con problemas de contaminación atmosférica específica para tres ciudades mexicanas con actividades tipo industrial, urbana o la mezcla de ambas. Este último caso es aplicado a la Ciudad de México y consiste del estudio de oxidantes fotoquímicos (smog) en la atmósfera de la Ciudad de México.

Los datos presentados en el presente trabajo forman parte del estudio principal: "Determinación de la calidad del aire en tres ciudades mexicanas".

RESUMEN

La localización geográfica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, (ZMCM) en una cuenca cerrada entre el paralelo 19°35' de latitud norte y 99°40' longitud oeste y a una altitud de 2240m sobre el nivel medio del mar, hace a esta área susceptible a sufrir problemas de contaminación atmosférica fotoquímica, cuando se conjuntan todas estas características geográficas con las emisiones antropogénicas a la atmósfera que se generan en dicha zona.

Las mediciones de investigación realizadas de oxidantes fotoquímicos (O₃) y sus precursores (NO_x, NMHC y radiación solar ultravioleta) en la atmósfera de la ZMCM, indican que el mecanismo de formación de oxidantes fotoquímicos se lleva a cabo,

* Subproyecto del Estudio CONACYT-UNAM: PCECBNA-01067/BTD/308 "Determinación de la calidad del aire en tres ciudades mexicanas".

Sección de Contaminación Ambiental, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

dando como resultado eventos diarios en los que se excede gran parte de las veces la Norma de Calidad del Aire para ozono (O₃) de 0.12 ppm promedio horario a no sobrepasarse más de una vez al año.

Existen evidencias de efectos fotopatológicos por niveles altos de ozono en los bosques de la zona sur de la Ciudad de México como Kochimilco, Ajusco y Desierto de los Leones.

Se presenta en forma resumida el mecanismo teórico y los factores meteorológicos de formación de ozono, así como una estrategia que puede dar como resultado el abatimiento de niveles de O₃ mediante el control de emisiones de precursores como NMHC y NO_x. Se presentan también resultados de monitoreo realizados en el período 1983-1985 en la Estación del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, en Ciudad Universitaria para O₃, NMHC y NO_x.

INTRODUCCION

La Ciudad de México conurbada en extensión con el Estado de México constituye la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) localizada en la parte Sur-oeste de una cuenca elevada a 2240m sobre el nivel del mar. La ZMCM se encuentra rodeada de montañas lo que fuerza a una circulación de vientos prevalentes del Noroeste-Noreste (Figura 1). La Cuenca del Valle de México presenta una alta incidencia de calmas y de inversiones térmicas durante todo el año (Bravo y Torres 1985). El número de días despejados al año se encuentra entre los 100 y 200 con una incidencia de radiación solar recibida de entre 450 y 475 cal/cm²/día (SAHOP 1981). Conjuntamente a las condiciones geográficas se presentan emisiones atmosféricas producto tanto de actividad urbana como industrial, la población de la ZMCM es de aproximadamente 15 millones de habitantes, con número de vehículos circulando de cerca de 2 millones y con un 25%

de la actividad industrial del país concentrada en esta área. Todos estos elementos, situación geográfica y emisiones de contaminantes atmosféricos (Tabla I)

sierto de los Leones a unos 3000-3500 m, ya que los efectos observados son muy similares a los registrados en las montañas de San Bernardino en California en donde el problema de ozono es de importancia (Bauer et.al. 1985, Williams 1975).

Tabla I. Emisiones de contaminantes estimadas para la ZMCM (1985)

Contaminante	Fuentes fijas Ton/año	Fuentes móviles Ton/año	Total Ton/año
Partículas	141,000	12,800	153,800
Monóxido de carbono	120,000	3,600,000	3,720,000
Hidrocarburos	140,000	385,000	525,000
Dióxido de azufre	400,000	11,000	411,000
Oxidos de nitrógeno	93,000	39,000	132,000
Total	894,000	4,047,800	4,942,800

conjuntan los elementos necesarios para ser un gran contenedor natural en la que se realizan complejas reacciones fotoquímicas para formar compuestos químicos oxidantes tales como Ozono, PAN y otros (Bravo 1981).

La presencia del Ozono como contaminante atmosférico en la ZMCM ha sido detectada desde 1958 (Bravo et. al. 1958), y el ciclo fotoquímico fue comprobado en (Bravo et. al. 1978). Recientemente se han medido niveles de concentración de Ozono superiores a las 0.12 ppm de O_3 promedio horario el cual es la norma de calidad de aire para este contaminante a no rebasar más de una vez al año (Bravo y Torres, 1985, Baz y Spitia 1984). Como consecuencia del transporte por vientos de la masa de contaminantes emitidos en la parte Norte y Centro de la ZMCM y la radiación que recibe esta masa (NO_x , NMHC, SO_2 , CO, partículas entre otros) se genera O_3 y otros oxidantes como PAN (Peroxycetato nitrilo) que son arrastrados a la parte sur de la Cuenca del Valle, registrandose niveles altos de ozono que hacen que esta zona presente una calidad de aire mala, la mayor parte del tiempo (Bravo y Torres 1985, SEDUE, 1986).

Existen algunas evidencias de que el ozono que es transportado al sur está afectando fitopatológicamente árboles de pino (Pinus hartwegii) en los bosques del Ajusco y De-

Instituciones como el Centro de Ciencias de la Atmósfera UNAM y el Centro de Fitopatología del Colegio de Postgraduados de Chapingo, se encuentran desarrollando estudios enfocados a evaluar este fenómeno (Bravo et.al. 1986, Bauer et.al. 1986).

TEORIA

La contaminación atmosférica fotoquímica conocida comúnmente como "smog", es una mezcla de varios compuestos químicos entre los que se incluyen los óxidos de nitrógeno (NO_x), los hidrocarburos reactivos (NMHC), y ozono (O_3). El ozono es un contaminante secundario que no es emitido directamente a la atmósfera, sino que es formado en la atmósfera a través de una serie de reacciones químicas de compuestos químicos primarios (emitidos directamente) que son conocidos como contaminantes precursores. Los contaminantes precursores de ozono más importantes son los NO_x y los NMHC.

Lo anterior significa que para controlar el ozono se requiere controlar las emisiones de los precursores ya que no existen emisiones directas de ozono como para el caso de otros contaminantes como el monóxido de carbono y dióxido de azufre.

Sin embargo, las emisiones antropogénicas y naturales pueden contribuir en los niveles de concentración alta para ozono. En ciudades grandes las emisiones de precursores de O_3 son mucho más elevadas comparadas con los niveles de emisión en ambientes naturales debido a la gran densidad de emisiones antropogénicas. Las fuentes de emisión de precursores antropogénicos son: automóviles (NO_x , NMHC); industria ligera y pesada (NO_x , NMHC); termoeléctricas (NO_x); refinerías (NO_x , NMHC) y otros como expendios de gasolina (NMHC) y actividades que utilizan solventes orgánicos (pintura, química, limpieza, etc.) (Long 1984).

La situación geográfica de un área urbana también es importante ya que la producción

de ozono es altamente dependiente de la radiación solar disponible. Mientras más cerca del Ecuador mayor será el potencial de energía recibida.

El bióxido de nitrógeno (NO_2) es un absorbedor muy eficiente de la energía solar ultravioleta que llega a la superficie de la tierra y genera lo que se conoce como una reacción fotolítica en la cual la molécula de NO_2 se rompe (fotolíticamente) en dos moléculas, NO y O ; el ozono es formado en reacciones subsecuentes, mostrándose este mecanismo en la Figura 1 (U.S. Department of Health, Education, and Welfare, 1970).

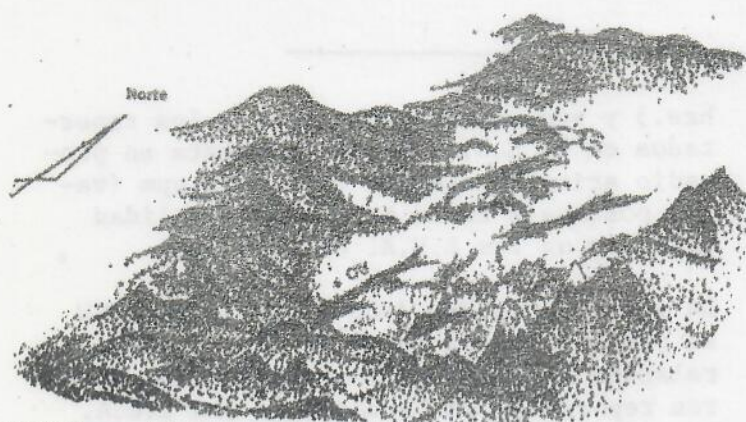


Figura 1. Cuenca del Valle de México y el flujo diario de viento dominante.

El ciclo descrito en el proceso fotolítico explica la formación inicial de ozono en atmósferas contaminadas, pero no explica porque existen niveles tan elevados como los que se registran en ambientes urbanos. De acuerdo al ciclo fotolítico el O_3 y el NO serían destruidos en las mismas cantidades, esto no es del todo cierto ya que ciertos hidrocarburos reactivos intervienen en la reacción que es mucho más extensa (Figura 2). Ciertos tipos de hidrocarburos que salen en los escapes de procesos de combustión de combustibles fósiles son olefinas y aromáticos sustituidos e interaccionan el ciclo fotolítico. Las moléculas de O y O_3 tienen la capacidad de oxidar a los hidrocarburos, siendo la oxidación del O muchas veces más rápida que la del O_3 . Los hidrocarburos reactivos (NMHC) se combinan con las moléculas de oxígeno atómico disponibles de la descomposición del NO_2 y forman "radicales libres". Estos radicales libres oxidan el NO a NO_2 (Figura 2).

ra 2).

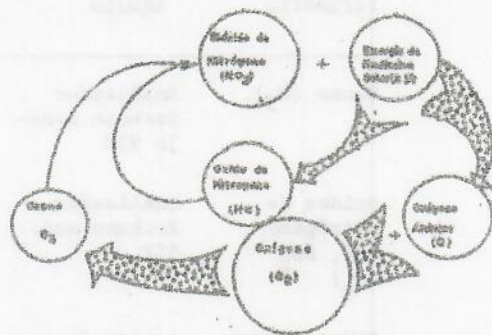


Figura 2. Ciclo fotolítico del bióxido de nitrógeno. (Tomado del Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants, N.A.S.C.A. 1970).

La ruta indicada en la Figura 3 sugiere que la conversión de NO a NO_2 sin consumir O_3 explica la formación y presencia de niveles de concentración de ozono elevados en ambientes urbanos y siguiendo además el patrón de la intensidad de radiación solar durante el día.

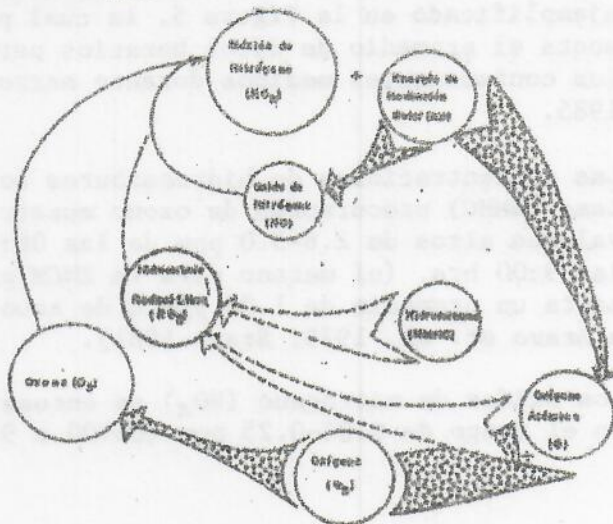


Figura 3. Interacción de los hidrocarburos con el ciclo fotolítico del bióxido de nitrógeno. (Tomado del Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants, N.A.S.C.A. 1970).

METODOLOGIA

La medición de ozono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos se lleva a cabo en la estación de monitoreo de la Ciudad Universitaria desde el año 1979 a la fecha (Bravo y Torres, 1985).

La tabla II indica la instrumentación utilizada para llevar a cabo estas mediciones.

RESULTADOS DE MONITOREO

La Figura 4 presenta esquemáticamente las concentraciones horarias registradas duran-

Tabla II. Técnicas analíticas de monitoreo de O_3 , NO_x y HC y sensibilidad de hv.

Parámetro	Equipo	Técnica analítica	Técnica calibración	Respuesta
Ozono (O_3)	Analizador Beckman modelo 450	Quimiluminiscencia	Interna, método de KI.	± 3 seg.
Oxidos de nitrógeno (NO , NO_2 , NO_x)	Analizador Beckman mod. 952	Quimiluminiscencia	Gases estándar de calibración	± 3 seg.
Hidrocarburos totales (HC)	Analizador Beckman mod. 400	Ionización de flama.	Gases estándar de calibración	± 0.5 seg.
Radiación ultravioleta (hv)	Radioómetro Eppley	Sensor	Electrónica	± 0.5 seg.

te 1984 en la estación del Centro de Ciencias de la Atmósfera en la Ciudad Universitaria. El patrón de comportamiento de O_3 y NMHC para esta misma estación se presenta ejemplificado en la Figura 5, la cual presenta el promedio de datos horarios para los contaminantes medidos durante marzo de 1985.

Las concentraciones de hidrocarburos no metano (NMHC) precursores de ozono muestran valores altos de 2.6-5.0 ppm de las 06:00 a las 9:00 hrs. (el metano para la ZMCM presenta un promedio de 1.99 ppm C de acuerdo a Bravo et. al. 1979, Bravo 1981).

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) se encuentran en el rango de 0.04-0.25 ppm (06:00 a 9:00

hrs.) y son valores similares a los reportados en la E.U.A. El NO_2 presenta un promedio aritmético anual de 0.0373 ppm (valor por abajo de la norma de la calidad del aire en los E.U.A. de 0.05 ppm).

La relación de NMHC/ NO_x fue para la ZMCM se presentó en el rango de 25:1 a 32:1, relación muy alta en comparación con valores reportados en Ciudades de los E.U.A.

DESARROLLO

Para dar una contestación aproximada a la pregunta de: ¿Qué grado de control y que se debe controlar para disminuir la concentración de ozono en la atmósfera de la Ciudad de México?, o bien: ¿Qué reducción en la concentración de ozono se alcanzaría

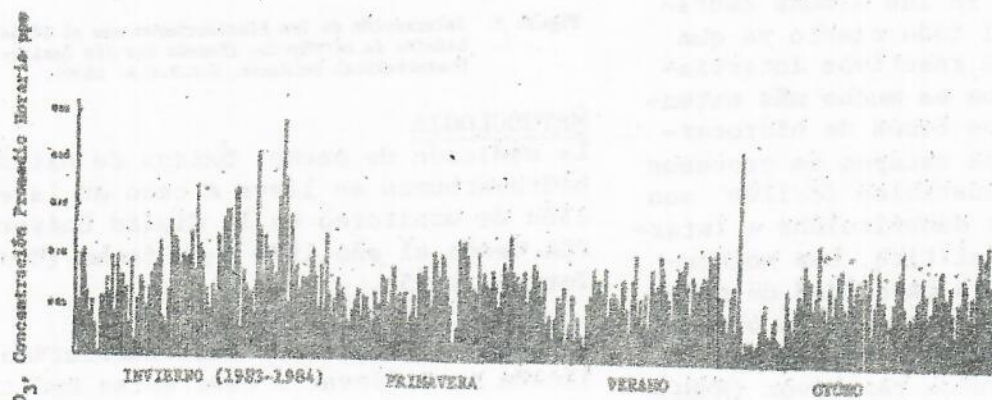


Figura 4. Concentraciones promedio horaria mínimas por día durante 1984 en la estación de monitoreo de la Universidad de México (336 días).

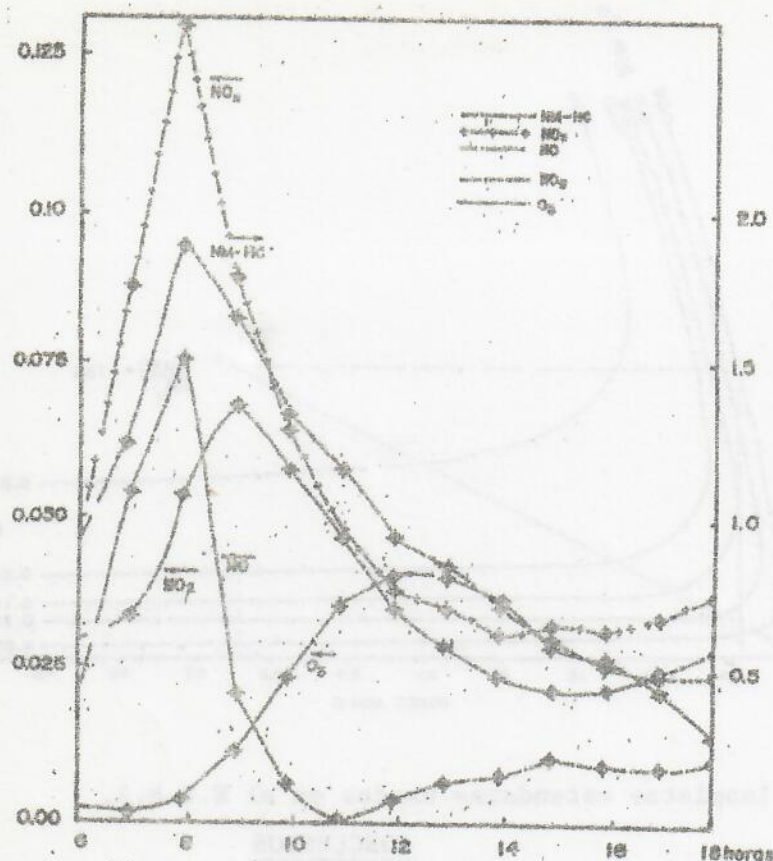


Fig. 5. CONCENTRACION PROMEDIO HORARIO-MENSUAL DE O₃, NMHC, NO_x, NO_y Y NO₂ PARA LA ESTACION DE MONITOREO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA DURANTE EL MES DE MARZO DE 1985.

cuando se aplica una estrategia de control para las emisiones de hidrocarburos en la ZMCM, considerando que los hidrocarburos reactivos son potencialmente los más importantes precursores de formación de ozono?

La contestación a esta pregunta se da aplicando el modelo empírico cinético EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) desarrollado por la EPA en los Estados Unidos de América (EPA 1977).

Este modelo (EKMA) utiliza un grupo de isopletras de ozono como función de sus precursores (NMHC y NO_x) de las 06:00 a las 9:00 hrs. por la mañana.

El modelo teóricamente describe la formación de O₃ suponiendo una columna de aire (altura máxima igual a la altura de la capa de mezclado) que contiene los precursores del ozono, y es transportada a través de una trayectoria asumida. En este movimiento la columna encuentra nuevas emisiones, las cuales se asume, se mezclan uniformemente den-

tro de la columna y recibe radiación solar (hv) durante el lapso de tiempo supuesto. La columna funciona entonces como una cámara de exposición (reactor) en la cual los precursores reaccionan para formar ozono.

El modelo EKMA es usado para determinar la sensibilidad de las concentraciones máximas horarias de ozono registrados en la ZMCM con respecto a los cambios en la atmósfera de los precursores: NMHC (hidrocarburos no metano reactivos) y óxidos de nitrógeno. La Figura 6 muestra las isopletras estandarizadas usadas en el EKMA para relacionar y deducir reducciones de concentraciones de los precursores en el ambiente.

Considerando la concentración de ozono de 0.12 ppm (norma de calidad) la de NMHC de 2.88 ppmC y la NO_x de 0.154 ppm; así la relación NMHC/NO_x=19:1.

El ejercicio es calcular la reducción necesaria de NMHC, considerando que no hay cambio en la concentración de NO_x, utilizando

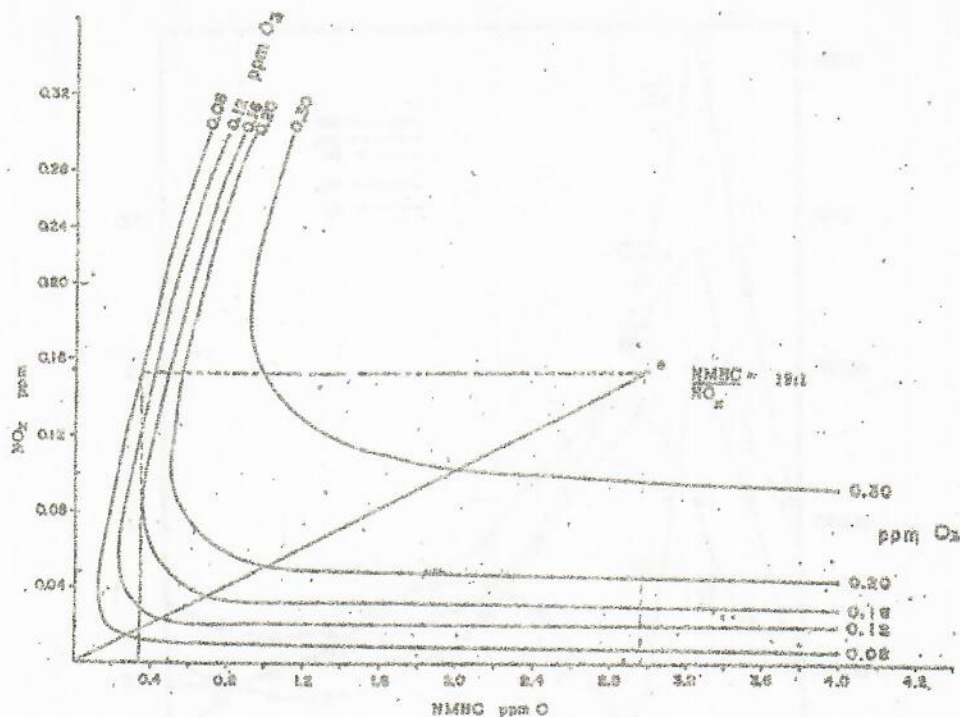


Figura 6. Isopletas estandares usadas en el E.K.M.A.

la Figura 6 de EKMA:

1. Graficar la relación $\frac{\text{NMHC}}{\text{NO}_x}$ en la Figura 6;
2. Señalar la intersección de esta línea con la vertical correspondiente a la concentración de NMHC (punto a), este punto corresponde también a la concentración de NO_x de 0.154 ppm y trazar una línea del punto a al eje de concentración de NO_x .
3. Seleccionar la isopleta de O_3 con la concentración a la cual se desea bajar el nivel de oxidantes y señalar el cruce con la línea horizontal con la concentración de NO_x (punto a').
4. Trazar una línea vertical al eje de concentración de NO_x hasta cruzar la abscisa; se tiene así (NMHC) a'=0.35 ppmC.
5. La reducción necesaria (R) se obtiene:

$$R = \frac{(\text{NMHC})_a - (\text{NMHC})_{a'}}{(\text{NMHC})_a} = \frac{2.88 - 0.35}{2.88} = 0.87$$

$$r = 87\%$$

CONCLUSION

Este ejercicio indica que para obtener una concentración horaria máxima de ozono de 0.08 ppm es necesario reducir en un 87% la concentración de hidrocarburos reactivos (no metano) en la atmósfera de la ZMCM.

Lo anterior indica que sería necesario regular y controlar el sistema de transporte, almacenamiento y distribución de gasolinas así como el control en los vehículos automotores en el carburador y la ventilación del tanque de gasolina por metodología convencional usada actualmente en países desarrollados.

El costo a la población en los daños potenciales causados por oxidantes empieza a estudiarse a través de los proyectos de investigación que se llevan a cabo en relación al daño que posiblemente experimentan en su vegetación parques nacionales como el Ajusco y Desierto de los Leones.

El control de la calidad del aire niveles aceptables es un beneficio innegable para la salud de los habitantes de la ZMCM, pero se debe considerar que este beneficio representa un costo que debe ser cubierto implícitamente en la venta de hidrocarburos comerciales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al personal de apoyo de la Sección de Contaminación Ambiental: B. Rosaura Camacho C., B. Guillermo Torres J., Pasante de I. Q. Alejandro Escudero P., Téc. Calixto Cuevas y la Srta. Leticia Valdez B., su colaboración para la realización de este subproyecto.

Asimismo, se agradece a Marcia C. Doge y Henry Hogo de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los EE.UU. la información proporcionada para el mapeo del modelo EKMA.

REFERENCIAS

Anderson L.G. (1978) *Effects on night time chemistry upon the transport of ozone and ozone precursors*. General Motors Research Laboratories, Warren MI. GMR-2699, Pub #42. Apr.

Bauer M.L., T.H. Tejeda, W.J. Manning (1985) *Ozone Causes Needle Injury and Tree Decline in Pinus Hartwegii at High Altitudes in the Mountains Around Mexico City*, Journal of the Air Pollution Control Association. Vol. 35, No. 8, Agosto.

Bauer M.L., T. Tejeda (1986) *Estudios del efecto del ozono en el Ajusco y Desierto de los Leones*. Comunicación personal, estudio en realización. Centro de Fitopatología, Colegio de Postgraduados de Chapingo, Mex.

Baz D., A. Spitzia (1984) *Correlación entre Temperatura y Concentración de Ozono*. Memoria del IV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Morelia, Mich. Octubre.

Bravo H.A., M. Pérez, M.L. Siliceo (1958) *Muestreo y Análisis de Gases en la Atmósfera*. Dirección de Higiene Industrial, S.S.A., México, D.F.

Bravo H.A. (1981) *Contaminación Atmosférica*. Reporte Técnico, Sección de Contaminación Ambiental, Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México.

Bravo H.A., R. Magaña, A. Lowe, S. Ayanegui, J.E. Sigler (1978) *Preliminary study of the photochemical process in the air pollution of Mexico City*. En Memorias International Clean Air Conference of the Clean Air Society of Australia and New Zealand, Brisbane ,

Australia. Mayo 15-19.

Bravo H.A., R. Torres J. (1985) *Ozone monitoring and night concentration events at the campus of the University of Mexico*. Paper 85/59B. 4. 78th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Detroit Michigan. June 16-21.

Bravo H.A., F. Perrín G., Torres R. Torres, Aguilar (1986) *Estudio del monitoreo de O₃ y SO₂ y su posible efecto en pinos del bosque del Pedregal D.F.* Comunicación personal. Estudio en realización. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM. México.

EPA (1977) *Uses, Limitations and Technical basis of procedures for quantifying relationships between photochemical oxidants and precursors*. EPA-450/2-77-02/North Carolina, Nov.

Long G.E. (1984) *An Analytical Spatially-averaged photochemical non-steady State Urban Ozone model*. Tesis doctoral (Ph. D.) University of Texas at Austin NCAR, Austin Tex.

SAHOP (1981) *Programa Nacional de Ecología Urbana, Anexo Gráfico*. Dirección General de Ecología Urbana. Secretaría de Asentamientos Humanos y Obras Públicas. México. Febrero.

SEDUE (1986) *Informe sobre el Medio Ambiente en México*. Subsecretaría de Ecología, México.

U.S. Department of Health, Education and Welfare (1970). *Air Quality Criteria for Photochemical Oxidants*. National Air Pollution Control Administration publication No. AP-63, Washington, D.C.

Williams W.T. (1975). *Oxidants Air Pollution damage in the California Forests*. Western International Forest Disease Work Conference, Monterey, CA., Feb. 23-28.

* * * * *