



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL- AIRE

**COMPUESTOS DE AZUFRE Y NITRÓGENO EN EL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO HÚMEDO
Y EN AIRE AMBIENTE COMO INDICADORES DE ESTRATEGIAS PARA LA REDUCCIÓN
DE EMISIONES EN LA CIUDAD DE MÉXICO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:

IQ. ANGELICA MENDOZA TREJO

TUTOR PRINCIPAL

Dr. RODOLFO SOSA ECHEVERRÍA, CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

COMITÉ TUTOR

M. en C. VICENTE FUENTES GEA, FACULTAD DE INGENIERÍA

Dr. ARMANDO AGUILAR MÁRQUEZ, FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUATITLÁN

Dra. ELIZABETH VEGA RANGEL, CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA

Dra. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ, FACULTAD DE INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX. OCTUBRE 2019

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Armando Aguilar Márquez

Secretario: Dra. Georgina Fernández Villagómez

Vocal: Dra. Elizabeth Vega Rangel

1er. Suplente: M. C. Vicente Fuentes Gea

2do. Suplente: Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

Lugar donde se realizó la tesis:

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

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rodolfo Sosa Echeverría

FIRMA

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) y al Posgrado en Ingeniería por brindarme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente. Así como por el apoyo económico brindado por el Posgrado para asistir al “NADP 2019 Spring Meeting” en Madison, WI del 13 al 16 de mayo del 2019.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado para el desarrollo de mis estudios de maestría del 2017 al 2019.

Al mi tutor, Dr. Rodolfo Sosa Echeverría, por permitirme ser parte de su grupo de investigación para el desarrollo de el presente proyecto. Por los conocimientos transmitidos y los consejos brindados para su mejora.

A mi comité tutor integrado por la Dra. Elizabeth Vega Rangel, el M.C. Vicente Fuentes Gea, el Dr. Armando Aguilar Márquez y la Dra. Georgina Fernández Villagómez, por el tiempo dedicado para la revisión de la presente tesis y sus sugerencias para la mejora del trabajo.

Al Laboratorio de la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM, por abrirme sus puertas y brindarme las facilidades para el desarrollo de este proyecto. Especialmente a la QFB. María del Carmen Torres Barrera, M. en I. Ana Luisa Alarcón Jiménez y M.C. Mónica Solano Murillo quienes se encuentran a cargo de este laboratorio, gracias por sus consejos y enseñanzas.

Al resto de mis compañeros de la SCA-CCA-UNAM, Daimy Avila, Ilse Alvarado, Guadalupe I. Lara, Gilberto Fuentes, Pablo Sánchez por las sugerencias brindadas.

Al Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT) por las facilidades dadas para el desarrollo de este trabajo. A Mónica Jaimes Palomera y Armando Retama Hernández. Al personal de muestreo Ernesto González, Jorge Alberto Rodas, Jorge Domínguez, Miguel Sánchez, Rocío Carmona y Olivia Rivera.

A los miembros del “*National Atmospheric Deposition Program*” (NADP) por los consejos brindados durante el “NADP 2019 Spring Meeting”, especialmente al Dr. John Walker, Dr. David Gay, Dr. Michael Olson, Gregory Wetherbee.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM por el proyecto “Establecimiento de la Red Nacional de Depósito Atmosférico (IN112318)”.

Al Centro de Ciencias de la Atmósfera por la Beca de Apoyo para Titulación y Obtención de Grado mediante un Fondo Especial de Ingresos Extraordinarios para la finalización de esta tesis.

A mis amigos del posgrado, Miryam Martínez, Guadalupe González, Rafael E. Antonio, Pedro Guzmán y Christian A. Delgado por los consejos, el apoyo y las enseñanzas que me han dado. A mi amigo Carlos H. Aparicio por siempre apoyarme y estar presente. A la Dra. Gema L. Andraca Ayala y al Dr. Guillermo Montero Martínez por los consejos que me han brindado desde que los conozco, los cuales me han ayudado a desarrollarme profesionalmente.

Dedicatoria

A mis padres por siempre acompañarme en los momentos más importantes de mi vida, por su amor incondicional y por ser mi guía. Gracias por todos los consejos que me dan y por siempre confiar en mí, por impulsarme a crecer cada día profesional y personalmente.

A mi esposo por todo su amor, por ver lo mejor de mí e impulsarme a cumplir mis sueños, por estar a mi lado en cada paso que doy. Gracias por apoyarme en cada decisión que tomé y regalarme momentos únicos e inolvidables. Por compartir conmigo cada instante de nuestras vidas.

A mis hermanos, por todos los momentos que hemos vivido y las enseñanzas que me han dado a lo largo de mi vida.

A mi madrina por su amor, por estar junto a mí en cada paso que doy y siempre preocuparse por mi bienestar.

Porque ustedes son mi mayor inspiración y gracias al apoyo incondicional que me dan he logrado culminar mis estudios de maestría y con ello, alcanzado un sueño más.

A Jesús E. Ulloa y a la familia Rocha Trejo porque siempre están presentes en mi corazón y pensamientos, por el apoyo y el cariño que me brindaron.

A la memoria de S. Eduardo Ulloa Pérez.

*Hay una fuerza motriz más poderosa
que el vapor, la electricidad y la
energía atómica: la voluntad.*

Albert Einstein

Contenido

Índice de Tablas.....	III
Índice de Figuras	III
Abreviaturas.....	V
Resumen.....	VI
Capítulo 1 . INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. Justificación	8
1.2. Hipótesis.....	9
1.3. Objetivos	9
1.3.1. Objetivo General	9
1.3.2. Objetivos Específicos.....	9
Capítulo 2 . MARCO TEÓRICO	10
2.1. Contaminación atmosférica	11
2.2. Depósito atmosférico húmedo.....	12
2.3. Lluvia ácida	13
2.4. Precursores de la lluvia ácida	14
2.4.1. Dióxido de azufre	15
2.4.2. Óxidos de nitrógeno	16
2.5. Efectos de la lluvia ácida	18
2.6. Antecedentes de lluvia ácida en México.....	20
2.7. Medidas implementadas para mejorar la calidad del aire en la CDMX.....	21
Capítulo 3 . SITIO DE ESTUDIO	24
3.1. Ubicación geográfica de la zona de estudio.....	25
3.2. Condiciones meteorológicas de la ZMCM.....	26
3.3. Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México.....	29
3.4. Fuentes de emisión de los precursores de lluvia ácida en la ZMCM	34
3.5. Fuentes de emisión de amoníaco en la ZMCM	37
Capítulo 4 . METODOLOGÍA	38
4.1. Programa de aseguramiento y control de calidad (QA/QC).....	40
4.2. Muestreo de depósito atmosférico.....	40
4.3. Preservación de las muestras.....	41
4.4. Análisis fisicoquímico de las muestras	42

4.4.1.	Determinación de pH	43
4.4.2.	Determinación de la conductividad	43
4.4.3.	Determinación de la concentración de aniones y cationes mediante Cromatografía de intercambio iónico (CI)	44
4.5.	Validación de datos	45
4.6.	Ponderado de datos	46
Capítulo 5 .	RESULTADOS	48
5.1.	Variación temporal de los precursores de lluvia ácida en aire ambiente	49
5.2.	Variación temporal y espacial del depósito atmosférico húmedo	51
5.2.1.	Variación temporal y espacial del pH en el depósito atmosférico húmedo	52
5.2.2.	Variación temporal y espacial de la conductividad en el depósito atmosférico húmedo	58
5.2.3.	Variación temporal y espacial de la concentración de los iones presentes en el depósito atmosférico húmedo	61
5.2.3.1.	Ion Nitrato	62
5.2.3.2.	Ion Sulfato	67
5.2.3.3.	Relación sulfato/nitrato	72
5.2.3.4.	Ion Amonio	76
5.2.3.5.	Relación sulfato + nitrato/amonio	80
5.2.3.6.	Relación amonio/nitrato	83
Capítulo 6 .	ESTRATEGIAS PROPUESTAS PARA PREVENIR, MINIMIZAR Y CONTROLAR LAS EMISIONES DE LOS PRECURSORES DE LLUVIA ÁCIDA	87
Capítulo 7 .	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	90
7.1.	Conclusiones.....	91
7.2.	Recomendaciones	92
BIBLIOGRAFÍA		94
Anexos.....		100
Anexo 1.	Validación de datos de depósito húmedo.....	101
Anexo 2.	Variación temporal de SO ₂ y NO _x en las estaciones de la RAMA.	102
Anexo 3.	Promedio ponderado anual de la concentración de los iones presentes en el depósito atmosférico húmedo.....	115
Anexo 4.	Distribución temporal de la concentración de NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ y la relación SO ₄ ²⁻ / NO ₃ ⁻	131

Índice de Tablas

<i>Tabla 2.1. Comparación de las concentraciones máximas de dióxido de azufre con los valores límite de la NOM-022-SSA1-2010 y la GCA. Fuente: Informe de Calidad del aire en la CDMX del 2017 (SEDEMA, 2018b).</i>	16
<i>Tabla 2.2. Comparación de las concentraciones máximas de dióxido de nitrógeno con los valores límite de la NOM-023-SSA1-1993 y la GCA. Fuente: Informe de Calidad del aire en la CDMX del 2017 (SEDEMA, 2018b).</i>	17
<i>Tabla 3.1. Estaciones de monitoreo de la RAMA. Fuente (SIMAT, 2017).</i>	30
<i>Tabla 3.2. Sitios de muestre de la REDDA. Fuente: (SIMAT, 2017)</i> <i>http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnml=%27&dc=ZA==</i>	33
<i>Tabla 3.3. Emisión de contaminantes de la ZMCM por entidad del año 2016. Fuente: (SEDEMA, 2018a).</i>	34
<i>Tabla 3.4. Emisión de amoniaco en la ZMCM por entidad del año 2016. Fuente: (SEDEMA, 2018a).</i>	37
<i>Tabla 4.1. Condiciones cromatográficas</i>	45
<i>Tabla 5.1. Valores de pH ponderado anual para las 16 estaciones de la REDDA durante los años 2003 al 2018</i>	53

Índice de Figuras

<i>Figura 2.1. Mecanismo de formación de la lluvia ácida. Fuente: (US EPA, 2017)</i> <i>https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain</i>	14
<i>Figura 2.2. Colector automático de precipitación ácida modelo ASP 78100.</i>	20
<i>Figura 3.1. Alcaldías de la Ciudad de México. Fuente: (INEGI, 2018)</i> <i>http://cuentame.inegi.org.mx/mapas/pdf/entidades/div_municipal/cdmx_alcadias_byn.pdf</i>	25
<i>Figura 3.2. Características de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.</i>	26
<i>Figura 3.3. Volumen acumulado de precipitación durante la temporada de lluvia de 2017. El gráfico superior indica el volumen de cada muestreo semanal. El gráfico inferior presenta los volúmenes acumulados durante la temporada de lluvia del 2017. Fuente: (SEDEMA, 2018b).</i>	28
<i>Figura 3.4. Ubicación de estaciones de monitoreo. Fuente: (Bravo, et al., 2016).</i>	30
<i>Figura 3.5. Ubicación de las estaciones de monitoreo de la REDDA.</i>	33
<i>Figura 3.6. Ubicación del volcán Popocatepetl y el Corredor Industrial de Tula-Tepeji</i>	36
<i>Figura 4.1. Protocolo de muestreo, transporte y análisis fisicoquímico del depósito atmosférico en el Laboratorio de la SCA-CCA-UNAM</i>	39
<i>Figura 4.2. Sistema de muestreo de depósito atmosférico, a la derecha se ubica el colector para depósito húmedo y a la izquierda el de depósito seco</i>	40
<i>Figura 4.3. Etiqueta de registro para muestras de depósito húmedo.</i>	41
<i>Figura 4.4. Sistema de filtración de muestras de depósito húmedo.</i>	42
<i>Figura 4.5. Potenciómetro Metrohm 916 Ti-Touch</i>	43
<i>Figura 4.6. Conductímetro YSI 32</i>	43
<i>Figura 4.7. Diagrama esquemático de una unidad de Cromatografía. 1) Contenedor de Fase móvil. 2) Línea de transferencia. 3) Bomba. 4) Inyector de la muestra. 5) Columna con termostato (la fase</i>	

<i>estacionaria se ubica dentro de ella). 6) Detector. 7) Residuos. 8) Computadora para adquisición de datos.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 4.8. Cromatógrafo de líquidos empleado para el análisis de iones de las muestras de depósito atmosférico húmedo.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 5.1. Variación temporal de SO₂ y NO_x en la estación Tlalnepantla (TLA)</i>	<i>50</i>
<i>Figura 5.2. Variación temporal de SO₂ y NO_x en la estación Merced (MER)</i>	<i>50</i>
<i>Figura 5.3. Variación temporal de SO₂ y NO_x en la estación Pedregal (PED)</i>	<i>51</i>
<i>Figura 5.4. Variación del volumen promedio anual de lluvia del 2003 al 2018 para las 16 estaciones de la REDDA.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 5.5. Distribución de los valores de pH ponderado anual del 2003 al 2018.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 5.6. Variación del pH ponderado anual de las estaciones de la REDDA durante 2003 al 2018</i>	<i>54</i>
<i>Figura 5.7 (a). Variación espacial del pH en la ZMCM durante los años de estudio.</i>	<i>55</i>
<i>Figura 5.8. Relación de la dirección del viento con las muestras de lluvia ácida.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 5.9 (a). Variación espacial de la conductividad en la ZMCM durante los años de estudio. ...</i>	<i>59</i>
<i>Figura 5.10. Composición iónica del depósito atmosférico húmedo durante el período de estudio. 62</i>	
<i>Figura 5.11. Distribución de la concentración de NO₃⁻ durante el periodo de estudio</i>	<i>63</i>
<i>Figura 5.12 (a). Variación espacial del nitrato (NO₃⁻) en la ZMCM durante los años de estudio.</i>	<i>64</i>
<i>Figura 5.13. Distribución de la concentración de SO₄²⁻ durante el periodo de estudio</i>	<i>67</i>
<i>Figura 5.14 (a). Variación espacial del sulfato (SO₄²⁻) en la ZMCM durante los años de estudio. ...</i>	<i>68</i>
<i>Figura 5.15. Flujo medio anual de SO₂ del volcán Popocatepetl</i>	<i>71</i>
<i>Figura 5.16. Velocidad del viento de 4 estaciones de monitoreo de la REDDA para el año 2015.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 5.17 (a). Variación espacial de la relación SO₄²⁻/NO₃⁻ en la ZMCM durante los años de estudio.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 5.18. Distribución de la concentración de SO₄²⁻/NO₃⁻ durante el periodo de estudio. Esta relación es adimensional, sin embargo, la concentración de los iones se tomó en µeq/L.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 5.19. Distribución de la concentración de NH₄⁺ durante el periodo de estudio.</i>	<i>77</i>
<i>Figura 5.20 (a). Variación espacial del amonio (NH₄⁺) en la ZMCM durante los años de estudio. ...</i>	<i>78</i>
<i>Figura 5.21 (a). Variación espacial de la relación (SO₄²⁻+NO₃⁻) / NH₄⁺ en la ZMCM durante los años de estudio.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 5.22 (a). Variación espacial de la relación NH₄⁺/NO₃⁻ en la ZMCM durante los años de estudio.....</i>	<i>84</i>

Abreviaturas.

CDMX: Ciudad de México
CI: Cromatografía de Intercambio Iónico
CO₂: Dióxido de carbono
DOF: Diario Oficial de la Federación
EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético
GAW: "Global Atmosphere Watch Precipitation Chemistry Program"
GCA: Guía de Calidad del Aire
H₂CO₃: Ácido carbónico
HNO₃: Ácido nítrico
H₂SO₄: Ácido sulfúrico
INE: Instituto Nacional de Ecología, actualmente Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC)
INEGI: Instituto Nacional de Estadística y Geografía
LGEEPA: Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
MILAGRO: "Megacity Initiative Local and Global Research Observations"
NaCO₃: Carbonato de sodio
NADP: "National Atmospheric Deposition Program"
NAPAP: "National Acid Precipitation Assessment Program"
NH₃: Amoniac
NH₄⁺/NO₃⁻: Relación amonio-nitrato
NH₄⁺: Ion Amonio
NIST: "National Institute Standar and Technology"
NO: Monóxido de nitrógeno
NO₂: Dióxido de nitrógeno
NO₃⁻: Ion Nitrato
NOM: Norma Oficial Mexicana
NOx: Óxidos de nitrógeno
Nr: Nitrógeno reactivo
PROAIRE: Programa para Mejorar la Calidad del Aire
RAMA: Red Automática de Monitoreo Atmosférico
REDDA: Red de Depósito Atmosférico
SCA-CCA-UNAM: Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la Universidad Nacional Autónoma de México
SEDEMA: Secretaría del Medio Ambiente
SEMARNAT: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SIMAT: Sistema de Monitoreo de la Ciudad de México
SO₂: Dióxido de azufre
SO₂/NOx: Relación dióxido de azufre-óxidos de nitrógeno
SO₄²⁻: Ion Sulfato
SO₄²⁻/NH₄⁺: Relación sulfato-amonio
SO₄²⁻/NO₃⁻: Relación sulfato-nitrato
SSA: Secretaría de Salud
US EPA: "United States Environmental Protection Agency"
WHO: "World Health Organization"
WMO: "World Meteorological Organization"
ZMCM: Zona Metropolitana de la Ciudad de México

Resumen

El dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) han sido señalados como parte de la contaminación del aire y responsables de la lluvia ácida, la cual es aquella precipitación que presenta un pH menor a 5.6, debido a la presencia de ácidos fuertes, como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido nítrico (HNO_3) que son resultado de la mezcla del agua presente en la atmósfera con compuestos de azufre y nitrógeno. Debido a que el SO_2 y los NO_x provocan daños en la salud y que el depósito atmosférico ácido ocasiona afectaciones en cuerpos de agua, cultivos, ecosistemas y en las estructuras es importante medirlos y seguir estrategias para su control.

En este proyecto, se evaluó la variación temporal y espacial de compuestos de azufre y nitrógeno (SO_2 y NO_x) en aire ambiente de 1986 a 2018 en 28 sitios de monitoreo de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) ubicados en la ZMCM. Así como en el depósito atmosférico húmedo (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) mediante el muestreo semanal en 16 sitios de la Red de Depósito Atmosférico (REDDA) de 2003 a 2018.

Para el caso del SO_2 y NO_x se trabajó con la base de datos pública de la RAMA, evaluando los datos estadísticamente. En el caso del depósito húmedo se realizó el análisis fisicoquímico de las muestras en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM, en donde se determinó la concentración de iones (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), pH y conductividad. Una vez obtenidos los resultados se calculó el promedio ponderado anual de cada analito y se realizaron mapas de la ZMCM en Surfer 10.1.561 para poder observar la variación espacial y temporal del pH, conductividad y concentración en $\mu\text{eq/L}$ de NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , así como las relaciones $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ y $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$, los cuales sirven como indicadores para evaluar las estrategias de control de las emisiones de SO_2 y NO_x .

El análisis de datos muestra una reducción en los niveles de SO_2 a partir de los años 90's en la ZMCM, incluso por debajo del nivel establecido en la norma mexicana que lo regula (25 ppb como promedio anual), sin embargo, se encontró que, de las muestras analizadas de depósito atmosférico húmedo el SO_4^{2-} es el segundo ion más abundante, después del NH_4^+ . Aunado a esto y a que la dirección predominante del viento es de norte a sur, se considera que fuentes externas a la ZMCM, tales como la Zona Crítica Tula-Vito-Asasco y el volcán Popocatepetl, tienen un papel importante en la presencia de sulfatos en la zona.

La relación SO_2/NO_x muestra una tendencia al valor de 0.1, por lo que se concluye que las medidas implementadas en la zona para reducir las emisiones de SO_2 han sido efectivas, entre ellas se encuentran el cambio de combustóleo a gas natural en la industria, la cual se recomienda implementar en fuentes externas viento arriba de la ZMCM.

De acuerdo con la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, la cual presentó un promedio de 2003 a 2018 igual a 1.46, el sulfato es el ion que más contribuye a la acidez del depósito atmosférico húmedo. Durante el periodo de estudio se observó una mayor acidez en la zona sur, siendo el año 2015 el que presentó el valor más bajo de pH.

Debido a que la química del nitrógeno es muy compleja se analizó su forma oxidada (NO_3^-) y reducida (NH_4^+), la relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ presentó un promedio ponderado para los 16 años de estudio igual a 1.87, por lo que concluimos que el amonio es la forma del nitrógeno reactivo (Nr) más abundante en el depósito atmosférico húmedo.

Capítulo 1 . INTRODUCCIÓN

1.1. Justificación

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) tiene un grave problema de contaminación del aire, ocasionada por las emisiones, provenientes tanto de fuentes móviles como fijas, que generan daños provisionales o permanentes al hombre, animales, plantas y materiales.

Desde hace décadas el dióxido de azufre (SO_2) y los óxidos de nitrógeno (NO_x) han sido estudiados por sus efectos en la salud y por ser precursores de la lluvia ácida, la cual se consideró como un problema ambiental en los años 60's y principios de los 70's gracias a las observaciones de Oden, en Suecia, y de Likens, en Norte América, (Burns, et al., 2016).

Actualmente, los estudios realizados en la ZMCM respecto a las emisiones atmosféricas indican una reducción en los niveles de SO_2 en la Ciudad de México (CDMX), lo cual no representa un problema de calidad del aire en la zona debido a que la concentración de este contaminante se encuentra por debajo del nivel establecido en la norma mexicana que lo regula. Sin embargo, en los estudios realizados por la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM (SCA-CCA-UNAM) y la información publicada por el Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT), se han encontrado que el 62% de las muestras analizadas presentan valores de pH menores a 5.6 lo cual indica la presencia de lluvia ácida; además de contener elevados niveles de sulfato (SO_4^{2-}), el 37.6% concentración relativa total, por ello el estudio de dicho compuesto es una actividad vigente además de la relación con los compuestos de nitrógeno, nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+) (Bravo, et al., 2016).

La lluvia tiene una acidez natural (pH de 5.6) debido a la formación de ácido carbónico (H_2CO_3) que se origina cuando el dióxido de carbono (CO_2) de la atmósfera se disuelve con el agua de lluvia. Se denomina lluvia ácida a la precipitación que presenta un pH menor a 5.6, lo cual se debe a la presencia de ácidos fuertes como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido nítrico (HNO_3) que son resultado de la mezcla del agua con compuestos de azufre y nitrógeno.

Uno de los efectos que motiva la investigación de la lluvia ácida es el que se presenta en los materiales, ya que ha sido potencial el daño al patrimonio cultural, particularmente al marmol y esculturas de bronce (Livingston, 2016). También se encontró que un gran número de lagos en regiones de Europa y del Norte de América presentaban un pH ácido, provocando una gran preocupación por los impactos adversos en los ecosistemas forestales y acuáticos (Williston, et al., 2016).

En este proyecto de investigación, en colaboración con el SIMAT, se contempló la evaluación de la concentración de SO_2 y NO_x en el aire, así como la concentración de SO_4^{2-} ,

NO_3^- y NH_4^+ en el depósito atmosférico húmedo de la CDMX y la incorporación de estrategias buscando reducir las emisiones de los precursores de lluvia ácida.

1.2. Hipótesis

Las fuentes de emisión de SO_2 externas a la ZMCM tienen un papel determinante en la presencia de SO_4^{2-} en el depósito atmosférico húmedo, debido a que, las fuentes locales han disminuido considerablemente sus emisiones y a pesar de esto, los SO_4^{2-} son los que presentan una mayor contribución de los precursores de lluvia ácida.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

Evaluar la variación temporal y espacial de compuestos de azufre y nitrógeno (SO_2 y NO_x) en aire ambiente y en depósito atmosférico húmedo (SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+) como indicadores de estrategias para la reducción de emisiones en la CDMX, tomando en cuenta los registros de la RAMA y de la REDDA.

1.3.2. Objetivos Específicos

- Evaluar los resultados obtenidos de 1986 a 2018 de compuestos de azufre y nitrógeno en aire ambiente consultando la base de datos de la RAMA, así como de los años 2003 a 2018 para el depósito atmosférico húmedo.
- Realizar el muestreo y el análisis fisicoquímico de las muestras obtenidas del depósito atmosférico húmedo en la CDMX para los años de 2016 a 2018, de acuerdo con el programa de aseguramiento y control de calidad establecido por la NADP y WMO.
- Determinar la relación de compuestos de azufre/compuestos de nitrógeno para el establecimiento de la contribución de los precursores de lluvia ácida.
- Estimar los niveles de nitrógeno reactivo en calidad del aire en su forma oxidada (NO_x) y en depósito atmosférico húmedo, tanto en su forma oxidada (NO_3^-) como en su forma reducida (NH_4^+).
- Realizar mapas de isolíneas para la observación de la variación espacial y temporal del pH, concentración de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ en el depósito atmosférico húmedo de la ZMCM.
- Proponer estrategias para la prevención, minimización y control de precursores de lluvia ácida, basándose en los resultados obtenidos y en las fuentes potenciales de emisiones de SO_2 y NO_x .

Capítulo 2 . MARCO TEÓRICO

2.1. Contaminación atmosférica

De acuerdo con la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA) se define, a la contaminación atmosférica, como la presencia en el aire de uno o más compuestos químicos o sustancias en concentraciones suficientemente altas capaces de dañar a los humanos, animales, vegetación o materiales. Tales sustancias químicas o condiciones físicas (como el exceso de calor o ruido) se llaman contaminantes del aire (US EPA, 2003).

Por otra parte, la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA) la define como la presencia en el ambiente de uno o más contaminantes cualquier combinación de ellos que causen un desequilibrio ecológico (DOF, 2018).

La “World Health Organization” (WHO) reconoció a la contaminación del aire como un problema de salud pública prioritario y como una de las amenazas ambientales más importantes a nivel mundial. En su 68ª Asamblea Mundial de la Salud, en mayo de 2015, adoptó la resolución de “Abordar los impactos en la salud de la contaminación del aire” ya que estima que cada año mueren 3.7 millones de personas por exposición al aire contaminado en áreas urbanas (Riojas, et al., 2016).

La contaminación es uno de los principales problemas ambientales de las zonas urbanas, particularmente en las megaciudades, es decir aquellas áreas urbanas que tienen población mayor a 10 millones de habitantes. Este problema se encuentra influenciado por factores como la topografía, meteorología, crecimiento demográfico e industrial y ha sido producto de emisiones de humos, polvos y gases provenientes de los automotores y de las industrias desde mediados del siglo XX (INE, 2006).

De acuerdo con el Inventario de emisiones de la Ciudad de México del 2016, la emisión de los contaminantes puede ser por:

- Fuentes Fijas: son aquellas instalaciones establecidas en un solo lugar, cuya finalidad es desarrollar operaciones o procesos industriales, comerciales, de servicios o actividades que generen emisiones.
- Fuentes Móviles: son los transportes con motores de combustión y similares que por su operación generan emisiones contaminantes.
- Fuentes de Área: son instalaciones pequeñas, numerosas y dispersas pero que, en conjunto, sus emisiones pueden aparentar provenir de una superficie. Incluyen las emisiones domésticas, de combustibles, de solventes, residuos agrícolas y ganaderas, los comercios y servicios no regulados.
- Fuentes Naturales: consideran las emisiones que generan los procesos naturales en la vegetación y suelos, las erupciones volcánicas, los incendios forestales (SEDEMA, 2018a).

Los principales contaminantes emitidos a la atmósfera son los óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV), óxidos metálicos y partículas atmosféricas (aerosoles). Estos últimos se originan de una gran variedad de fuentes naturales y antropogénicas, su composición química general está constituida por carbón orgánico y negro, sulfato, nitrato, amonio, sal de mar, material geológico y elementos traza (INE, 2006), (Pösch, 2005).

Las emisiones de NO_x, CO y COV impulsan la formación del smog fotoquímico degradando la calidad del aire y amenazando la salud humana, del ecosistema y la productividad agrícola. Mientras que las de NO_x y SO₂ se transforman a ácidos fuertes mediante la fotoquímica atmosférica en escalas regionales a continentales, impulsando el depósito ácido en los ecosistemas (Molina, et al., 2010).

En el mundo se han presentado eventos de contaminación atmosférica que han impulsado a implementar políticas con el objetivo de mejorar la calidad del aire, en las cuales se definen la concentración máxima permitida de contaminantes atmosféricos durante un período específico. Uno de los eventos más graves ocurrió del 4 al 8 de diciembre de 1952 en Londres, donde una intensa niebla de SO₂ y partículas suspendidas se elevaron a más de 3 mil puntos; como consecuencia fallecieron más de 4 mil personas (CNDH, 1992).

En nuestro país, la contaminación del aire se comenzó a manifestar a finales de los años cuarenta gracias al crecimiento del sector industrial y la conformación de grandes ciudades con sus respectivas áreas metropolitanas, lo que conllevó a un aumento de población (CNDH, 1992). Por ello, fue necesario adoptar políticas para cuidar la calidad de vida de los ciudadanos, dentro de éstas se encuentran la LGEEPA y su Reglamento en materia de prevención y control de la contaminación de la atmósfera, que señalan que la calidad del aire debe ser satisfactoria en todos los asentamientos humanos y regiones del país (DOF, 2018) (SEMARNAT, 1988).

La Ley General de Salud, en su artículo 116, establece que en materia de efectos del ambiente en la salud de la población, las autoridades sanitarias decretarán las normas, tomarán medidas y realizarán las actividades correspondientes con el objetivo de proteger la salud humana ante los daños que ocasionen los contaminantes atmosféricos, determinando así los valores de concentración máxima permisible de cada contaminante para la población (SSA, 2010).

2.2. Depósito atmosférico húmedo

Se conoce como depósito atmosférico a la cantidad de contaminante suspendido en la atmósfera que se deposita en la superficie terrestre por efecto de la gravedad. Existen dos tipos de depósito, el seco, que es el material que llega al suelo por gravedad incluyendo partículas y aerosoles, y el depósito húmedo que corresponde al material contaminante que desciende por algún tipo de precipitación meteorológica (Henry & Heinke, 1999). La

precipitación es cualquier producto de la condensación del vapor de agua atmosférico que cae bajo gravedad, sus principales formas incluyen lluvia, nieve, aguanieve y granizo (Cardona, 2012).

La lluvia es un mecanismo natural de limpieza de la atmósfera y tiene propiedades de arrastre únicas; ya que remueve los gases atmosféricos, aerosoles, partículas y todos aquellos compuestos que han sido introducidos a la atmósfera por diferentes fuentes de emisión, ya sea naturales o antropogénicas. Dicho arrastre dependerá de la intensidad y duración de la precipitación, tamaño de las gotas de agua, de los copos de nieve o de las partículas, de la solubilidad y densidad de los gases o partículas y de la concentración de los contaminantes en el aire. Por lo tanto, es un indicador útil de los niveles de contaminación ambiental (Seoáñez, 2002), (SEDEMA, 1999).

Se forma por colisión con otras gotas de lluvia o cristales de hielo dentro de una nube y tiene una acidez natural debido a la formación del ácido carbónico, que sucede cuando el dióxido de carbono se disuelve en el agua que cae, su valor típico de pH es de 5.6. En la CDMX la época de lluvias se presenta de mayo a octubre en la CDMX.

2.3. Lluvia ácida

La lluvia ácida o depósito ácido, es un término que incluye cualquier forma de precipitación con componentes ácidos que caen al suelo desde la atmósfera en forma húmeda o seca, esto puede incluir lluvia, nieve, granizo, niebla o polvo que es ácido (US EPA, 2017).

La lluvia ácida fue considerada como un problema ambiental causado en gran parte por las emisiones de SO_2 y NO_x en los años 60 y principios de los 70 gracias a las observaciones de Oden en Suecia (Oden, 1976) y de Likens en Norteamérica (Likens & Bormann, 1974). Sus estudios y los de otros científicos mostraron el vínculo con las emisiones de las centrales térmicas de carbón y otras fuentes industriales. Documentaron los efectos ambientales de la lluvia ácida, los cuales llamaron la atención de los gobiernos, medios de comunicación y la población sobre la necesidad de tratar este problema, impulsando las regulaciones de la contaminación atmosférica en Norteamérica y Europa buscando disminuir las emisiones de SO_2 y NO_x (Burns, et al., 2016).

Dentro de las observaciones de Oden, se encuentra, que la precipitación ácida sobre los países escandinavos era causa de masas de aire contaminado que provenían de emisiones industriales de Europa central y Gran Bretaña. Demostrando la existencia del fenómeno llamado “transporte de largo alcance de contaminantes aéreos” (TLACA), el cual se debe a que los contaminantes son arrastrados por los vientos predominantes a lo largo de miles de kilómetros (Henry & Heinke, 1999). Por lo anterior, la lluvia ácida no se limita a la región donde se encuentran las fuentes contaminantes y es considerada un problema global.

La Figura 2.1 ilustra el mecanismo de formación de la lluvia ácida, que se produce cuando el SO_2 y los NO_x son liberados al aire (1), éstos reaccionan con el agua, oxígeno, dióxido de carbono y la luz solar presentes en la atmósfera formando partículas ácidas (ácido sulfúrico y nítrico), las cuales pueden transportarse a largas distancias y provocan que el pH de la lluvia sea menor a 5.6 (2) (NADP, 2018). Estas caen a la tierra en forma de depósito seco y húmedo (3), provocando efectos nocivos en el suelo, bosques, arroyos y lagos (4) (US EPA, 2017).



Figura 2.1. Mecanismo de formación de la lluvia ácida. Fuente: (US EPA, 2017) <https://www.epa.gov/acidrain/what-acid-rain>

Si la lluvia presenta valores de pH mayores a 5.6, puede considerarse la incorporación de depósito seco y la disolución de partículas alcalinas, como los carbonatos (Alarcón, 2012). Otros iones que desempeñan un papel importante como agentes neutralizadores son Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y la formación de NH_4^+ .

De acuerdo con diversos estudios en regiones de Norteamérica y Europa, la concentración de SO_4^{2-} en la precipitación ha disminuido desde los años setenta y ochenta (Burns, et al., 2016) (Lehmann, et al., 2015).

2.4. Precursores de la lluvia ácida

Desde hace décadas se han señalado al SO_2 y a los NO_x como responsables en gran medida de la lluvia ácida y la contaminación del aire que afectan a las zonas urbanas e industriales (SSA, 2010).

Una pequeña porción de estos proviene de fuentes naturales, como la emisión de volcanes e incendios forestales, pero la mayor parte provienen de la quema de combustibles fósiles, ya sea para generar energía, de vehículos y equipo pesado, para fabricación, refinerías de petróleo y otras industrias (US EPA, 2017).

Dichos contaminantes se oxidan en la atmósfera y al combinarse con la humedad atmosférica generan ácidos fuertes, ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3), que debido a su fuerza iónica son los que determinan la acidez en el agua de lluvia. En menor proporción, la lluvia ácida es influenciada por ácidos débiles, como el ácido acético (CH_3COOH) y el ácido fórmico (CH_2O_2) (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986).

2.4.1. Dióxido de azufre

El SO_2 es un gas incoloro y de olor irritante, altamente soluble en agua, por lo que, durante la respiración se disuelve en las membranas mucosas de la nariz y el tracto respiratorio provocando irritación en ellas. Las personas que padecen asma, enfermedades pulmonares o problemas cardíacos son más sensibles a los efectos de este contaminante (Jacobson, 2012).

Debido a que presenta un riesgo para la salud es considerado como contaminante criterio, por lo cual, es necesario tomar medidas ante su emisión y establecer límites máximos de concentración en el aire para proteger la salud humana, del ambiente y el bienestar de la población. En México, la NOM-022-SSA1-2010 establece los límites permisibles de concentración del SO_2 en aire ambiente, este corresponde a 0.110 ppm promedio máximo de 24 horas y 0.200 ppm como el segundo máximo de los promedios de 8 horas, además recomienda un límite de 0.025 ppm como promedio anual (SSA, 2010).

La norma antes mencionada, se modificó en agosto de 2019, marcando los nuevos límites para SO_2 que son 0.075 ppm ($196.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) como valor límite de 1 hora y 0.040 ppm ($104.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) como valor límite de 24 horas (SSA, 2019).

Por otra parte, la Organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) realiza periódicamente una evaluación de la evidencia científica sobre la contaminación atmosférica y sus daños en la salud. A partir de sus resultados, emite recomendaciones sobre la calidad del aire cuyo objetivo es establecer un límite con un riesgo mínimo para la salud humana. Dicho límite, generalmente, es menor a los encontrados en ambientes urbanos típicos. Actualmente esta Guía de Calidad del Aire (GCA) a 17°C y 585 mmHg es de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.010 ppm) para promedio de 24 horas (WHO, 2005).

De acuerdo con el informe de calidad del aire en la Ciudad de México de 2017, las concentraciones registradas se encontraban por debajo de los límites marcados por la NOM-022-SSA1-2010, por lo cual, se mantuvo el cumplimiento de esta (SEDEMA, 2018b).

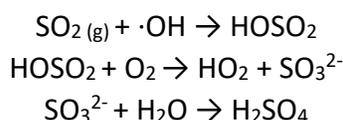
Sin embargo, al compararlas con la GCA de la WHO las concentraciones registradas no cumplen con tal recomendación.

La Tabla 2.1 muestra los resultados de las concentraciones máximas, obtenidas al norte de la ZMCM en las estaciones Cuautitlán y Tlalnepantla, comparadas con los valores de la NOM y GCA.

Tabla 2.1. Comparación de las concentraciones máximas de dióxido de azufre con los valores límite de la NOM-022-SSA1-2010 y la GCA. Fuente: Informe de Calidad del aire en la CDMX del 2017 (SEDEMA, 2018b).

	NOM-022-SSA1-2010			GCA (WHO)
	Máximo 24 h	2° máximo 8 h	Promedio anual máximo	Máximo 24 h
	0.110 ppm	0.200 ppm	0.025 ppm	0.010 ppm
Zona Metropolitana	0.072 ppm	0.158 ppm	0.008 ppm	0.072 ppm
Ciudad de México	0.052 ppm	0.097 ppm	0.006 ppm	0.052 ppm
Área conurbada (EdoMex)	0.072 ppm	0.158 ppm	0.008 ppm	0.072 ppm

Los registros del SIMAT y el estudio realizado por Bravo et al. en 2016, resaltan que se ha observado una reducción de SO₂ en aire ambiente desde 1986 a 2014 (Bravo, et al., 2016). La formación del H₂SO₄ inicia con la oxidación del SO₂ en estado gaseoso con el radical hidroxilo (·OH) en fase líquida. Las gotas de agua de lluvia que contienen al SO₂ disuelto se mezclan en presencia de agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y ozono (O₃); o por reacciones de oxidación en las superficies de los aerosoles sólidos (Finlayson-Pitts & Pitts, 1986).



2.4.2. Óxidos de nitrógeno

Los NO_x son un grupo de gases compuestos por monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂). Se forman y reaccionan en la atmósfera, contribuyendo a la generación de lluvia ácida (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

El NO₂ es un gas de color rojo y olor característico; actúa como intermediario entre la emisión del NO y la formación de ozono. Es precursor del ácido nítrico, el cual tiene un papel importante en la formación de lluvia ácida y aerosoles secundarios. Sus fuentes son la rápida oxidación del NO, la quema de combustibles fósiles y biomasa; los procesos de combustión a altas temperaturas y en la generación de energía eléctrica. Su mayor importancia es la participación como precursor del smog fotoquímico (SEDEMA, 2016).

Este contaminante puede irritar las vías respiratorias y agravar sus enfermedades, tales como el asma. Una alta y continua exposición provoca el aumento en la susceptibilidad de

las personas a las infecciones pulmonares. El NO₂ reacciona en el aire formando material particulado y ozono, que son dañinos al inhalarse por sus efectos en el sistema respiratorio. Algunos óxidos de nitrógeno pueden reaccionar con otros contaminantes para formar ozono. Estas partículas y el ozono provocan que el aire sea turbio reduciendo así la visibilidad (US EPA, 2017).

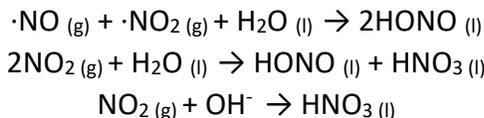
En México, la NOM-023-SSA1-1993 establece el valor permisible de NO₂ en aire ambiente, con el fin de proteger la salud de la población. La concentración de este contaminante atmosférico no debe rebasar las 0.210 ppm en una hora una vez al año. La WHO recomienda un valor de a Guía de Calidad del Aire a 17°C y 585 mmHg de 200 µg/m³ (0.134 ppm) para promedio de una hora (SSA, 1993), (WHO, 2005).

De acuerdo con el Informe de calidad del aire en la CDMX de 2017, las concentraciones reportadas fueron inferiores a la GCA de la WHO y al valor límite de la NOM-023-SSA1-1993. La concentración más alta obtenida fue de 0.109 ppm en la estación Miguel Hidalgo. La Tabla 2.2 presenta los resultados de las concentraciones máximas, comparadas con los valores de la NOM y GCA.

Tabla 2.2. Comparación de las concentraciones máximas de dióxido de nitrógeno con los valores límite de la NOM-023-SSA1-1993 y la GCA. Fuente: Informe de Calidad del aire en la CDMX del 2017 (SEDEMA, 2018b).

	NOM-023-SSA1-1993	GCA (WHO)
	Máximo 1 h	Máximo 1 h
	0.210 ppm	0.134 ppm
Zona Metropolitana	<0.210 ppm	0.132 ppm
Ciudad de México	<0.210 ppm	0.125 ppm
Área conurbada (EdoMex)	<0.210 ppm	0.132 ppm

En pruebas de sistemas de combustión externas con combustibles fósiles se ha mostrado que más del 95% de los NO_x emitidos lo constituye el NO. Este es oxidado a NO₂, el cual reacciona con OH, ·HO₂, O₃, NO₃ y otros durante el día (SEDEMA, 1999).



Debido a que el nitrógeno se encuentra presente en la atmósfera en diferentes formas químicas, es conveniente distinguir dos grupos principales. El N₂ se denomina nitrógeno no reactivo y comprende el 80% de la atmósfera terrestre. El otro grupo se conoce como nitrógeno reactivo (Nr), lo conforman la suma de todas las demás formas de nitrógeno a excepción del N₂O. En otras palabras, el Nr se refiere a todos los compuestos de nitrógeno biológicamente activos, químicamente reactivos y fotoquímicamente activos (Walker, et al., 2019).

La parte oxidada del N_r la conforman el NO, NO₂, HNO₃, NO₃⁻. Los NO_x ya fueron abordados al inicio del Capítulo 2.4.2, sus principales fuentes son la generación de energía y el transporte. Por otro lado, se encuentra la forma reducida del N_r integrada por el amoníaco (NH₃) y el amonio (NH₄⁺), se origina principalmente de fuentes agrícolas, incluido el estiércol animal y el suelo fertilizado. Y la parte orgánica, formada por compuestos naturales y material biológico cuya fuente principal de emisión son los incendios forestales y océanos (NADP, 2016) (Walker, et al., 2019).

El amoníaco es el gas alcalino más abundante en la atmósfera y es responsable de neutralizar los ácidos formados por la oxidación del SO₂ y NO_x creando sales de amonio (NH₄⁺), de ácido sulfúrico y nítrico (Reis, et al., 2009).

Es un gas que se libera fácilmente en el aire desde una variedad de fuentes biológicas, así como de procesos industriales y de combustión. Los posibles efectos a corto plazo en la salud del gas amoníaco incluyen la irritación de ojos y pulmones y los efectos a largo plazo en el sistema cardiovascular a través de la inhalación de partículas finas formadas por el amoníaco en la atmósfera (Reis, et al., 2009).

El N_r puede ingresar a los ecosistemas desde el aire o mediante la aplicación de fertilizantes a los suelos. Éste puede moverse desde el suelo hacia los recursos hídricos o desde y hacia la atmósfera. Su exceso en los ecosistemas puede ocasionar efectos no deseados, demasiado N_r en los arroyos puede causar el crecimiento excesivo de algas que provocan la desaparición de peces y su exceso en los suelos puede dañar las plantas que no son de cultivo y cambiar la química del suelo. El N_r contribuye directamente a la formación de ozono (O₃) y partículas (PM), lo cual afecta a la visibilidad (NADP, 2016) (Walker, et al., 2019).

En los Estados Unidos, las emisiones de NO_x de las fuentes de combustión han sido objeto de control con el fin de mitigar la lluvia ácida y el smog. Dichos controles han producido una reducción del 50% en las emisiones de NO_x a nivel nacional desde 1996. Sin embargo, las emisiones de NH₃ no se encuentran reguladas, en particular en las regiones agrícolas y los suelos fertilizados, los cuales representan aproximadamente el 80% de las emisiones de NH₃ en este país (Battye, et al., 2017) (Walker & Beachley, 2019).

Debido a lo anterior, las formas reducidas del N_r (NH₃ y NH₄⁺) se han convertido en un componente cada vez más importante del depósito de N_r en Estados Unidos aumentando aproximadamente un 22% en los últimos 20 años (Battye, et al., 2017) (Walker & Beachley, 2019).

2.5. Efectos de la lluvia ácida

La lluvia ácida no provoca efectos directos adversos a la salud humana, sin embargo, la acidificación de las aguas provoca la disolución de metales, como el plomo y cobre, de

sustancias tóxicas de suelos, rocas y tuberías los cuales pueden transportarse hacia los sistemas de agua potable (SEDEMA, 1999).

La niebla ácida puede ser más peligrosa para la salud, ya que las pequeñas gotas pueden inhalarse causando problemas respiratorios en los seres humanos, como irritación de la garganta, nariz y ojos, dolor de cabeza y asma. Es particularmente peligrosa para los ancianos, enfermos y personas con afecciones respiratorias crónicas (NADP, 2018).

Los contaminantes al depositarse pueden causar cambios ecológicos, como la acidificación a largo plazo de los suelos o las aguas superficiales, los desequilibrios de nutrientes del suelo que afectan el crecimiento de las plantas y la pérdida de biodiversidad. El término de carga crítica se utiliza para describir el umbral del depósito de contaminantes del aire que causa daño a los recursos sensibles en un ecosistema. Se define, técnicamente, como la estimación cuantitativa de la exposición a uno o más contaminantes por debajo de la cual no se espera que ocurran efectos nocivos sobre elementos sensibles específicos del medio ambiente (NADP, 2019).

La acidez de cuerpos de agua provoca efectos adversos en los animales acuáticos. Un lago sano tiene un pH de 6.5 o superior, algunas plantas y animales son capaces de tolerar aguas ácidas, sin embargo, existen otras especies que son sensibles a la disminución de pH. Por ejemplo, a un pH de 5 la mayoría de los peces no pueden romper el huevo al nacer, a niveles más bajos de pH algunos peces adultos mueren. Otros de los efectos de la lluvia ácida es la acidificación y eutrofización de las aguas superficiales y el suelo, debido al depósito de nitrógeno (NADP, 2018) (US EPA, 2017).

Los efectos en los ecosistemas terrestres a corto plazo, pueden ser benéficos ya que puede ser una entrada de nitrógeno a través de los fertilizantes; sin embargo, a largo plazo son adversos debido a que se alteran los ciclos y balances de nutrientes en bosques, interrumpiendo el crecimiento de los árboles. Esto se debe a que la lluvia ácida elimina minerales y nutrientes esenciales para el crecimiento de los árboles. También filtra el aluminio del suelo, el cual es dañino para las plantas y animales. La niebla ácida despoja de nutrientes al follaje de los árboles, dejándolos con hojas marrones o muertas, provocando que sean menos capaces de absorber la luz solar y se debiliten (Henry & Heinke, 1999) (US EPA, 2017) (NADP, 2018).

Se realizó un estudio en Asia, donde se comprobó que las aguas superficiales de este continente no son tan sensibles al depósito ácido en comparación con el suelo, ya que la acidificación del suelo se neutralizó mediante procesos como el depósito de cationes base, la desnitrificación de nitratos y la adsorción de sulfato que son procesos que desempeñan un papel más destacado en los suelos del este de Asia que en los de Europa y Norteamérica (Duan, et al., 2016).

La lluvia ácida afecta al patrimonio cultural, debido a que daña edificios, monumentos históricos, estatuas y esculturas, ya que los materiales que las recubren se componen principalmente de piedra caliza (carbonato de calcio) la cual es muy susceptible a la degradación por ácidos. También ocasiona que las estructuras metálicas y vehículos se corroan (US EPA, 2017) (Doraiswamy, 2015).

En 1973, un eminente científico en el campo de la conservación de piedra, predijo que la pérdida del patrimonio cultural aumentaría exponencialmente a finales del milenio (Livingston, 2016).

2.6. Antecedentes de lluvia ácida en México

Las investigaciones sobre depósito ácido en la ZMCM se iniciaron en la década de los 80's, por Bravo (1981) quien realizó muestreos de agua de lluvia para determinar pH, sulfatos y nitratos. Posteriormente, en 1984, realizó otro estudio con otros investigadores en el que determinaron la presencia de lluvia ácida en el Valle de México y áreas rurales cercanas (Aguilar, et al., 1985).

En 1983, Baez y colaboradores midieron el pH de cada fracción de agua de lluvia colectada por muestreos secuenciales. En 1984, evaluaron el pH, amoníaco, sulfatos, nitratos, calcio y magnesio en la Ciudad de México y áreas rurales circundantes (SEDEMA, 1994) (Baez, et al., 1997).

Por otro lado, en 1984, Ortiz y otros investigadores evaluaron el ácido nítrico y sulfúrico en el centro histórico de la Ciudad de México. Ese mismo año, se instaló el primer colector automático de precipitación ácida en la Universidad Nacional Autónoma de México, el cual permitía la separación de lluvia y depósito seco, en la Figura 2.2 se puede observar un colector similar al antes mencionado (Alarcón, 2012) (SEDEMA, 1994).

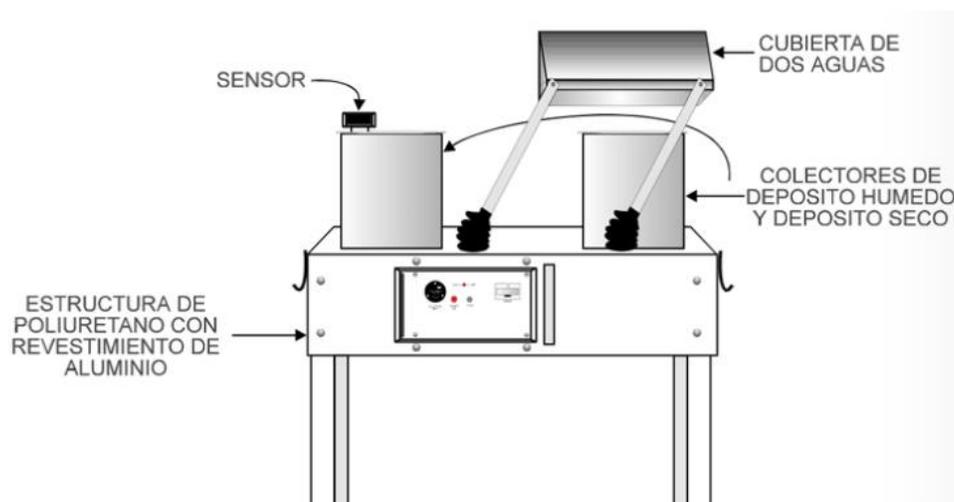


Figura 2.2. Colector automático de precipitación ácida modelo ASP 78100.

Fuente: (SEDEMA, 1994)

En 1987, Páramo y otros investigadores determinaron el pH del agua de lluvia en 10 sitios de la Ciudad de México (Páramo, et al., 1987).

El Instituto Nacional de Ecología implementó el Programa “Precipitaciones ácidas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México” en 1987 con el objetivo de evaluar el pH, conductividad y concentración de iones presentes en la lluvia a través del muestreo por depósito total; este programa fue conducido por esta institución hasta 1992, al año siguiente se transfirió junto con la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) a la Dirección General de Ecología-DDF como parte de la Comisión Metropolitana para la Prevención y Control de la Contaminación en el Valle de México (SEDEMA, 1994).

En 1995 se elaboró el Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México (PROAIRE), cuyo objetivo fue disminuir y controlar la emisión y formación de contaminantes, enfocado principalmente en la disminución de SO₂.

En el año 2001 la Red de Depósito Atmosférico (REDDA) se consolidó e integró al Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT) (Alarcón, 2012).

Debido a que la región del Golfo de México cuenta con fuentes importantes de precursores de lluvia ácida, tanto en tierra como en el mar, ubicados en Estados Unidos, México y Cuba, es importante estudiar la composición química del depósito atmosférico húmedo mediante una cooperación internacional. Se realizó un estudio, de 2003 a 2015, en un sitio de muestreo ubicado en la costa de Veracruz conocido como la Mancha. En dicho estudio se observó que el depósito atmosférico húmedo colectado era ácido, presentando un intervalo de pH de 4.81 a 5.40. Por otro lado, la concentración ponderada anual de SO₄²⁻ fue de 15 a 31 µeq/L, la cual es similar al nivel más alto registrado en los Estados Unidos. La concentración ponderada anual del NO₃⁻ fue de 3.5 a 15 µeq/L, ésta es menor que la concentración que presentan los sitios de Estados Unidos (Sosa, et al., 2017).

La SCA-CCA-UNAM realiza estudios de la variación espacial y temporal de la composición química de la lluvia en la CDMX. El más reciente fue de 2003 a 2014, en él se observó que el pH disminuyó de norte a sur y que los valores máximos de depósito atmosférico húmedo fueron de 24 kg/ha para SO₄²⁻ y 20 kg/ha de NO₃⁻, similares a los niveles registrados en Estados Unidos en 2013 y 2014 (Sosa, et al., 2019).

2.7. Medidas implementadas para mejorar la calidad del aire en la CDMX

La contaminación del aire ha sido uno de los retos ambientales más serios que ha enfrentado la ZMCM, los primeros indicios de este problema fueron identificados a principios de la década de los sesenta. En esa época y en la década de los setenta se realizaron esfuerzos para medir los niveles de contaminación y crearon las primeras instituciones y leyes ambientales del país. A partir del año 1986 se inició el registro

sistemático de los niveles de contaminación con la instalación de la RAMA (SEMARNAT, 2003).

En 1990, se acordó el Programa Integral Contra la Contaminación Atmosférica en la ZMCM (PICCA). Las estrategias de este instrumento se centraron en el mejoramiento de la calidad de combustibles, la reducción de emisiones en vehículos automotores, la modernización tecnológica y el control de emisiones en industria.

Algunos de los logros más relevantes fueron la introducción de convertidores catalíticos de dos vías en los vehículos nuevos a partir del modelo 1991. Se inició, en 1993, la comercialización de un diésel de bajo contenido de azufre (0.05% en peso) y se establecieron normas vehiculares que propiciaron la introducción de convertidores catalíticos de tres vías en los nuevos vehículos a gasolina. Por otro lado, en 1992, se realizó la sustitución de combustóleo por gas natural en las termoeléctricas y principales industrias de la CDMX y en marzo de ese año se realizó el cierre definitivo de la Refinería 18 de marzo en Azcapotzalco (SEMARNAT, 2003).

En 1996, la entonces Secretaría de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, la Secretaría de Salud y el Gobierno del Estado de México acordaron la creación del Programa para Mejorar la Calidad del Aire 1995-2000, conocido como PROAIRE, cuyo propósito fue ampliar, reforzar y dar continuidad a las medidas iniciadas con el PICCA (SEMARNAT, 2003).

De acuerdo con el PROAIRE 1995-2000, una de las Metas era la Industria Limpia. Para esto las termoeléctricas Valle de México y Jorge Luque instalaron quemadores con baja emisión para reducir emisiones de NOx. A finales de 1997 Pemex-Refinación sustituyó en la ZMCM el gasóleo industrial con 2% de azufre por combustible industrial con un contenido máximo en peso de azufre del 1%. En combustibles líquidos se disminuyó gradualmente el contenido de azufre y nitrógeno (SEMARNAP, 1996).

A mediados de 1997, se retiró del mercado la gasolina Nova-Plus con plomo, sustituyéndola por Magna Sin, esto permitió reducir las emisiones de plomo y SO₂. Con la reducción del contenido de azufre en gasolina no sólo se disminuyeron las emisiones de dióxido de azufre, también se aumentó la vida media de los convertidores catalíticos. Durante 1997 y 1998 se introdujo el uso de transporte eléctrico para camiones repartidores. Lo anterior se realizó con el fin de cumplir la meta dos que se refiere a vehículos limpios (SEMARNAP, 1996).

En 1999 se publicaron la NOM-041-ECOL-1999 y la NOM-042-ECOL-1999 donde se establecieron los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes y óxidos de nitrógeno y partículas respectivamente provenientes del escape de automotores. También se publicó, en ese año, el Programa para Contingencias Ambientales Atmosféricas en la ZMCM (SEDEMA, 1999).

La tercera meta del PROAIRE 1995-2000 fue establecer un nuevo orden urbano y un transporte eficiente, para ello se incorporó el uso de transportes eléctrico como el trolebús y se dio continuación a la Línea B del metro (SEDEMA, 1999).

En el año 2002, como parte de las estrategias marcadas en el PROAIRE 2002-2010, las Secretarías del Medio Ambiente iniciaron el diseño del Sistema de Verificación Vehicular de la ZMCM. Para el 2003 se concluyó la primer ciclopista de la CDMX a lo largo de 75 km (SEMARNAT, 2003).

En el 2006 se publicó la NOM-086, que establece las condiciones fisicoquímicas que deberán cumplir los combustibles en la ZMCM, por otro lado, PEMEX inició el suministro de gasolina Premium UBA de ultrabajo contenido de azufre. Para el año 2008, se realizó el Plan Estratégico para la Creación de una Red de Ciclovías en la CDMX. Al año siguiente, se inauguró el corredor Cero Emisiones en el Eje Central con trolebuses eléctricos. Durante el 2010 empezó el Sistema de Transporte Público Individual ECOBICI en la CDMX, también se publicó la NOM-022-SSA1-2010 que establece los criterios para evaluar la calidad del aire ambiente respecto al SO₂ (SEMARNAT, 2012).

A partir del 2016, se comenzó a promover el uso del automóvil compartido. Para el 2017, se promovió el uso de bicicleta como medio de transporte en la CDMX, así como fortalecer la aplicación del programa para la sustitución de convertidores catalíticos. En el 2018 se modernizó el equipamiento de los centros de verificación vehicular de la CDMX (SEDEMA, 2019).

Capítulo 3 . SITIO DE ESTUDIO

3.1. Ubicación geográfica de la zona de estudio

La ZMCM se ubica en la región central de la República Mexicana a una altitud de 2,240 metros sobre el nivel del mar (msnm), localizada cerca del trópico en la latitud 19° N y longitud 99° O.

Abarca una superficie total de 7,585 km² y está integrada por las 16 alcaldías de la CDMX (se visualizan en la Figura 3.1), 59 municipios del Estado de México y el municipio de Tizayuca, Hidalgo.

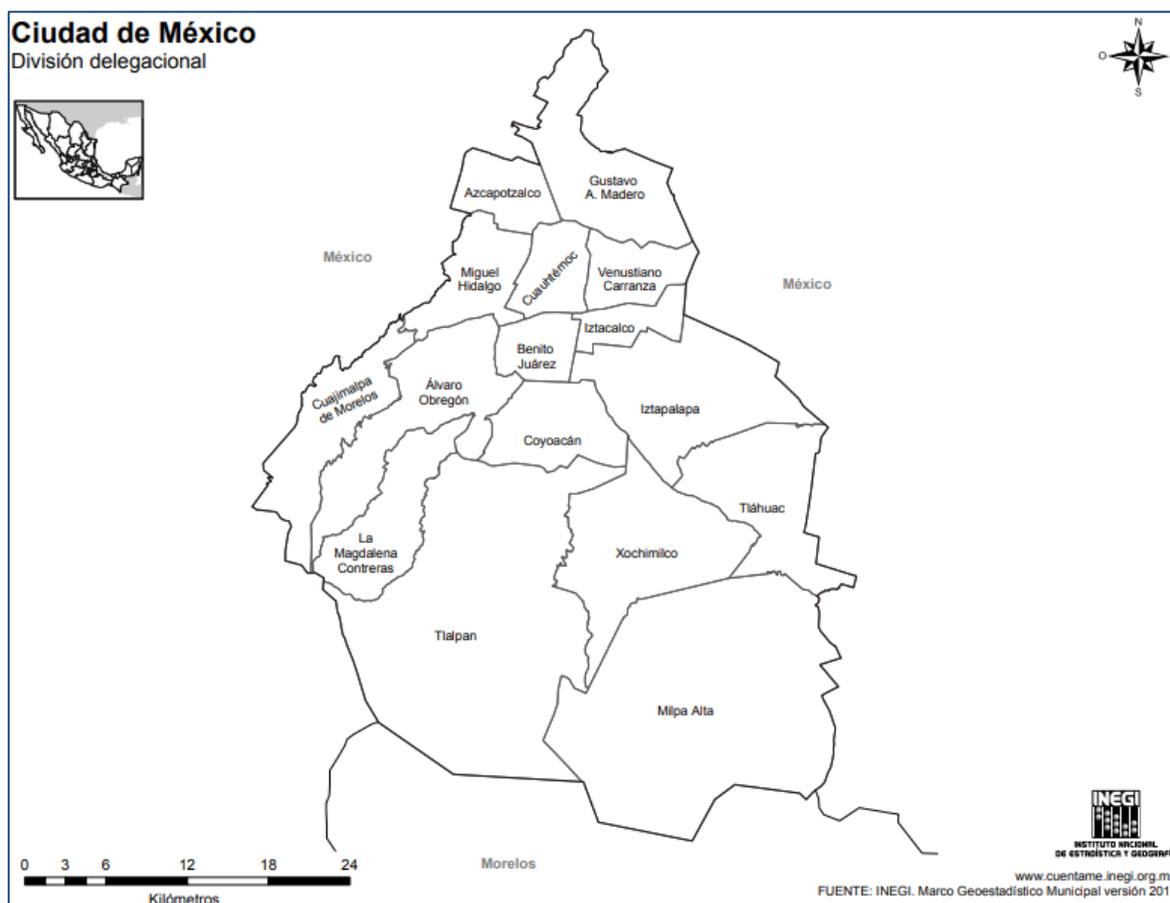


Figura 3.1. Alcaldías de la Ciudad de México. Fuente: (INEGI, 2018)

http://cuentame.inegi.org.mx/mapas/pdf/entidades/div_municipal/cdmx_alcadias_byn.pdf

La ZMCM cuenta con 21 millones de habitantes, de los cuales 8,918,653 corresponden a la población de la CDMX (INEGI, 2017).

Los usos de suelo que predominan en la zona son bosques, pastizales, matorrales, agricultura y zona urbana.

La Figura 3.2 muestra las características de la ZMCM del año 2016.

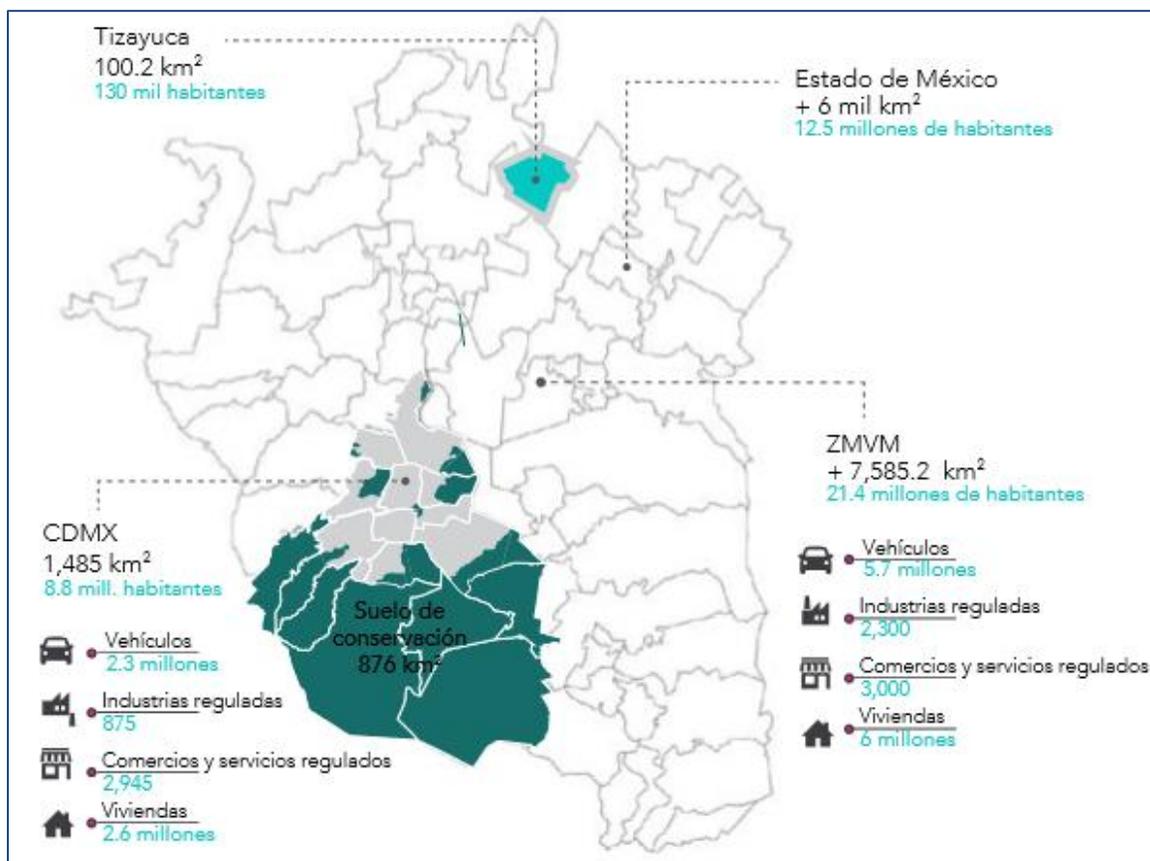


Figura 3.2. Características de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.
Fuente: (SEDEMA, 2018a).

Está rodeada por una cadena montañosa formada por las sierras del Ajusco, Chichinautzin, Nevada, Las Cruces, Guadalupe y Santa Catarina. Esta cadena montañosa actúa como barrera natural contra el viento, lo que impide una adecuada dispersión de contaminantes y propicia su estancamiento (SEDEMA, 2000).

Por su ubicación entre los océanos Atlántico y Pacífico resulta afectada por sistemas anticiclónicos de alta presión generando cielos despejados y masas de aire inmóvil (SEMARNAT, 2003).

Debido a su latitud, a 19° N, recibe una radiación solar intensa lo que acelera la formación fotoquímica de contaminantes atmosféricos. Así mismo, debido a su altitud, el contenido de oxígeno en el aire es 23% menor que al nivel del mar lo que provoca que los procesos de combustión sean menos eficientes (SEMARNAT, 2003).

3.2. Condiciones meteorológicas de la ZMCM

Las características geográficas y climáticas de la ZMCM son consideradas como uno de los principales factores que condicionan la acumulación o dispersión de los contaminantes

generados por procesos antropogénicos. Debido a la diferencia de elevación y relieve del terreno se presentan tres subtipos de clima, templado subhúmedo (87%), seco y semiseco (7%) y templado húmedo (6%) (INEGI, 2017).

Por su posición geográfica y las características de los sistemas meteorológicos se definen tres temporadas climáticas que son seca-fría, seca-caliente y lluvias (Moreno, 2017).

La temporada seca-fría se caracteriza por escasa precipitación y bajas temperaturas, ocurre de noviembre a febrero. En este período se presentan frentes fríos y nortes. La temporada seca-caliente sucede en los meses de marzo a mayo, se caracteriza por exhibir días calurosos debido a sistemas de alta presión o anticiclones que se generan en el océano Pacífico, los cuales traen en ocasiones humedad y masas de aire cálidas que afectan al centro del país y a la ZMCM. Durante la temporada de lluvias, que comprende los meses de junio a octubre, se producen sistemas de baja presión o ciclones los cuales favorecen la presencia de días lluviosos (Moreno, 2017).

De acuerdo con el Informe anual de calidad del aire del 2017, el promedio de la temperatura ambiente fue de 16.8 °C, siendo mayo el mes más cálido con una temperatura promedio de 19.7°C mientras que diciembre fue el mes más frío con una temperatura de 13.3°C. De acuerdo con registros históricos a partir del año 2000, el 2017 fue uno de los más cálidos. El promedio de la humedad relativa del 2017 fue de 54%, siendo julio el mes con mayor humedad con 70% y febrero el mes más seco con 40% (SEDEMA, 2018b).

El viento tiene una importante influencia en la calidad del aire, ya que en presencia de viento fuerte hay una mejor dispersión de los contaminantes, en caso contrario, que el viento sea débil, se propicia a la acumulación de los contaminantes. Para el año 2017 en la CDMX, el promedio anual de la velocidad del viento fue de 2.1 m/s. Los meses con la mayor velocidad promedio fueron abril y octubre con 2.3 y 2.4 m/s respectivamente, por otro lado, los meses de julio y diciembre registraron el promedio mensual mínimo con 1.8 m/s. En términos generales, se observó un incremento en la velocidad del viento durante la mayor parte del año, lo cual tuvo un impacto favorable en la calidad del aire (SEDEMA, 2018b).

Aunque la entrada principal del viento en la ZMCM se ubica en la zona norte donde el terreno es más plano, en el año 2017, durante los meses de la temporada seca en el periodo matutino predominaron flujos de viento de baja intensidad provenientes del noreste, mientras que en la temporada de lluvias prevalecieron los flujos del norte (Alarcón, 2012) (SEDEMA, 2018a).

En el 2017 se presentaron eventos tempranos de lluvia en marzo y abril, los cuales ocurrieron fuera del periodo normal de la temporada de lluvia por lo tanto no se consideraron en el programa de colección de muestras de la Red de Depósito Atmosférico (REDDA). El promedio de precipitación pluvial acumulada fue de 815 mm de lluvia (815

L/m²), las estaciones ubicadas al suroeste captaron el mayor volumen de precipitación, por otro lado, el menor volumen fue captado en las ubicadas al norte y este (SEDEMA, 2018b).

En la Figura 3.3 se observa el volumen acumulado de precipitación en cada uno de los sitios de muestreo de la REDDA durante la temporada de lluvia de 2017.

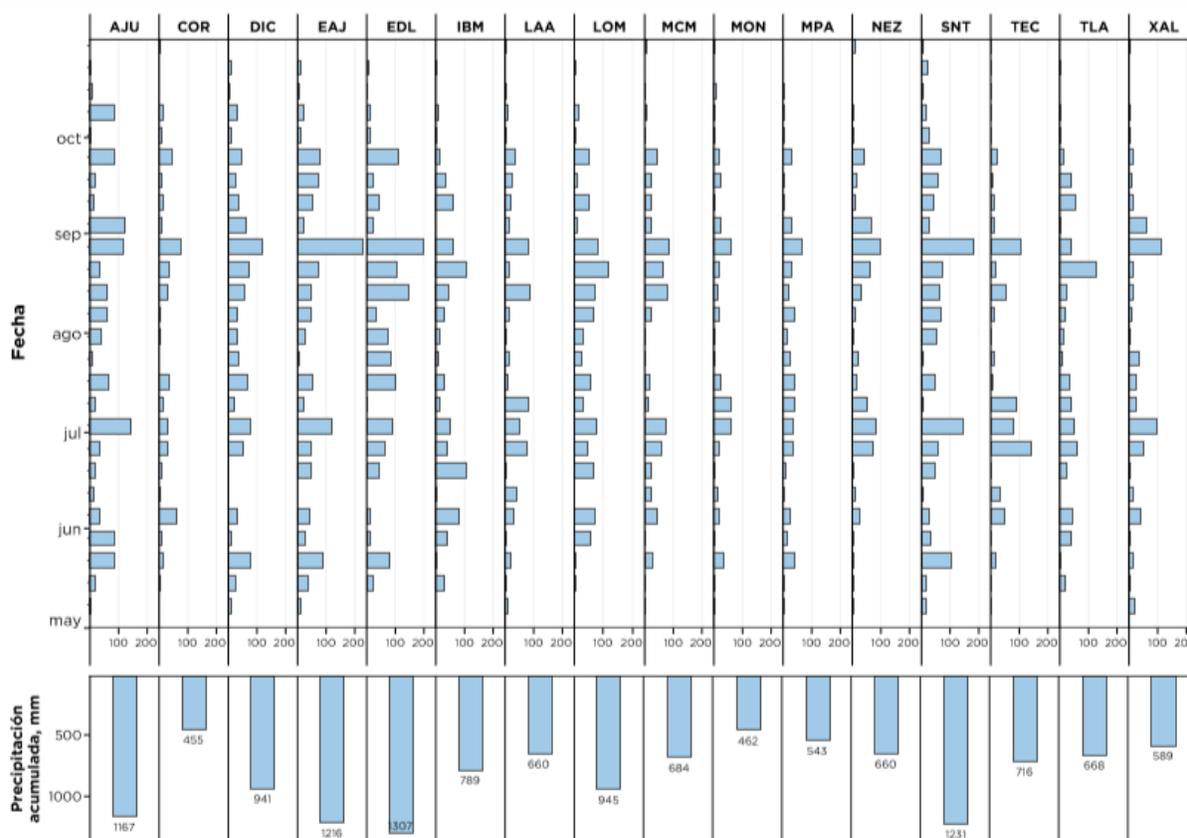


Figura 3.3. Volumen acumulado de precipitación durante la temporada de lluvia de 2017. El gráfico superior indica el volumen de cada muestreo semanal. El gráfico inferior presenta los volúmenes acumulados durante la temporada de lluvia del 2017. Fuente: (SEDEMA, 2018b).

Uno de los fenómenos que ocurren frecuentemente en la ZMCM y afectan la calidad del aire son las inversiones térmicas, las cuales ocurren en más del 70% de los días del año y causan un estancamiento temporal de las masas de aire en la atmósfera, inhibiendo la capacidad de autodepuración de ésta y favoreciendo la acumulación de los contaminantes (SEMARNAT, 2003).

La inversión térmica consiste en el aumento de la temperatura con la altura en alguna región de la tropósfera, esto no es común ya que, en condiciones normales, la temperatura disminuye con respecto a la altura. Este fenómeno se presenta generalmente en los meses de invierno (Moreno, 2017).

3.3. Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México.

El Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México (SIMAT) es responsable de la medición de los principales contaminantes del aire cuyo objetivo es vigilar el cumplimiento de las NOM que regulan los contaminantes criterio y evaluar el estado de calidad del aire.

Cuenta con más de 40 estaciones de monitoreo distribuidos en el área metropolitana. Esta conformado por un laboratorio para el análisis fisicoquímico de muestras (LAA), un Centro de Información de la Calidad del Aire (CICA) y cuatro subsistemas:

- La Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA) que mide dióxido de azufre, monóxido de carbono, dióxido de nitrógeno, ozono, PM₁₀ y PM_{2.5}. Cuenta con 34 estaciones de monitoreo y un laboratorio para dar mantenimiento y calibración de los equipos.
- La Red Manual de Monitoreo Atmosférico (REDMA) que recolecta partículas suspendidas para su análisis gravimétrico y determina metales pesados; integrada por 10 sitios y utiliza equipos manuales para el muestreo el cual se realiza cada seis días.
- La Red de Meteorología y Radiación Solar (REDMET) cuenta con 26 sitios con equipos continuos para la medición de las principales variables meteorológicas de superficie.
- La Red de Depósito Atmosférico (REDDA) la cual colecta muestras de depósito seco (polvo sedimentable) y depósito húmedo semanalmente, está integrada por 16 sitios de muestreo.

La RAMA es la red que se encarga de realizar el monitoreo automático de los contaminantes criterio, sus 34 estaciones utilizan equipos continuos que cumplen con las características requeridas por la US EPA para un método de referencia o método equivalente para medir los contaminantes criterio, esto con el fin de generar resultados reproducibles y trazables con características técnicas evaluadas y aprobadas (SIMAT, 2017).

La ubicación de las estaciones del SIMAT correspondientes a la RAMA se muestra en la Figura 3.4 y la Tabla 3.1 presenta las características de cada una de ellas.

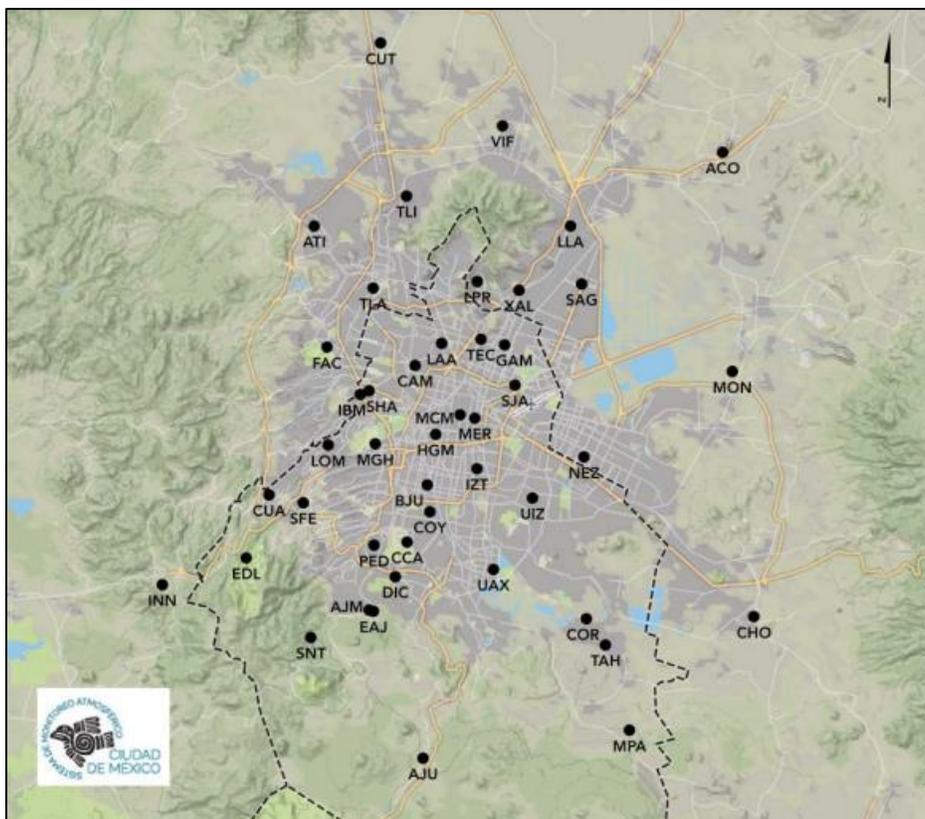


Figura 3.4. Ubicación de estaciones de monitoreo. Fuente: (Bravo, et al., 2016).

Tabla 3.1. Estaciones de monitoreo de la RAMA. Fuente (SIMAT, 2017).

ESTACIÓN	NOMBRE	ALCALDÍA O MUNICIPIO	UBICACIÓN	PARÁMETROS	OPERACIÓN
ACO	Acolman	Acolman	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	2007-actual
AJU	Ajusco	Tlalpan	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, PM2.5	2015-actual
AJM	Ajusco Medio	Tlalpan	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5,	2015-actual
ATI	Atizapán	Atizapán de Zaragoza	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	1994-actual
BJU	Benito Juárez	Benito Juárez	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5,	2015-actual
CAM	Camarones	Azcapotzalco	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	2003-actual
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera	Coyoacán	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM2.5	2014-actual

ESTACIÓN	NOMBRE	ALCALDÍA O MUNICIPIO	UBICACIÓN	PARÁMETROS	OPERACIÓN
CHO	Chalco	Chalco	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	2007-actual
CUA	Cuajimalpa	Cuajimalpa de Morelos	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	1994-actual
CUT	Cuautitlán	Tepotzotlán	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, SO ₂ , PM10	2012-actual
FAC	FES Acatlán	Naucalpan de Juárez	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	1986-actual
FAR	FES Aragón	Nezahualcóyotl	Estado de México	O ₃ , CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	2019-actual
GAM	Gustavo A. Madero	Gustavo A. Madero	CDMX	O ₃ , PM2.5	2015-actual
HGM	Hospital General de México	Cuauhtémoc	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	2012-actual
INN	Investigaciones Nucleares	Ocoyoacac	Estado de México	O ₃ , CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	2015-actual
IZT	Iztacalco	Iztacalco	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	2007-actual
LPR	La Presa	Tlalnepantla de Baz	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂	1986-actual
LLA	Los Laureles	Ecatepec de Morelos	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂	1986-actual
MER	Merced	Venustiano Carranza	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	1986-actual
MGH	Miguel Hidalgo	Miguel Hidalgo	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	2015-actual
MPA	Milpa Alta	Milpa Alta	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	2016-actual
MON	Montecillo	Texcoco	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂	1994-actual
NEZ	Nezahualcóyotl	Nezahualcóyotl	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM2.5	2011-actual
PED	Pedregal	Álvaro Obregón	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	1986-actual
SAG	San Agustín	Ecatepec de Morelos	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	1986-actual

ESTACIÓN	NOMBRE	ALCALDÍA O MUNICIPIO	UBICACIÓN	PARÁMETROS	OPERACIÓN
SFE	Santa Fe	Cuajimalpa de Morelos	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	2012-actual
SAC	Santiago Acahualtepec	Iztapalapa	CDMX	O ₃ , CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	2019-actual
TAH	Tláhuac	Xochimilco	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	1994-actual
TLA	Tlalnepantla	Tlalnepantla de Baz	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	1986-actual
TLI	Tultitlán	Tultitlán	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	1994-actual
UIZ	UAM Iztapalapa	Iztapalapa	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5,	1987-actual
UAX	UAM Xochimilco	Coyoacán	CDMX	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM2.5	2012-actual
VIF	Villa de las Flores	Coacalco de Berriozábal	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10	1994-actual
XAL	Xalostoc	Ecatepec de Morelos	Estado de México	O ₃ , NO _x , NO ₂ , NO, CO, SO ₂ , PM10, PM2.5	1986-actual

La REDDA cuenta con 16 sitios de muestreo, de los cuales 12 se encuentran ubicados en la CDMX y 4 en el Estado de México; la Figura 3.5 y la Tabla 3.2 muestran la ubicación de las estaciones en las cuales se muestrea el depósito atmosférico y se determina su pH. Dichos sitios cuentan con criterios técnicos para su ubicación, densidad de población, distribución de fuentes de emisión y topografía.

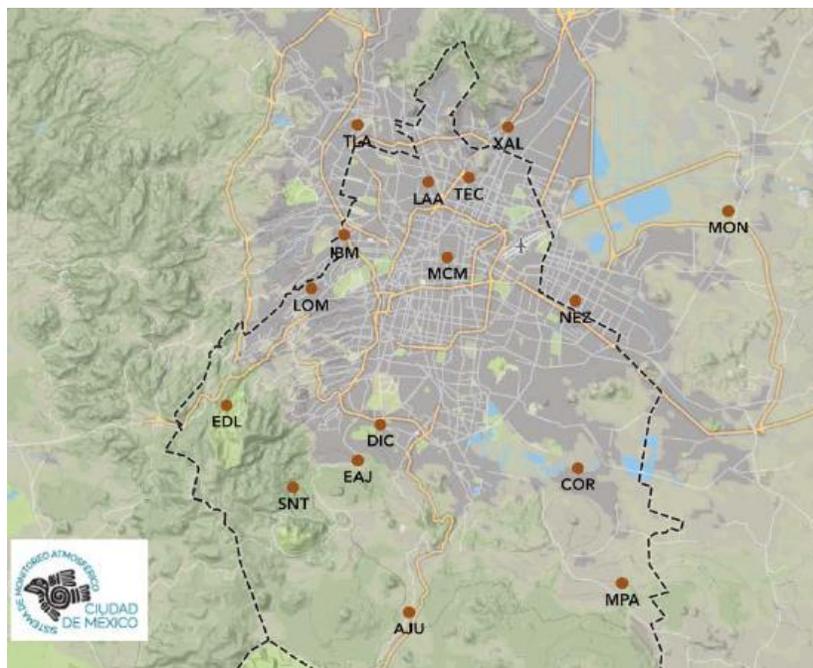


Figura 3.5. Ubicación de las estaciones de monitoreo de la REDDA.
Fuente: (Bravo, et al., 2016).

Tabla 3.2. Sitios de muestra de la REDDA. Fuente: (SIMAT, 2017)
<http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27ZaBhnml=%27&dc=ZA==>

ESTACIÓN	NOMBRE	ALCALDÍA O MUNICIPIO	UBICACIÓN	OPERACIÓN
AJU	Ajusco	Tlalpan	CDMX	1998-actual
TEC	Cerro del Tepeyac	Cerro del Tepeyac	CDMX	1988-actual
COR	Corena	Xochimilco	CDMX	1990-actual
DIC	Diconsa	Tlalpan	CDMX	1988-actual
EAJ	Ecoguardas Ajusco	Tlalpan	CDMX	1988-actual
EDL	Exconvento Desierto de los Leones	Cuajimalpa de Morelos	CDMX	1998-actual
LAA	Laboratorio de Análisis Ambiental	Gustavo A. Madero	CDMX	1995-actual
IBM	Legaria	Miguel Hidalgo	CDMX	1989-actual
LOM	Lomas	Miguel Hidalgo	CDMX	1988-actual
MPA	Milpa Alta	Milpa Alta	CDMX	1998-actual
MON	Montecillo	Texcoco	Estado de México	1994-actual
MCM	Museo de la Cd. de México	Cuauhtémoc	CDMX	1988-actual
NEZ	Nezahualcóyotl	Nezahualcóyotl	Estado de México	1990-actual

ESTACIÓN	NOMBRE	ALCALDÍA O MUNICIPIO	UBICACIÓN	OPERACIÓN
SNT	San Nicolás Totolapan	La Magdalena Contreras	CDMX	1998-actual
TLA	Tlalnepantla	Tlalnepantla de Baz	Estado de México	1989-actual
XAL	Xalostoc	Ecatepec de Morelos	Estado de México	1989-actual

En los sitios de la RAMA se usan instrumentos automáticos, cuyo principio de operación utiliza alguna propiedad física o química de la sustancia a analizar. Para el SO₂ se emplea el método equivalente, fluorescencia UV, el cual mide la fluorescencia emitida por las moléculas de SO₂ cuando son excitadas por una fuente de radiación ultravioleta. Por otro lado, el equipo de NO₂ emplea el método de referencia, quimicoluminiscencia, que consta de medir la luz emitida durante la reacción entre el NO y el O₃ (SIMAT, 2017).

Para los sitios de la REDDA se utilizan equipos semiautomáticos para la colección de muestras. Para el depósito húmedo se realiza la colección semanal y el análisis fisicoquímico se lleva a cabo en el laboratorio de la SCA-CCA-UNAM desde el año 2003. Este laboratorio forma parte, desde 2009, del programa de estudios intercomparativos entre laboratorios a nivel mundial conocido como “Global Atmosphere Watch Precipitation Chemistry Program”, con lo cual se asegura que los resultados que se obtienen son correctos y fiables.

Existe un sitio de muestreo en el CCA, donde se realiza la colección semanal y diaria del depósito atmosférico, dicho sitio no corresponde a la REDDA.

El presente trabajo se realizó en la Sección de Contaminación Ambiental del Centro de Ciencias de la Atmósfera (SCA-CCA-UNAM) en conjunto con el SIMAT los cuales desde el 2003 han mantenido un monitoreo constante del depósito atmosférico húmedo en la ZMCM.

3.4. Fuentes de emisión de los precursores de lluvia ácida en la ZMCM

La Tabla 3.3 enlista las emisiones de SO₂ y NO_x en la ZMCM para el año 2016. Estos valores se obtuvieron del Inventario de Emisiones de la Ciudad de México del 2016.

Tabla 3.3. Emisión de contaminantes de la ZMCM por entidad del año 2016. Fuente: (SEDEMA, 2018a).

Entidad	SO ₂ [t/año]	NO _x [t/año]
CDMX	1,003	60,907
59 municipios del Estado de México	1,435	76,625
Tizayuca, Hidalgo	224	3,075
Total	2,662	140,607

Una pequeña porción de los precursores de lluvia ácida es emitida por fuentes naturales, como los volcanes e incendios forestales. Aunque la principal fuente de SO_2 y NO_x es la quema de combustibles fósiles, que se utilizan en el transporte e industrias (US EPA, 2017).

Todos los vehículos que utilizan motor de combustión producen NO_x , los cuales son la principal fuente de emisión de dicho contaminante en la zona. Los vehículos que utilizan diésel como combustible son una de las principales fuentes de SO_2 , debido a que contienen azufre en pequeñas cantidades (NADP, 2018).

Por lo que respecta a las emisiones industriales de NO_x , ocurren en todos los procesos de combustión a altas temperaturas y en la generación de energía eléctrica. Por otro lado, el SO_2 es emitido por las industrias que utilizan combustibles fósiles (petróleo, carbón, combustóleo, diésel). También se emite en los procesos de refinación del petróleo, la producción de ácido sulfúrico y la fundición de minerales como el zinc, cobre y plomo (SEDEMA, 2018b).

Para el año 2016 se tenía registro de 2,322,423 vehículos en la CDMX, de los cuáles el 83% corresponde a vehículos particulares, 9% a transporte de carga y el 8% restante al transporte público. En cuanto al sector industrial, existen 875 industrias en la zona con regulación ambiental en materia de emisiones a la atmósfera, el 47% de éstas se ubican en las alcaldías de Iztapalapa, Azcapotzalco y Gustavo A. Madero (SEDEMA, 2018a). Por lo tanto, las zonas norte y centro son en las que se observan una mayor presencia de estos contaminantes debido a la presencia de industrias y por la intensa actividad vehicular.

Fuera de la ZMCM existen fuentes importantes de precursores de lluvia ácida. El volcán Popocatepetl es la fuente natural más importante de SO_2 , se ubica aproximadamente a 70 km al sureste de la ZMCM (Figura 3.6) y a 5,426 msnm y es uno de los volcanes más activos en Norte América (Sosa, et al., 2019).

El volcán ha tenido alta actividad desde diciembre de 1994. En el año 2000 se presentó la última erupción violenta, para el 2005 se generó una explosión en el cráter que provocó una columna de humo y cenizas de hasta 5 km de altura. En el año 2013, se incrementó la actividad explosiva acompañada por la emisión de fragmentos incandescentes sobre las laderas del volcán, en julio de dicho año el volcán lanzó cenizas las cuales llegaron hasta la Ciudad de México. En noviembre de 2014 se presentaron explosiones que produjeron una columna continua de vapor de agua, gases y pequeñas cantidades de ceniza. Para abril del 2016 se presentó otra explosión que generó una columna de ceniza de más de 2 km (Instituto de Geofísica UNAM, 2017). El 17 de febrero de 2018, tras el sismo de 7.1 en escala de Richter que azotó México, el volcán expulsó una fumarola de agua y ceniza que alcanzó los 700 m de altura (CENAPRED, 2019).

En 2001, se identificó una alta formación de sulfatos en los sitios de medición del suroeste en la ZMCM durante los períodos húmedos de abril a junio, cuando el volcán estaba activo.

En el 2003, durante la campaña MILAGRO (“Megacity Initiative: Local and Global Research Observations”), se observó que alrededor de una décima parte del SO_2 en la ZMCM podría deberse al volcán Popocatepetl (de Foy, et al., 2009) (Molina, et al., 2010).

Otra fuente externa importante es el corredor industrial Tula-Tepeji que se ubica en la Zona Crítica Tula-Vito-Aspasco a 70 km al noroeste de la ZMCM, de acuerdo con las regulaciones ambientales actuales, esta región se clasifica como un área crítica debido a las altas emisiones de SO_2 y partículas (Figura 3.6). En ella se encuentran plantas de generación de energía eléctrica, refinerías de petróleo, industrias cementeras y de cal, entre otras. Las más importantes son la Central Termoeléctrica Francisco Pérez Ríos (CTFPR) de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) que está posicionada como la segunda central termoeléctrica en emisiones totales de SO_2 en el país, el Complejo Petroquímico Tula de Petróleos Mexicanos (PEMEX), la Refinería Miguel Hidalgo de PEMEX. La planta de generación de energía eléctrica utilizaba, hasta el 2014, combustóleo con un contenido del 4% de azufre y sus emisiones de SO_2 se estimaban en 113,000 toneladas por año (Rivera, et al., 2009) (Moreno, 2017) (Sosa, et al., 2018).

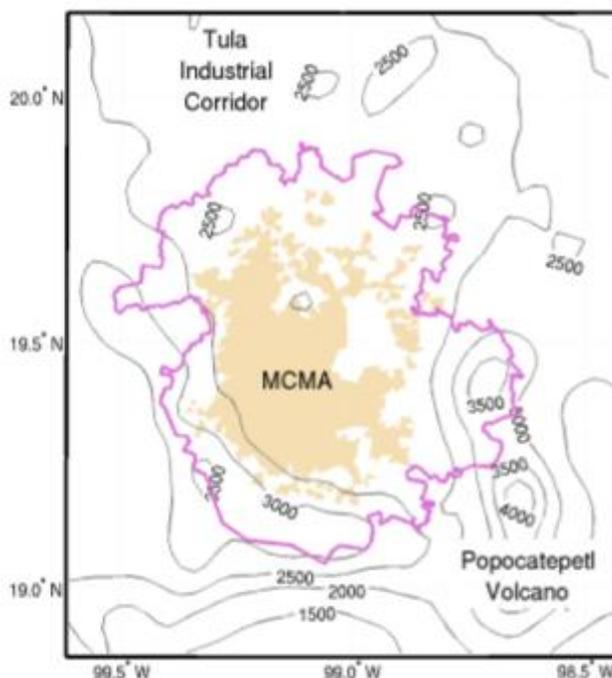


Figura 3.6. Ubicación del volcán Popocatepetl y el Corredor Industrial de Tula-Tepeji
Fuente: (Rivera, et al., 2009).

Durante la campaña MILAGRO, en el 2003, se estimaron emisiones de 145 kton/año de la refinería y la central termoeléctrica en conjunto. Este valor es mucho mayor que el que se presenta en la Tabla 3.3 referente a las emisiones de la ZMCM del año 2016.

El análisis de las plumas de SO₂ en la ZMCM durante MILAGRO, utilizando observaciones meteorológicas y simulaciones numéricas, sugiere que la mayoría de los grandes picos observados se originan en el complejo industrial de Tula (de Foy, et al., 2009).

De acuerdo con Petróleos Mexicanos (PEMEX), el combustible que se distribuye en la ZMCM es de bajo contenido en azufre, por lo cual la presencia de SO₂ en esta zona se asocia a la dirección del viento que es predominante de norte a sur (SEDEMA, 2016).

En un estudio realizado en la SCA-CCA-UNAM, se encontró que los eventos de lluvia ácida que se presentaban en la ZMCM están relacionados con la dirección del viento proveniente del norte; mientras que los eventos alcalinos se relacionaban con la dirección del viento predominante del sur. Esto indica que las fuentes emisoras de los precursores de lluvia ácida se encuentran principalmente al norte (Avila, 2018).

3.5. Fuentes de emisión de amoníaco en la ZMCM

La Tabla 3.4 presenta la emisión de amoníaco (NH₃) en la ZMCM durante el año 2016. La mayor cantidad de emisiones de este contaminante se presenta en las zonas con alta densidad poblacional ya que las principales fuentes de NH₃ son la descomposición de proteínas y urea. También se emite por la quema de biomasa y combustión de combustibles fósiles, la agricultura y fertilización (Reis, et al., 2009).

Tabla 3.4. Emisión de amoníaco en la ZMCM por entidad del año 2016. Fuente: (SEDEMA, 2018a).

Entidad	NH ₃ [t/año]
CDMX	14,895
59 municipios del Estado de México	32,386
Tizayuca, Hidalgo	435
Total	47,717

Actualmente se ha observado que un aumento de emisiones de NH₃ en entornos urbanos es debido a la introducción de vehículos equipados con convertidores catalíticos que generan amoníaco a través de la reacción que tiene lugar en el convertidor entre NO y H, que se produce particularmente cuando la relación aire/combustible de la combustión es menor que al valor estequiométrico (motor rico en combustible), las tasas promedio más altas de emisión de amoníaco se observaron para vehículos de más de 10 años (Reche, et al., 2012).

Capítulo 4 . METODOLOGÍA

Las técnicas de muestreo y el análisis fisicoquímico del depósito atmosférico húmedo se realizan de forma semanal de acuerdo con las recomendaciones del NADP. Se sigue un programa de Aseguramiento y Control de Calidad, desde la colección de las muestras hasta su entrega al laboratorio mediante una cadena de custodia, donde se registra la obtención de muestras, su transporte y entrega al laboratorio de la SCA-CCA-UNAM para realizar su análisis fisicoquímico. La Figura 4.1 ilustra el protocolo que se sigue desde la preparación del sistema de muestreo y materiales hasta el análisis fisicoquímico de las muestras.

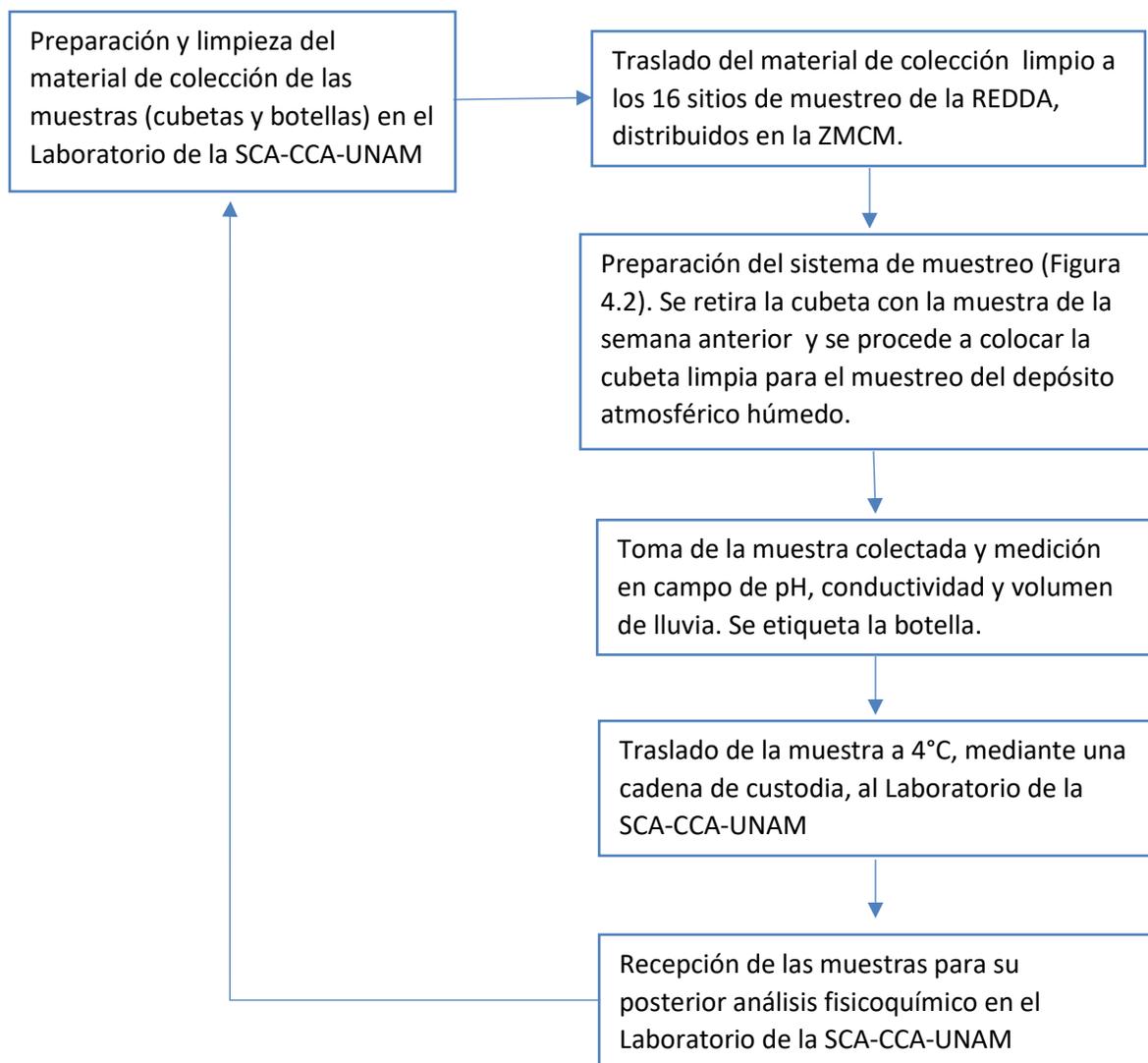


Figura 4.1. Protocolo de muestreo, transporte y análisis fisicoquímico del depósito atmosférico en el Laboratorio de la SCA-CCA-UNAM

Fuente: (Alarcón, 2012).

4.1. Programa de aseguramiento y control de calidad (QA/QC)

El Aseguramiento de Calidad y el Control de Calidad (QA/QC, por sus siglas en inglés), incluyen una secuencia de actividades que aseguran que una medición cumpla con normas de calidad definidas dentro de un nivel establecido de confianza, para ello se desarrollan reglamentos y protocolos.

El Aseguramiento de Calidad define los objetivos del muestreo y la calidad de los datos a obtener, la selección del sitio de muestreo, la designación del sistema, del equipo de medición y la capacitación de los operadores (WMO, 2004) (NADP, 2014). El control de calidad comprende las actividades para obtener la exactitud y precisión en la medición, dentro de éstas se encuentran la operación, mantenimiento y calibración de los equipos y la validación de datos (Alarcón, 2012).

4.2. Muestreo de depósito atmosférico

El sistema de muestreo de depósito atmosférico, Figura 4.2, se conforma de dos contenedores (cubetas), uno para depósito seco (partícula sedimentable) y el otro para depósito húmedo (lluvia) el cual se encuentra cubierto, en ausencia de lluvia. Consta de un mecanismo automático de tapado y destapado que garantiza que la muestra de depósito húmedo se exponga sólo durante la precipitación, debido a que tiene un sensor que detecta las gotas de lluvia permitiendo que el colector se abra automáticamente durante el evento, para que la muestra se deposite en el contenedor correspondiente y cubra al contenedor de depósito seco.

Al finalizar el evento de lluvia, el sensor ayuda a evaporar las gotas enviando una señal al sistema para que se cierre tan pronto como se detiene la precipitación. Dicho sistema es recomendado por el Programa Nacional de Depósito Atmosférico, NADP, por sus siglas en inglés de la US EPA (NADP, 2018).



Figura 4.2. Sistema de muestreo de depósito atmosférico, a la derecha se ubica el colector para depósito húmedo y a la izquierda el de depósito seco

Es importante señalar que los recipientes utilizados para la colección de depósito atmosférico (botellas de 500 mL y cubetas de 6 L) deben ser de material inerte para asegurar que no exista reacción con la muestra. Los que se emplean en este proyecto son de polietileno de alta densidad (Nalgene) (Sosa, et al., 2018).

Estos recipientes deben ser exhaustivamente lavados y enjuagados con agua desionizada. Para verificar la limpieza del material, las botellas se llenan con aproximadamente 200 mL de agua desionizada, posteriormente, se mide su conductividad la cual debe ser menor a 1.5 μS . Una vez que cumplen con lo anterior los recipientes se envían al sitio de muestreo listo para su uso (Alarcón, 2012).

El muestreo de depósito atmosférico húmedo se realiza en las estaciones de la REDDA semanalmente, entre los meses de mayo y octubre, y en la estación del CCA diario (cada que ocurre un evento de precipitación) y semanalmente (de lunes a lunes). Mientras que el muestreo de depósito seco se lleva a cabo mensualmente.

4.3. Preservación de las muestras

Una vez que se realizó el muestreo, la cubeta se debe retirar cuidadosamente utilizando guantes de nitrilo. En la estación del CCA, la muestra correspondiente al depósito seco se retira y se tapa herméticamente para evitar su contaminación, se etiqueta mencionando el periodo de muestreo y se guarda en una bolsa de plástico hasta su análisis fisicoquímico.

Para la muestra de depósito húmedo, en campo, parte de ésta se trasvasa a una probeta de 25 mL para medir el pH y la conductividad, al igual se mide el volumen de lluvia mediante un pluviómetro. El resto de la muestra se almacena en una botella de Nalgene de 500 mL perfectamente etiquetada, Figura 4.3, con la información del sitio y período de muestreo, al igual que las mediciones realizadas en campo.

CDMX		RED DE DEPÓSITO ATMOSFÉRICO	
IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA			
Sitio de muestreo:	_____	Técnica	<u>DH</u>
Período de muestreo:	_____	al	_____
Hora de muestreo:	_____	h.	
pH:	_____		
Temperatura:	_____	°C	
Precipitación pluvial:	_____	ml	
Conductividad:	_____	$\mu\text{S/cm}$	

Figura 4.3. Etiqueta de registro para muestras de depósito húmedo.

Enseguida se almacenan a una temperatura de 4°C hasta su envío, mediante una cadena de custodia, al laboratorio de la SCA-CCA-UNAM en un plazo no mayor a una semana para su posterior análisis fisicoquímico.

Las muestras se entregan junto con un reporte donde se especifican los datos medidos en campo. Dicho reporte se realiza por triplicado, uno de ellos se entrega al responsable del laboratorio, otro se archiva en la SCA-CCA-UNAM y el último se lo queda el operador. Adicionalmente existe una bitácora en cada sitio de muestreo.

4.4. Análisis fisicoquímico de las muestras

El análisis de las muestras se realiza en el Laboratorio de la SCA-CCA-UNAM, el cual consiste en determinar el pH, conductividad, la concentración de cationes (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) y concentración de aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-). Previo al análisis las muestras se filtran al vacío utilizando un filtro Millipore de 0.22 μm .

En el caso del depósito seco (partículas sedimentables), se recupera el depósito seco de la cubeta, para ello se retiran los sólidos grandes con pinzas para una mejor manipulación de la muestra. En seguida se lavan las paredes del contenedor con 250 mL de agua desionizada y se raspan para coleccionar perfectamente la muestra. Posteriormente se trasvasa el lavado a un matraz de 250 mL y se afora con agua desionizada.



Figura 4.4. Sistema de filtración de muestras de depósito húmedo.

Cabe señalar que en este trabajo sólo se presentan los resultados de depósito atmosférico húmedo de los sitios de la REDDA.

4.4.1. Determinación de pH

La medición del pH se realizó con los potenciómetros (Corning 315, Methrom 827, Orion 960 y Metrohm 916 Ti-Touch), los cuales se calibran antes de su uso con tres soluciones buffer de pH 4, 7, 9 y 10 certificadas por NIST a una temperatura de 25°C (Figura 4.5).



Figura 4.5. Potenciómetro Metrohm 916 Ti-Touch

También, debido a que se colabora en pruebas interlaboratorio con WMO (“World Meteorological Organization”) y con NADP, se corrobora que los equipos estén calibrados correctamente con estándares certificados de pH igual a 5.0 y 6.86.

4.4.2. Determinación de la conductividad

La conductividad de una muestra proporciona información sobre la cantidad de iones disueltos. Ésta se determinó con un conductímetro marca YSI 32 y HORIBA D-24 con un intervalo de medición de 0.01 a 199.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Antes de su uso, el equipo se calibra con una disolución estándar de Cloruro de potasio (KCl) trazable por NIST que tiene una conductividad de 23.8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C (Figura 4.6).

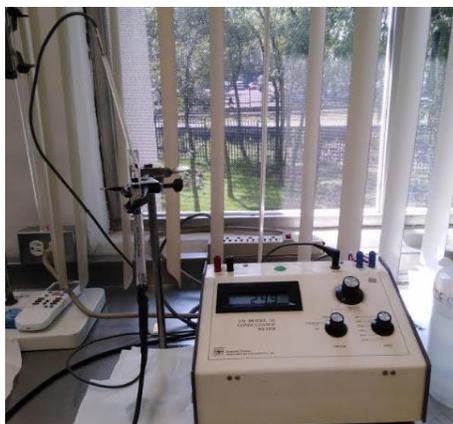


Figura 4.6. Conductímetro YSI 32

4.4.3. Determinación de la concentración de aniones y cationes mediante Cromatografía de intercambio iónico (CI)

La técnica analítica para cuantificar los iones presentes en la muestra es la Cromatografía de Intercambio Iónico (CI). La cromatografía es un método utilizado para la separación de los componentes de una muestra los cuales se distribuyen en dos fases, una móvil que es líquida y la otra estacionaria, la cual se encuentra en la columna de separación y puede ser un sólido, un líquido retenido sobre un sólido o un gel.

La muestra se disuelve en la fase móvil que se hace pasar por presión isocrática a través de la fase estacionaria, la cual se mantiene fija en la columna. La Figura 4.7 esquematiza el funcionamiento de una unidad de cromatografía (Meyer, 2013).

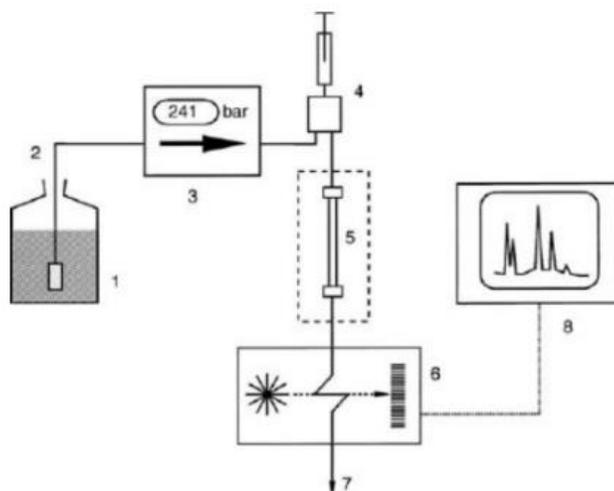


Figura 4.7. Diagrama esquemático de una unidad de Cromatografía. 1) Contenedor de Fase móvil. 2) Línea de transferencia. 3) Bomba. 4) Inyector de la muestra. 5) Columna con termostato (la fase estacionaria se ubica dentro de ella). 6) Detector. 7) Residuos. 8) Computadora para adquisición de datos.

Fuente: (Meyer, 2013)

En este proyecto, la identificación y cuantificación de los iones presentes en el depósito atmosférico húmedo, se realizó utilizando una técnica de CI, basado en el Método EPA 300.1 (US EPA, 1997).

Los analitos son retenidos por la fase estacionaria en función de sus interacciones iónicas y eluyen de la columna en diferente tiempo de retención. El detector de conductividad, registra esta señal y se obtiene un cromatograma, en el cual, la posición de los picos indican al ion presente y el área de cada pico corresponden a la concentración de éste.

Se utiliza un cromatógrafo de líquidos Metrohm 850 Professional CI con un detector de conductividad (Figura 4.8). Dicho sistema es dual, es decir, puede identificar a la vez aniones y cationes. Las condiciones cromatográficas se mencionan, a continuación, en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Condiciones cromatográficas

	Aniones	Cationes
Fase móvil	6 mM NaCO ₃	1 mM EDTA/1 mM HNO ₃
Columna	Metrosep A Supp 7 marca Metrohm, 25 cm de longitud. Empaque de alcohol polivinílico con grupos de amonio cuaternario, tamaño de partícula 4 µm	Metrosep C4 marca Metrohm, 10 cm de longitud. Empaque de silica gel con grupos carboxilo, tamaño de partícula 4 µm

La muestra se inyecta en un loop de 20 µL a un flujo de 0.7 mL/min. El tiempo de análisis aproximado en el sistema es de 20 minutos. Se realizó la calibración del equipo con diluciones de estándar certificado por NIST a diferentes concentraciones, para aniones de 0.05 a 10 ppm y para cationes de 0.025 a 4 ppm. Estos intervalos de concentración se utilizan para calibrar debido a que se ha observado que la concentración de las muestras analizadas del depósito atmosférico húmedo se encuentran dentro de esos intervalos y que la concentración de cationes es más pequeña que la de aniones.



Figura 4.8. Cromatógrafo de líquidos empleado para el análisis de iones de las muestras de depósito atmosférico húmedo

4.5. Validación de datos

Los resultados obtenidos de la concentración de cationes y aniones son procesados y validados, para identificar si hubo anomalías en el muestreo o en el análisis. También son sometidos a un balance iónico, el cual debe ser de 1 ± 0.05 , con este valor aseguramos la

cuantificación mayoritaria de los iones presentes en la muestra. La concentración, para determinar el balance iónico, debe encontrarse en unidades de $\mu\text{eq/L}$ (Ecuación 4.1).

$$\text{Concentración en equivalentes} = \frac{\text{Concentración [ppm]}}{\text{Peso molecular}} \times \text{Valencia} \times 1000$$

Ecuación 4.1. Conversión de la concentración de ppm a equivalentes.

En seguida, se realiza la suma de la concentración [$\mu\text{eq/L}$] de todos los aniones presentes en la muestra, esta se divide entre el resultado de la suma de la concentración [$\mu\text{eq/L}$] de los cationes presentes (Ecuación 4.2).

$$\text{Balance iónico} = \frac{\sum \text{Concentración Aniones} \left[\frac{\mu\text{eq}}{\text{L}}\right]}{\sum \text{Concentración Cationes} \left[\frac{\mu\text{eq}}{\text{L}}\right]}$$

Ecuación 4.2. Balance iónico

Otro parámetro para validar los datos es la conductividad teórica, la cual, se compara con la obtenida en la medición de la muestra. Se calcula con la concentración del ion y su conductividad equivalente que se encuentra en tablas (ver Anexo 1), dicho cálculo se muestra en la Ecuación 4.3.

$$\text{Conductividad teórica} = \sum \frac{\text{Conductividad equivalente} \times \text{Concentración de ion [ppm]}}{\text{Peso molecular del ion}}$$

Ecuación 4.3. Obtención de la conductividad teórica

La conductividad teórica debe ser menor a la que se mide con el conductímetro. Estas validaciones se realizan de acuerdo con las especificaciones de la WMO.

4.6. Ponderado de datos

Para el análisis del pH, la conductividad y la concentración de iones presentes en el depósito atmosférico húmedo se utilizó el valor promedio ponderado anual, el cual considera el volumen de lluvia colectado de cada muestra y lo relaciona con el volumen total, en este caso, de todo el año.

El promedio ponderado anual se obtiene utilizando la Ecuación 4.4; donde V_i corresponde al volumen de lluvia colectado de la muestra, V_t al volumen total del año y X_i al parámetro a ponderar (conductividad, la concentración del ion en la muestra [$\mu\text{eq/L}$]).

$$\text{Concentración ponderada} = \frac{\sum (X_i * V_i)}{V_t}$$

Ecuación 4.4. Ponderado anual de los datos

Para el caso del pH, se calculó la concentración del ion hidronio $[H^+]$ de acuerdo con la definición del pH (Ecuación 4.5). En seguida, se utilizó la ecuación 4.4 para obtener la concentración ponderada anual de H^+ . Esta última es la concentración que se utiliza en la Ecuación 4.5 para obtener el valor de pH ponderado anual.

$$pH = -\log[H^+]$$

Ecuación 4.5. Definición de pH

Una vez obtenidos el valor ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones se utilizó el Software Surfer versión 10.1.561, que ocupa la interpolación de Kriging, para realizar los mapas anuales (del 2003 al 2018) de la ZMCM que muestran la variación espacial de estas propiedades.

Capítulo 5 . RESULTADOS

La meta principal de este trabajo fue evaluar la variación temporal y espacial de compuestos de azufre y nitrógeno en aire ambiente (SO_2 y NO_x) en 34 sitios de monitoreo de calidad del aire de 1986 a 2018, así como la composición química (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), pH y conductividad en depósito atmosférico húmedo en 16 sitios de muestreo de 2003 a 2018.

5.1. Variación temporal de los precursores de lluvia ácida en aire ambiente

Para obtener la variación espacial y temporal de SO_2 y NO_x se recopiló la información de la base de datos del SIMAT de las estaciones que pertenecen a la RAMA del año 1986 a 2018. Se realizó un cribado de datos para obtener el promedio de la concentración en el aire de dichos contaminantes y se obtuvo la relación SO_2/NO_x .

Cabe resaltar que se presentan los resultados obtenidos para 28 de las 34 estaciones de la RAMA, ya que se excluyeron las siguientes estaciones: la estación Ajusco (AJU) únicamente realiza el monitoreo de NO_x , la estación Investigaciones Nucleares (INN) sólo monitorea SO_2 , para la estación Milpa Alta (MPA) no se obtuvieron datos, la estación Gustavo A. Madero (GAM) monitorea otros contaminantes criterio que no son de interés para este trabajo, las estaciones FES Aragón (FAR) y Santiago Acahualtepec (SAC) comenzaron a funcionar en 2019.

A continuación, se muestran las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3 obtenidas de las estaciones que iniciaron su operación en el año 1986 y las cuales tienen diferente uso de suelo, Tlalnepantla (TLA) ubicada en el norte de la ZMCM, Merced (MER) se encuentra en el centro y la estación Pedregal (PED) en el sur, en dichas figuras se puede observar la variación temporal de la concentración de SO_2 y NO_x . Las Figuras obtenidas para el resto de las estaciones se presentan en el Anexo 2, muchas de ellas comenzaron su operación a partir del año 2000.

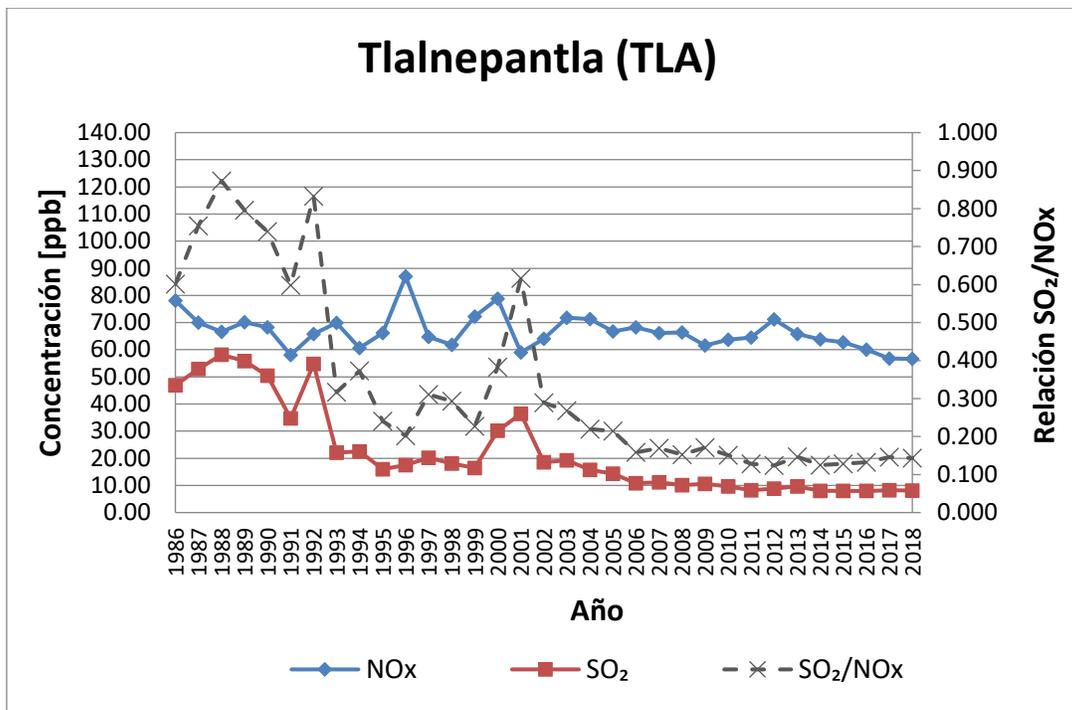


Figura 5.1. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Tlalnepantla (TLA)

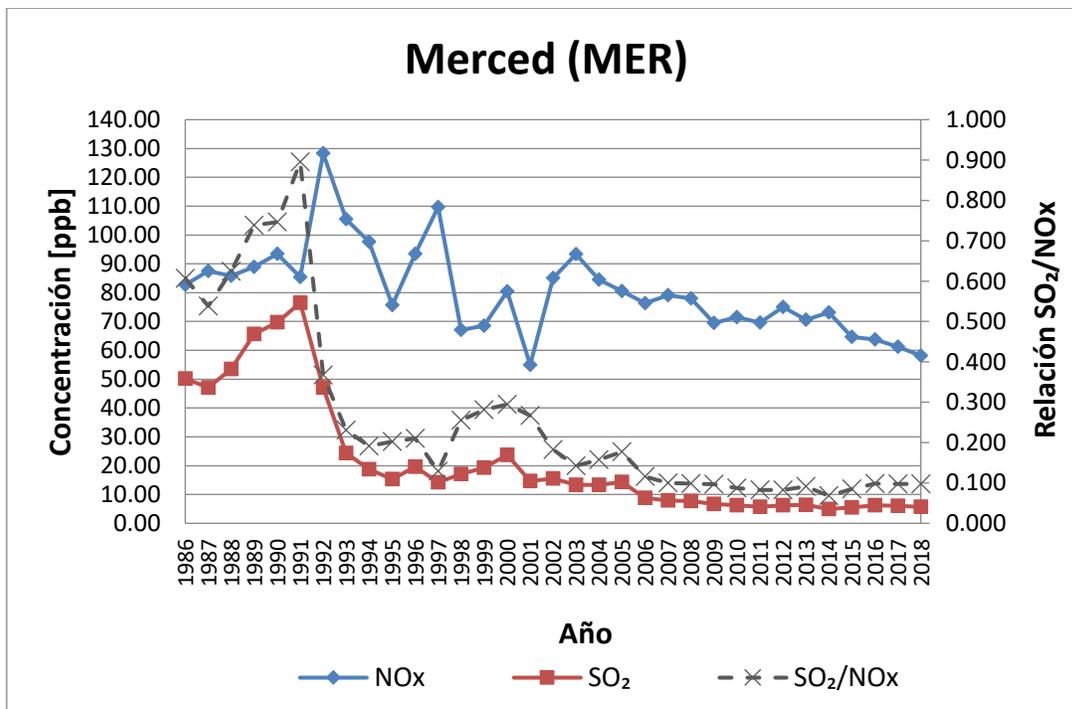


Figura 5.2. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Merced (MER)

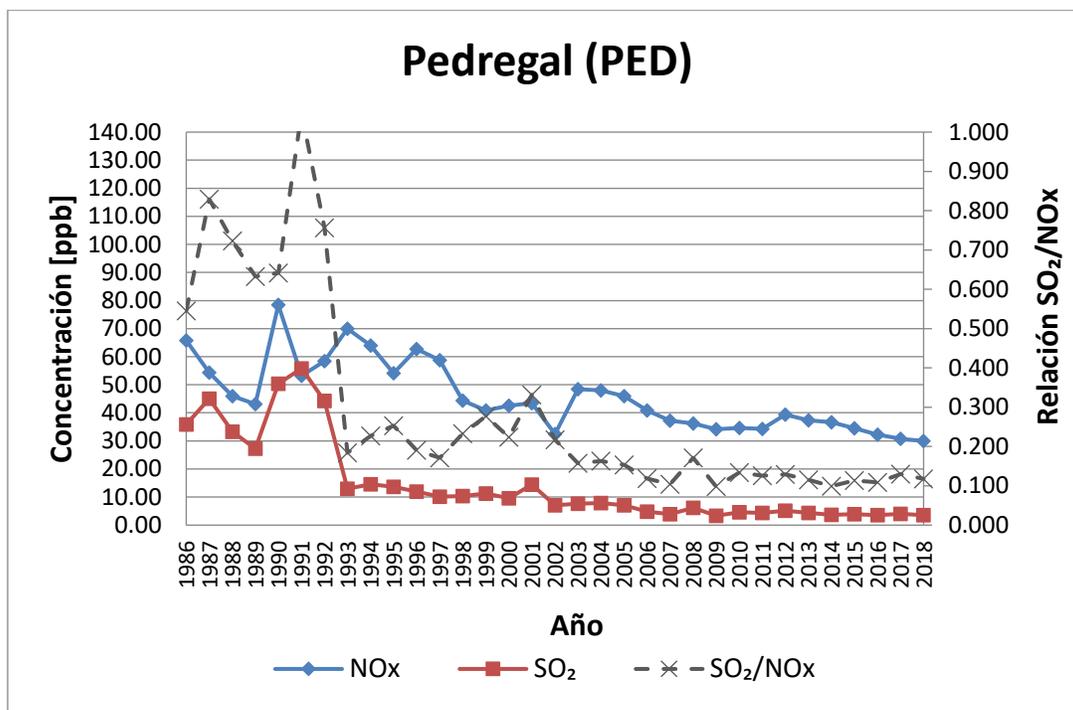


Figura 5.3. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Pedregal (PED)

De las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se puede observar una reducción drástica de SO₂ en el aire a inicios de la década de los 90's, época en la que se tomaron medidas como el cambio de combustóleo a gas natural en la industria y el cierre de la refinería 18 de marzo ubicada en la alcaldía de Azcapotzalco.

Otro punto para resaltar es que a partir del año 2006 en adelante la tendencia de SO₂ es casi lineal y se ha mantenido por debajo de la NOM que lo regula en la Ciudad de México. Por otra parte, la relación SO₂/NOx en los últimos años ha mostrado una tendencia a 0.1 esta relación ha servido como indicador sobre la efectividad de la reducción de emisiones de SO₂ y NOx. Con dicho valor se asume que la reducción de las emisiones de SO₂ ha sido más efectiva que la reducción de las emisiones de NOx en la ZMCM.

5.2. Variación temporal y espacial del depósito atmosférico húmedo

Los resultados que se presentan en este Capítulo corresponden al valor promedio ponderado anual de los años 2003 al 2018 de las muestras analizadas en la SCA-CCA-UNAM del depósito atmosférico húmedo colectado semanalmente.

Para el realizar el cálculo del valor promedio ponderado anual se necesita el volumen total de lluvia, es decir, de todo el año.

La Figura 5.4 muestra el volumen promedio anual de lluvia (mm) para los años 2003 al 2018 de las 16 estaciones de la REDDA, el año que mayor volumen de lluvia presentó fue el 2014, en contraste con el año 2015 que presentó el volumen más bajo.

En general, los volúmenes más altos durante todo el periodo de estudio se presentaron en la zona boscosa del sur especialmente en la estación Exconvento Desierto de los Leones (EDL), debido al efecto orográfico que se produce por el ascenso del aire húmedo al encontrarse con las montañas de las sierras del Ajusco-Chichinautzin y de Las Cruces.

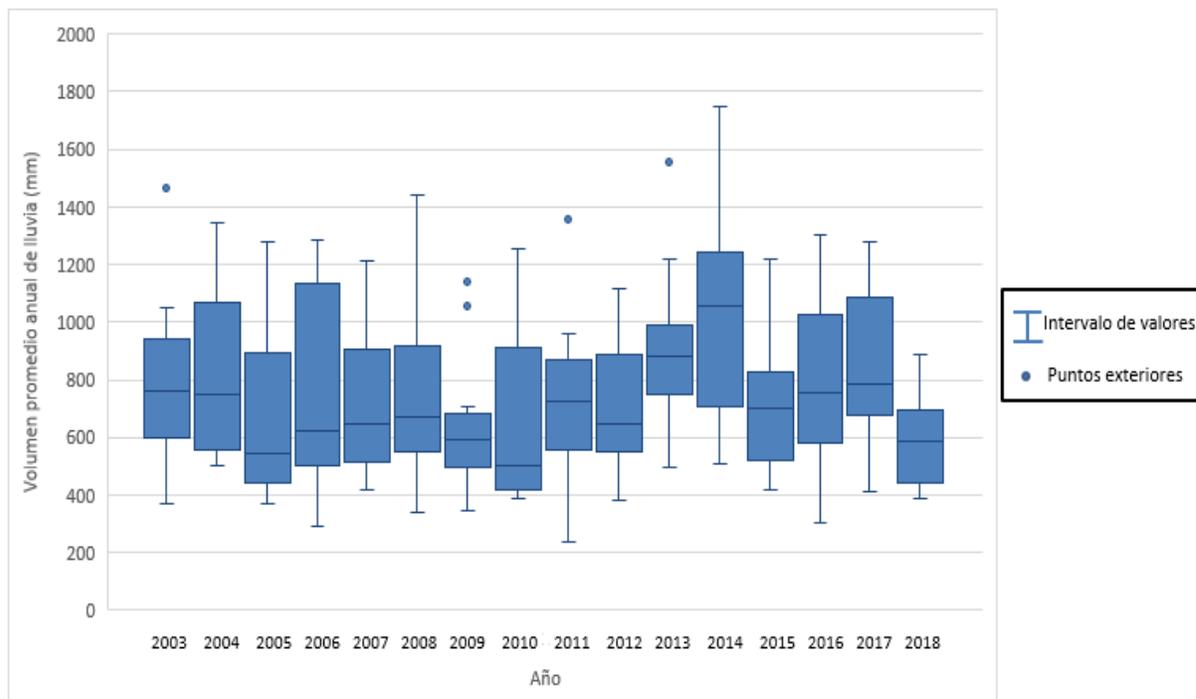


Figura 5.4. Variación del volumen promedio anual de lluvia del 2003 al 2018 para las 16 estaciones de la REDDA

5.2.1. Variación temporal y espacial del pH en el depósito atmosférico húmedo

Una vez que se entregaron las muestras al Laboratorio de la SCA-CCA-UNAM, durante los primeros siete días se midieron el pH y la conductividad, esto con el fin de identificar eventos de lluvia ácida ($\text{pH} < 5.6$). Posteriormente se realizó el cálculo del valor ponderado anual para cada estación, como se indica en el Capítulo 4.6 (Ecuación 4.4 y 4.5), los resultados para el pH se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores de pH ponderado anual para las 16 estaciones de la REDDA durante los años 2003 al 2018

pH ponderado anual																
Clave	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
XAL	6.77	6.22	5.98	5.56	5.45	5.90	5.81	6.18	5.89	5.40	5.40	6.04	4.89	5.79	5.87	6.16
TEC	6.76	5.69	5.63	4.88	5.13	5.53	5.35	6.30	5.92	5.27	5.04	5.60	5.17	5.55	5.39	5.62
NEZ	6.58	6.14	6.27	5.39	5.28	5.21	5.42	6.17	6.07	5.43	5.47	5.80	5.21	5.69	5.97	5.54
MON	7.48	7.25	6.97	6.09	6.19	6.08	5.87	6.19	5.59	5.30	5.12	5.03	4.69	5.82	5.88	5.40
TLA	6.72	5.47	5.69	5.13	5.14	5.24	5.42	5.52	5.61	4.84	5.15	5.35	4.86	5.39	5.78	5.65
LAA	6.10	5.65	5.75	5.07	5.33	5.20	5.26	5.85	5.67	5.27	5.13	5.16	5.06	5.73	5.60	5.72
IBM	5.85	5.61	5.55	5.36	5.22	5.28	5.15	5.68	5.66	5.09	5.28	5.14	4.78	5.54	5.57	5.59
MCM	5.93	5.71	6.28	5.33	5.18	5.49	4.37	5.79	6.13	5.53	5.15	5.41	5.06	5.71	6.14	5.93
LOM	5.60	5.20	5.46	4.16	5.18	5.63	5.31	5.51	5.58	4.89	5.01	4.97	4.73	5.25	5.40	5.72
EDL	5.72	5.20	5.22	4.74	4.91	5.14	5.40	5.18	5.04	4.83	4.80	4.95	4.76	5.16	5.47	5.22
DIC	6.11	5.46	5.72	5.29	5.17	5.12	5.10	5.55	5.32	5.26	4.91	5.24	4.92	4.98	5.58	5.92
EAJ	5.57	5.07	5.67	5.22	5.01	4.98	4.97	5.40	5.00	4.90	4.76	4.95	4.82	5.01	5.33	5.26
SNT	5.41	5.02	5.52	4.95	5.15	4.93	5.06	5.19	4.77	4.58	4.77	4.98	5.31	5.22	5.51	5.38
AJU	5.66	5.12	5.18	4.27	4.67	4.88	5.09	5.11	4.90	4.61	4.43	4.56	4.85	5.10	5.18	5.08
COR	6.57	6.30	5.59	5.36	5.16	5.03	5.57	5.71	5.07	4.86	4.94	5.06	4.66	5.23	5.94	5.84
MPA	6.63	5.70	5.23	5.10	5.11	5.05	5.37	5.32	4.89	4.90	4.62	4.73	4.66	4.88	4.80	4.94

La distribución de los valores de pH ponderado anual para el período de estudio fue de 4.16 a 7.48, se observó una mayor frecuencia en valores de 5.01 a 5.59 como se observa en la Figura 5.5. El pH ponderado para los 16 años de estudio fue de 5.38, el cual se encuentra dentro del intervalo con mayor frecuencia.

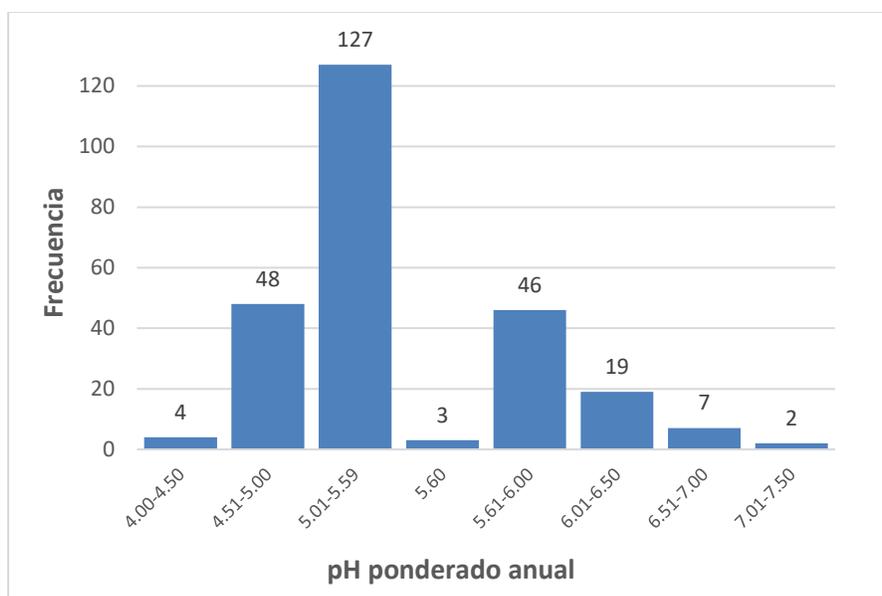


Figura 5.5. Distribución de los valores de pH ponderado anual del 2003 al 2018.

A continuación, se presenta la variación del pH ponderado anual por zonas en todas se presentaron eventos de lluvia ácida. La zona noreste integrada por las estaciones Xalostoc (XAL), Cerro del Tepeyac (TEC), Nezahualcóyotl (NEZ) y Montecillo (MON) fue la que presentó los valores más altos de pH a diferencia de la zona suroeste integrada por las estaciones Lomas (LOM), Exconvento Desierto de los Leones (EDL), Diconsa (DIC), Ecoguardas Ajusco (EAJ), San Nicolás Totolapan (SNT) y Ajusco (AJU) en donde se observó el valor de pH más bajo.

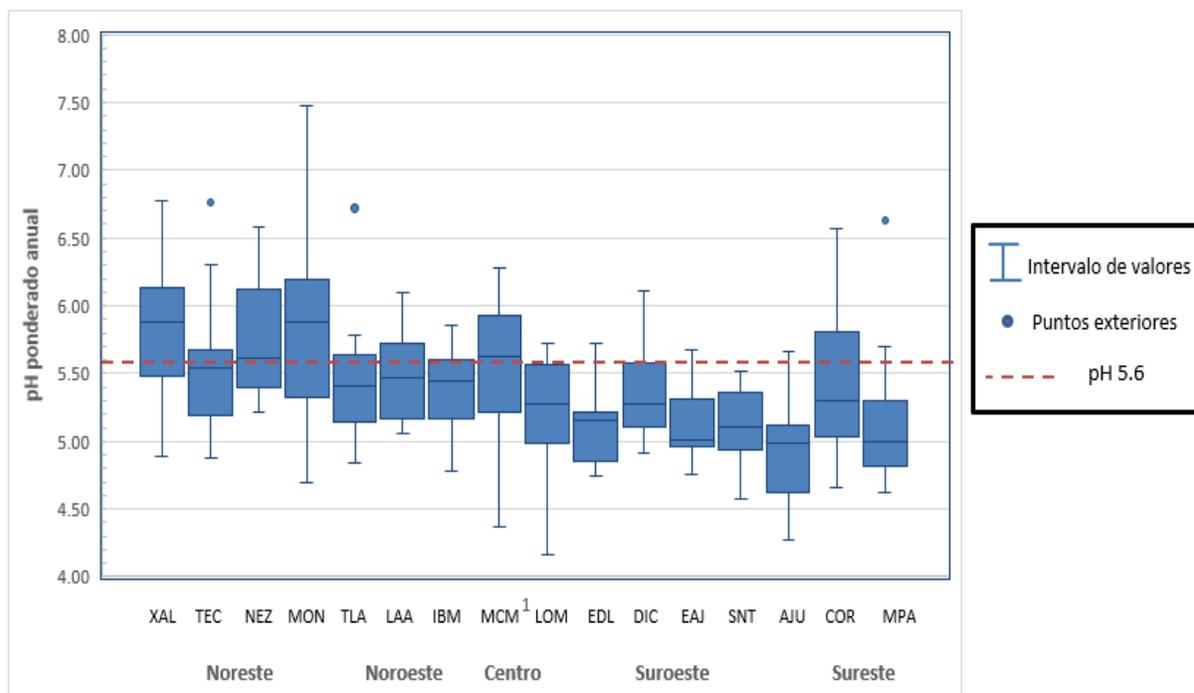


Figura 5.6. Variación del pH ponderado anual de las estaciones de la REDDA durante 2003 al 2018

A continuación, se presenta la variación espacial del pH en la Figura 5.7, en ella se observa que, de manera general hubo una mayor acidez en la zona sur presentando el valor más bajo la estación de Lomas (LOM) con 4.16 en el año 2006. Por otro lado, existe una mayor alcalinidad en la zona noreste, registrando el valor más alto la estación Montecillo en el año 2003 (MON) con 7.48. En comparación con la concentración en aire ambiente de los precursores de lluvia ácida, la zona sur fue la que presentó valores más bajos y la zona norte los valores más altos. Esta diferencia se debe a que los precursores se encuentran en estado gaseoso y al reaccionar con el agua presente en la atmósfera se forman partículas ácidas que se acarrean, por la dirección predominante del viento, desde el norte.

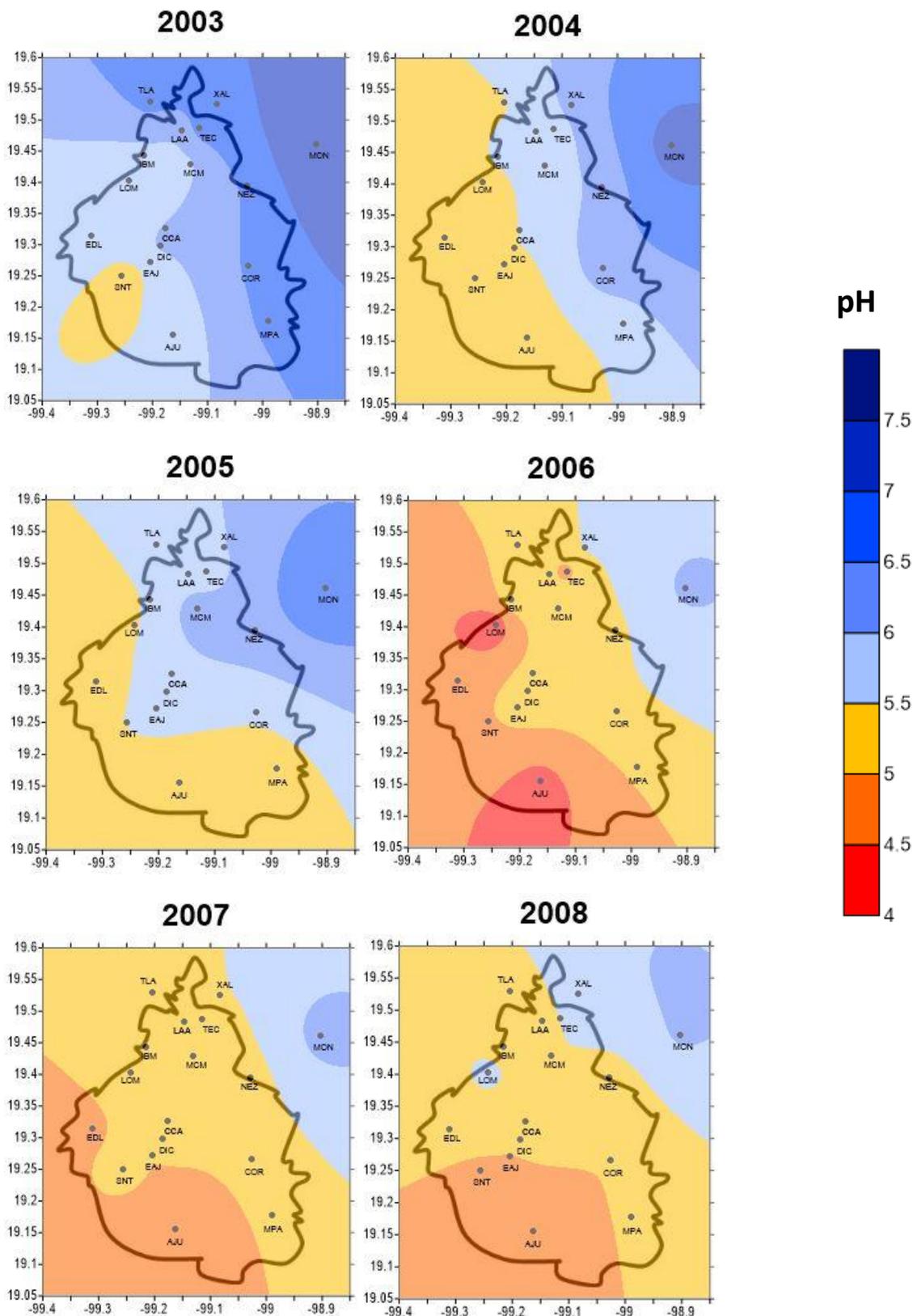


Figura 5.7 (a). Variación espacial del pH en la ZMCM durante los años de estudio.

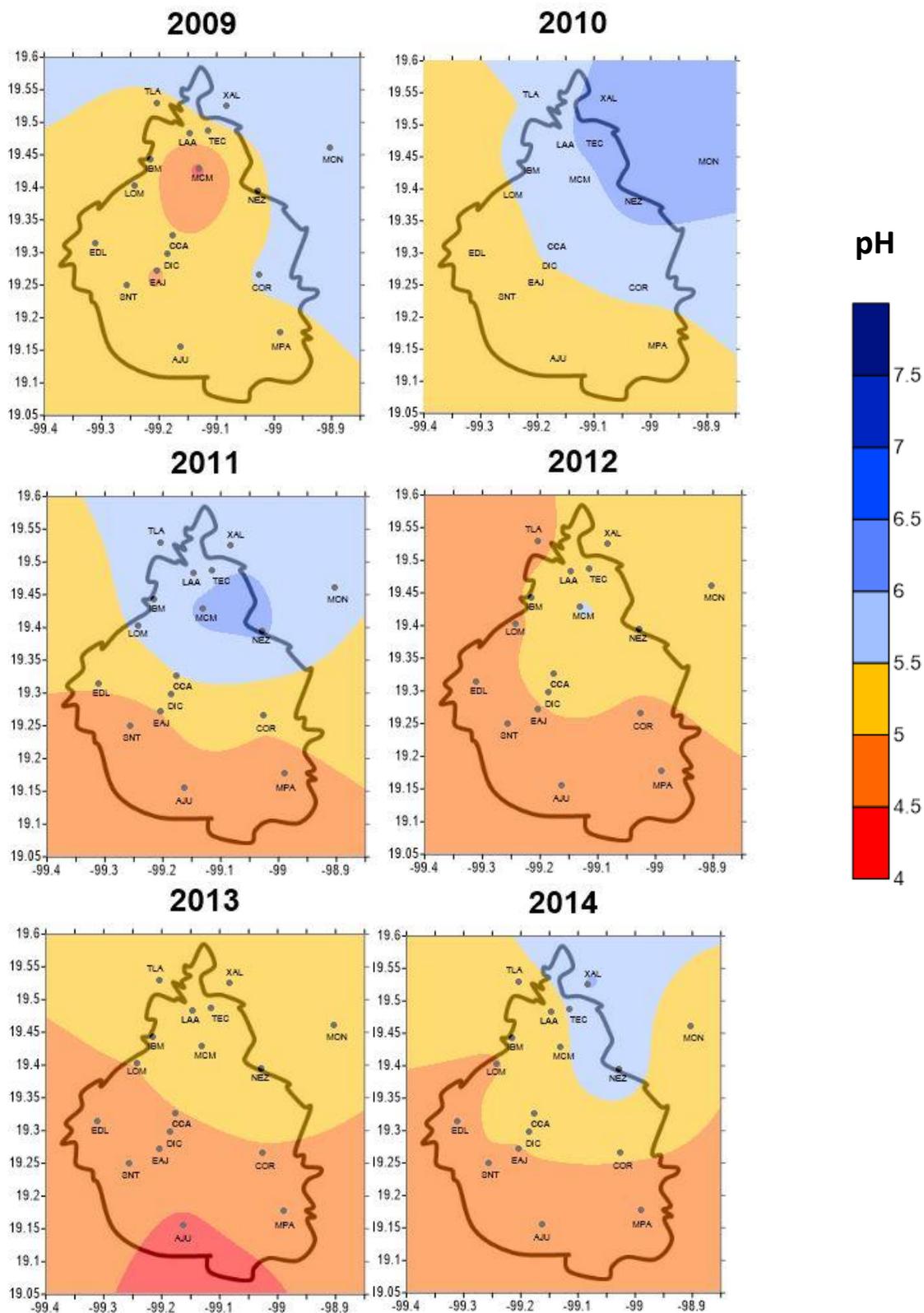


Figura 5.7 (b). Variación espacial del pH en la ZMCM durante los años de estudio.

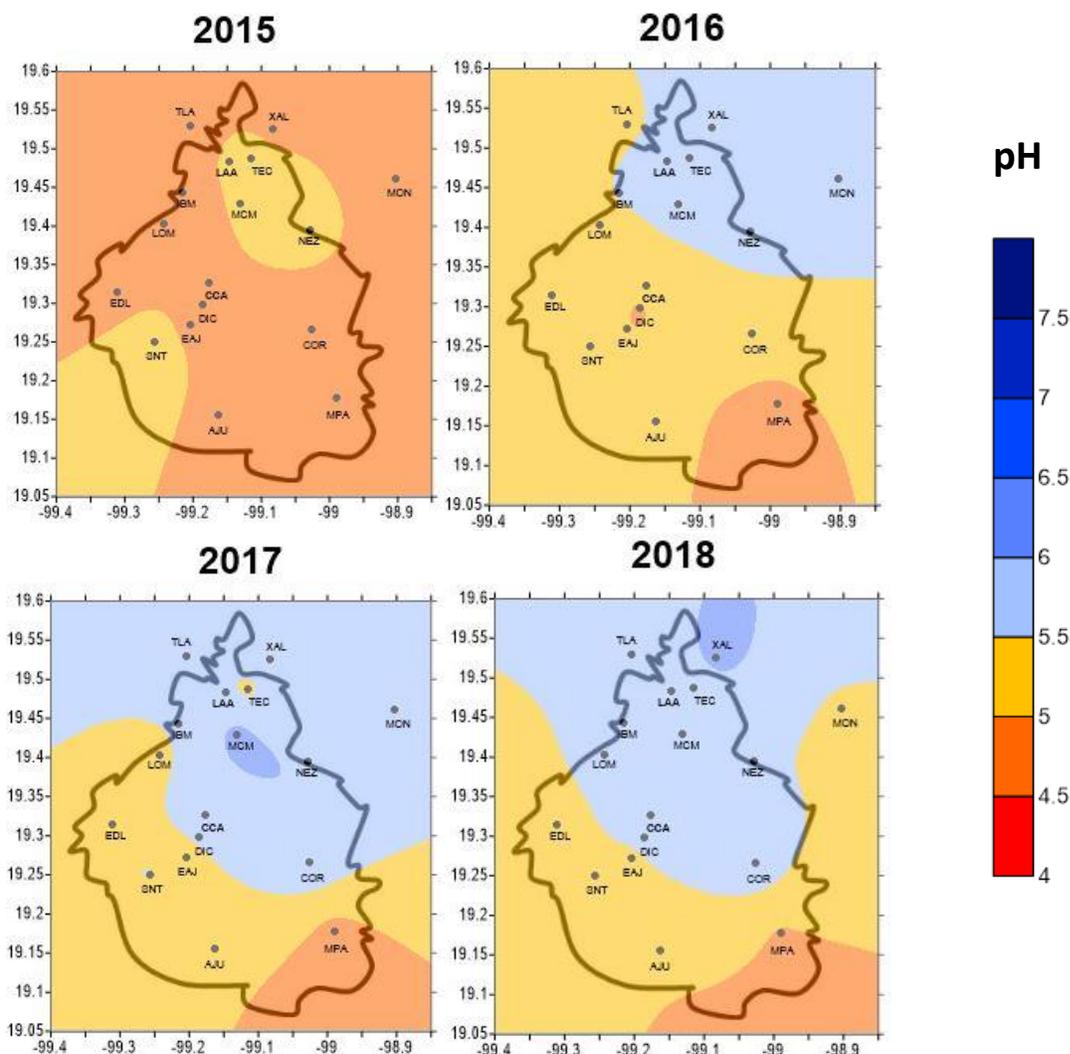


Figura 5.7 (c). Variación espacial del pH en la ZMCM durante los años de estudio.

De las Figuras 5.7 (a) (b) y (c), se observa que los años que presentaron una mayor acidez fueron el 2015>2013> 2012 en los cuales los valores ponderados anuales no superan el valor de 5.53. En estos años, el volcán Popocatepetl presentó gran actividad y la dirección predominante del viento fue de norte a sur (Carn, et al., 2017). El valor más bajo de estos tres años fue en la estación Ajusco (AJU), ubicada en la zona suroeste de nuestra zona de estudio, en el 2013 igual a 4.43

El año que presento valores de pH alcalinos fue el 2003, en el cual sólo se presentaron valores ponderados anuales ácidos en dos estaciones ubicadas en el sur de la ZMCM, San Nicolás Totolapan (SNT) y Ecoguardas Ajusco (EAJ). El valor más alto se presentó en la estación Montecillo (MON) de 7.48 en el noreste de la zona de estudio.

De acuerdo con el estudio realizado por Avila en el 2018, existe una relación entre la dirección del viento proveniente del norte y los eventos de lluvia ácida (Figura 5.8), así como la dirección del viento predominante del sur y los eventos con pH mayor a 5.6. Lo anterior, da una idea de la ubicación de las fuentes emisoras de los precursores de lluvia ácida. Este análisis se logró mediante el muestreo diario del depósito atmosférico húmedo que se realiza en una estación ubicada en el Centro de Ciencias de la Atmósfera, la cual no pertenece a la REDDA. Este tipo de muestreo permite saber con mayor exactitud las condiciones meteorológicas que predominaron durante el evento de precipitación analizado (Avila, 2018).



Figura 5.8. Relación de la dirección del viento con las muestras de lluvia ácida.
Fuente: (Avila, 2018).

5.2.2. Variación temporal y espacial de la conductividad en el depósito atmosférico húmedo

Durante el período de estudio los valores ponderados anuales de la conductividad no sobrepasaron los 35.11 $\mu\text{s}/\text{cm}$, dicho valor se presentó en el año 2015, en el cual las muestras presentaron los valores más altos de conductividad, debido a que en ese año el volumen de lluvia fue bajo y por ende la concentración de los iones presentes fue muy alta. Por otra parte, los años con los valores ponderados anuales más bajos fueron el 2010 y 2011 cuyo valor mínimo fue de 13.02 $\mu\text{s}/\text{cm}$, en la estación Montecillo (MON) en el 2010.

La zona norte y centro tuvieron los valores más altos de conductividad, especialmente las estaciones Legaria (IBM) y Nezahualcóyotl (NEZ), con promedios ponderados anuales de 35.11 y 35.03 $\mu\text{s}/\text{cm}$ en el año 2015. La zona sur presentó valores de conductividad bajos, destacando la estación San Nicolás Totolapan (SNT) y Exconvento Desierto de los Leones (EDL), aunque la estación Montecillo ubicada en el noreste de la ZMCM presentó, como se mencionó anteriormente, el valor más bajo del periodo de estudio que fue de 13.02 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Lo anterior se visualiza en la Figura 5.9.

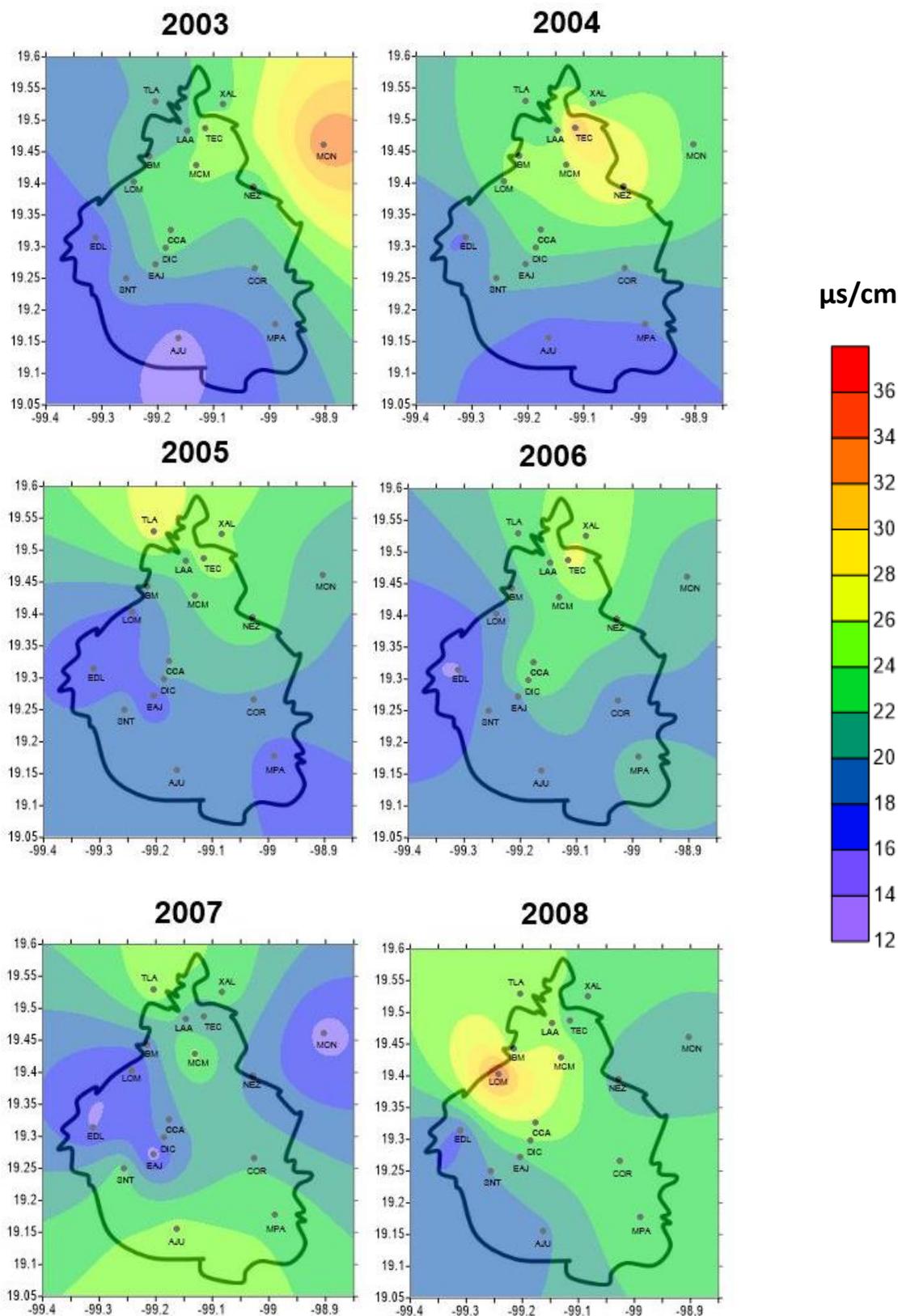


Figura 5.9 (a). Variación espacial de la conductividad en la ZMCM durante los años de estudio.

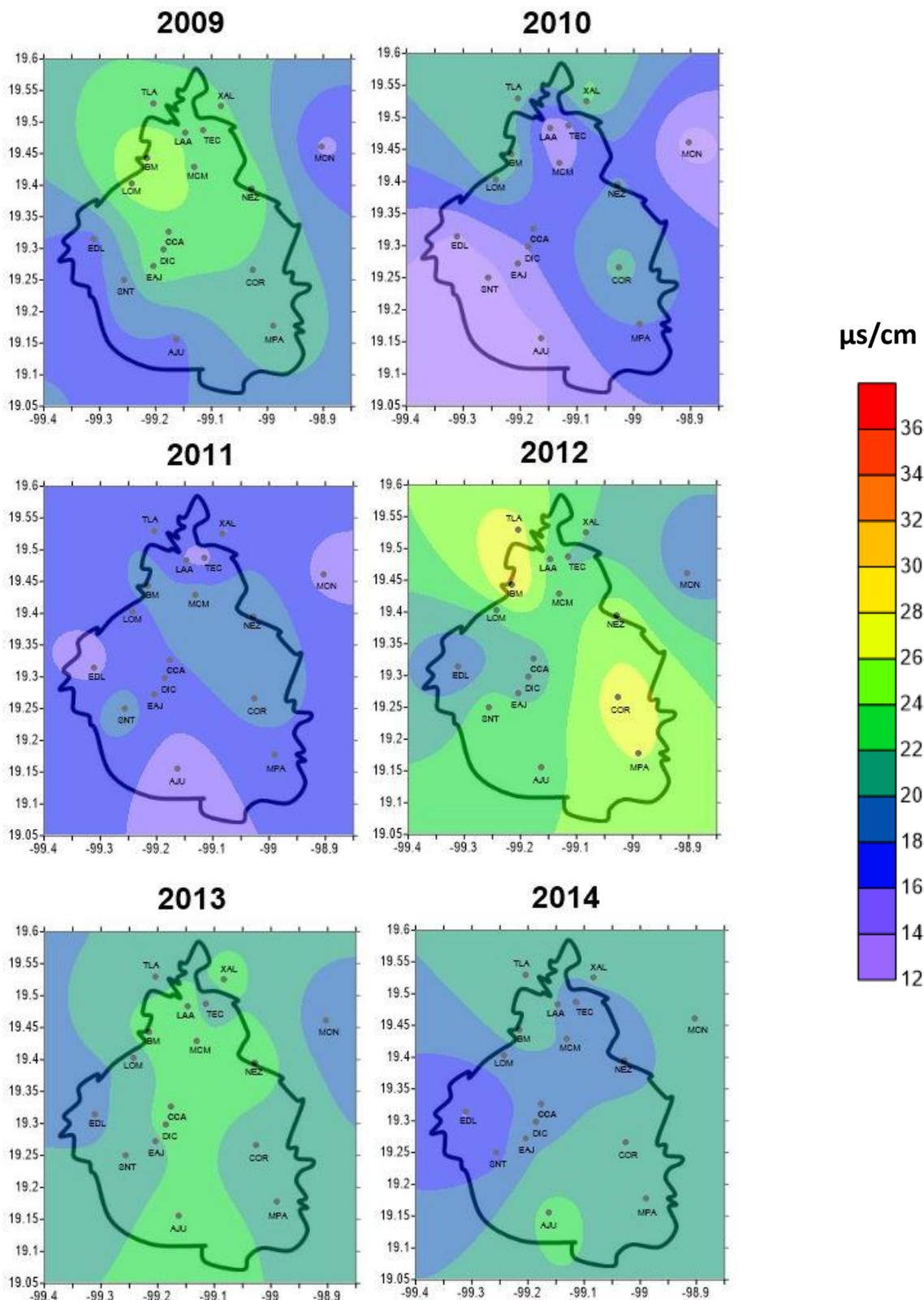


Figura 5.9 (b). Variación espacial de la conductividad en la ZMCM durante los años de estudio.

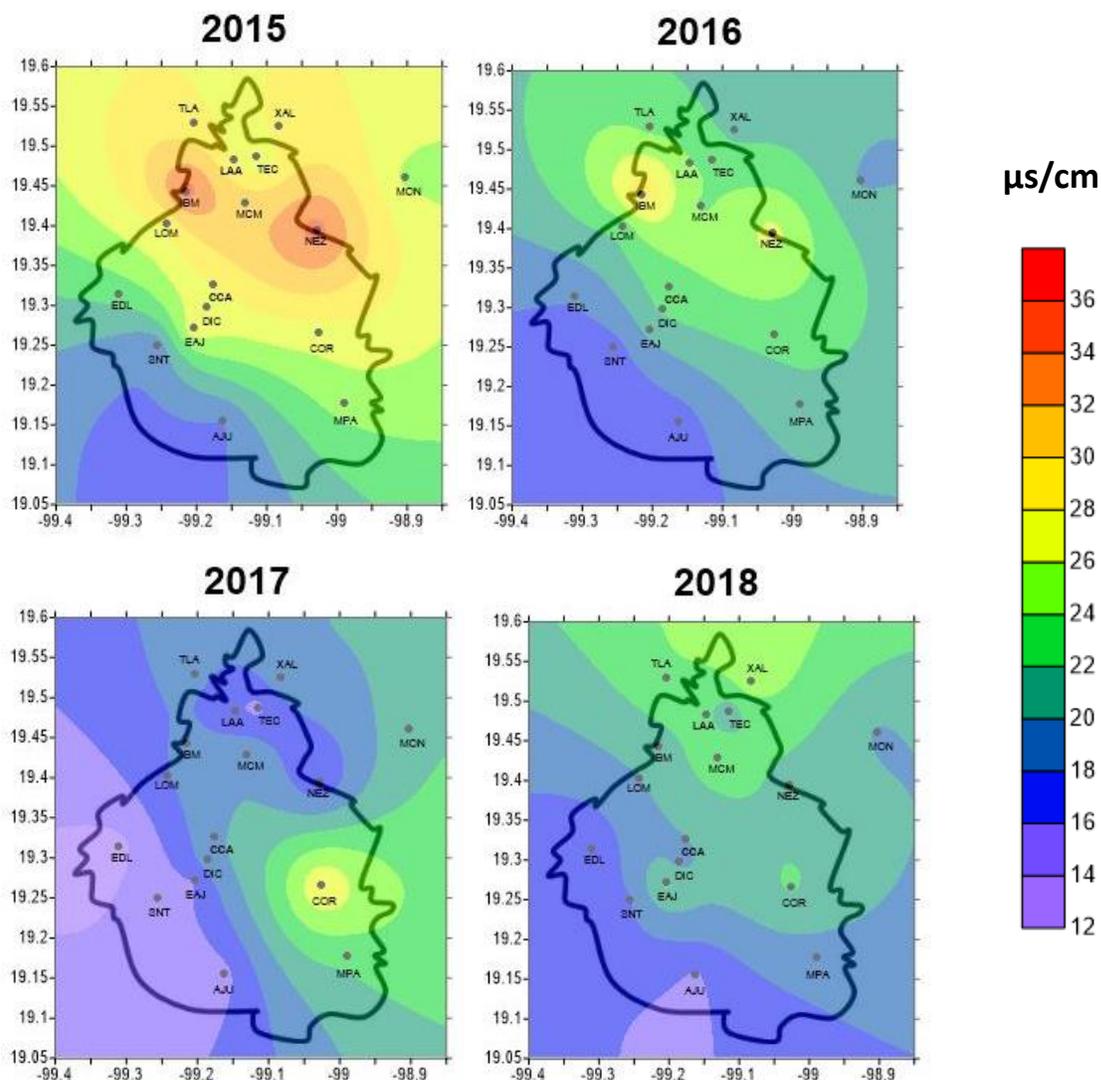


Figura 5.9 (c). Variación espacial de la conductividad en la ZMCM durante los años de estudio.

5.2.3. Variación temporal y espacial de la concentración de los iones presentes en el depósito atmosférico húmedo

Los iones analizados presentes en las muestras de depósito atmosférico húmedo fueron Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Los resultados muestran que el ion que se encuentra en mayor proporción en los años de estudio fue el amonio (NH_4^+) representando del 30.1 al 37.0% con valores de concentración que oscilan entre 64.63 a 105.00 $\mu\text{eq/L}$. En segundo lugar, se encuentra el sulfato (SO_4^{2-}) aportando del 22.3 a 25.0% su concentración varía del 50.53 a 75.09 $\mu\text{eq/L}$ y en tercer lugar se presenta el nitrato (NO_3^-) con 15.1 a 17.6% presentando valores de concentración de 33.54 a 52.66 $\mu\text{eq/L}$. La Figura 5.10 muestra la composición iónica del depósito atmosférico húmedo del período de estudio, para ello se obtuvo el valor ponderado de los 16 años.

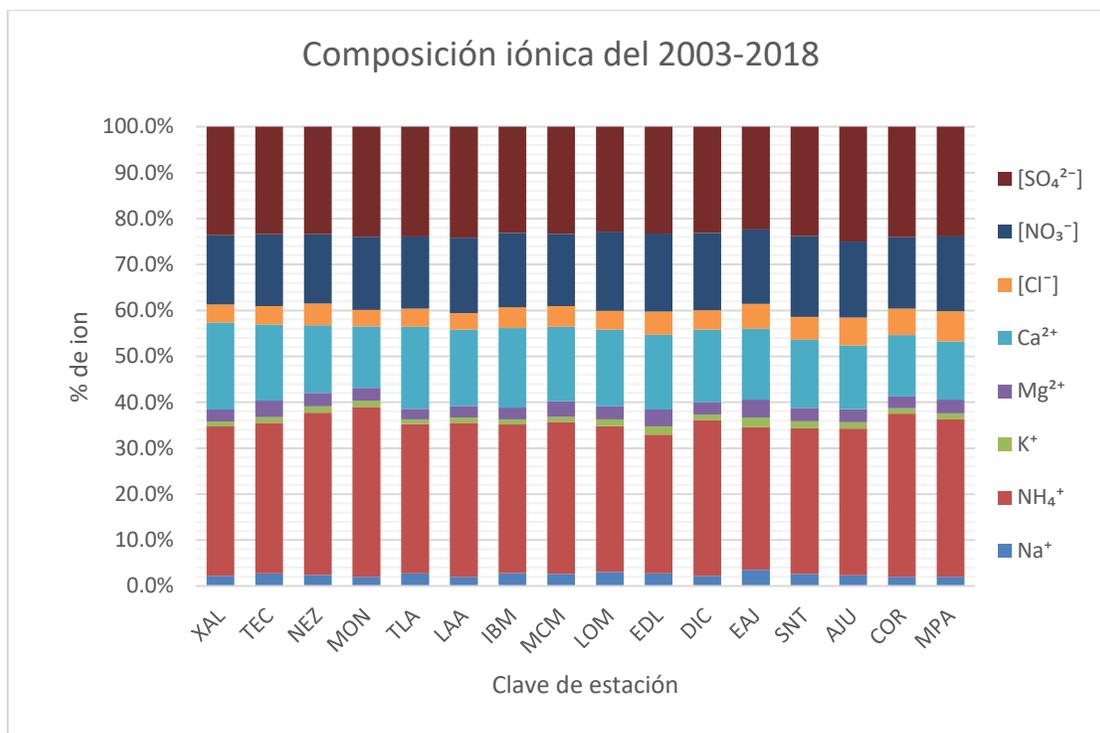


Figura 5.10. Composición iónica del depósito atmosférico húmedo durante el período de estudio.

En capítulos anteriores, se mencionaron los iones que contribuyen a la acidez del depósito atmosférico húmedo y los que se involucran en su neutralización. Es por ello, que las relaciones entre ellos es de suma importancia ya que la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ indica el precursor que contribuye más a la acidez de la lluvia y la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ muestra el grado de neutralización. Por otro lado, la relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ es un indicador de que componente del Nr es el que predomina en el depósito atmosférico húmedo.

A continuación, se presenta la distribución espacial y temporal de los iones NO_3^- , SO_4^{2-} y NH_4^+ , así como de las relaciones entre dichos iones. En el Anexo 3 se encuentra el promedio ponderado anual del 2003 al 2018 de la concentración de los iones analizados en las muestras de depósito atmosférico húmedo, así como el promedio ponderado anual de pH y conductividad por estación.

5.2.3.1. Ion Nitrato

La Figura 5.11 muestra la distribución de los valores de concentración del ion nitrato en el periodo de estudio, en ella se observa que la mayor concentración se presentó en la estación Lomas (LOM) en el 2007, por otro lado, la menor concentración se presentó en Montecillo (MON) durante el 2004.

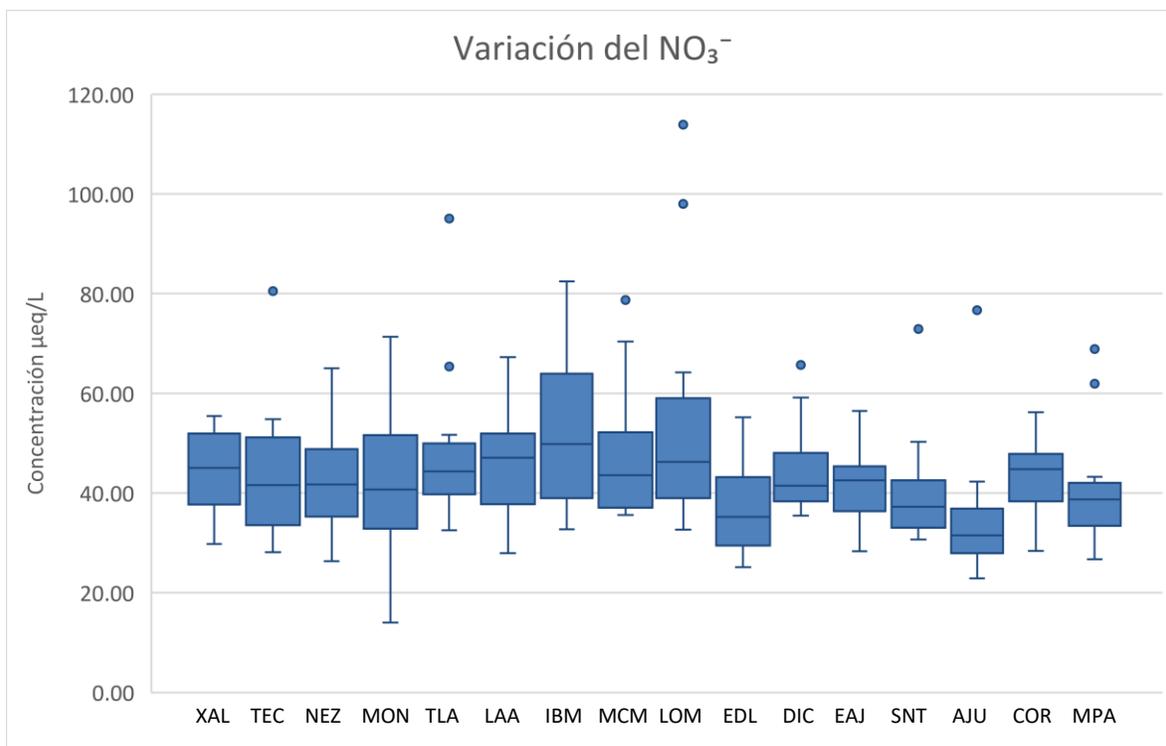


Figura 5.11. Distribución de la concentración de NO₃⁻ durante el periodo de estudio

Se observa que la mayor concentración de NO₃⁻ se presenta en la zona norte y centro de la ZMCM. Estas zonas se distinguen por la presencia de alta actividad vehicular, como se explicó en el Capítulo 3.4, los vehículos son la principal fuente emisora de los NO_x.

A continuación, la Figura 5.12 (a) (b) y (c) presenta la variación espacial y temporal del 2003 al 2018 para el nitrato. Los valores promedios ponderados anuales de concentración de NO₃⁻ oscilaron entre 14.02 a 113.87 µeq/L.

Se observa que los años con mayor concentración de este ion fueron el 2007 y 2008. Por otro lado, el año 2004 fue el que presentó las concentraciones más bajas de NO₃⁻ con concentraciones de 14.02 a 45.80 µeq/L.

Los valores promedio ponderados anuales de concentración más alto se observaron en la estación Lomas (LOM), oscilando de 32.68 a 113.87 µeq/L, mientras que, los valores más bajos se presentaron en la estación Exconvento Desierto de los Leones (EDL) de 25.10 a 55.17 µeq/L al igual que la estación Ajusco (AJU) de 24.15 a 76.69 µeq/L.

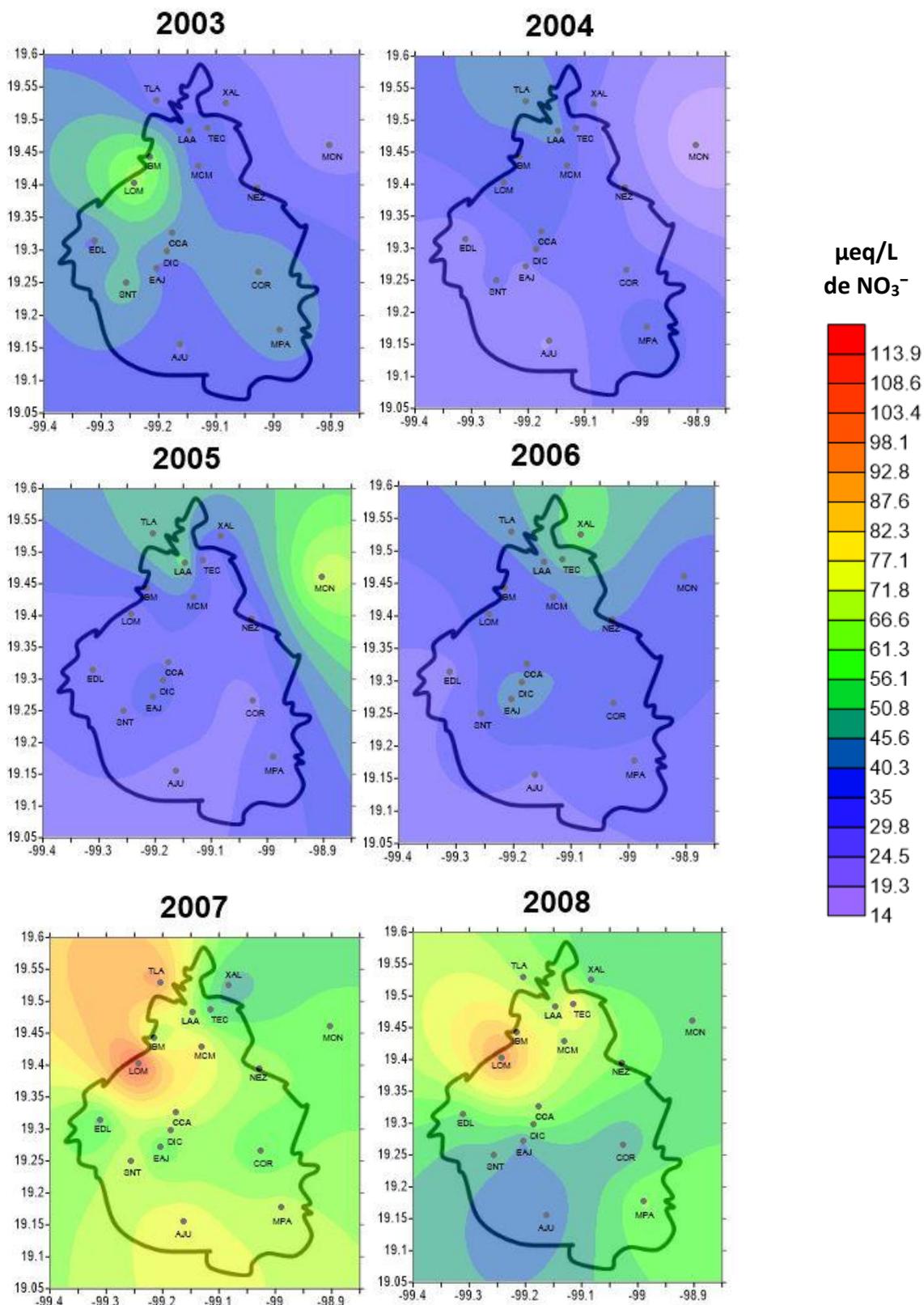


Figura 5.12 (a). Variación espacial del nitrato (NO_3^-) en la ZMCM durante los años de estudio.

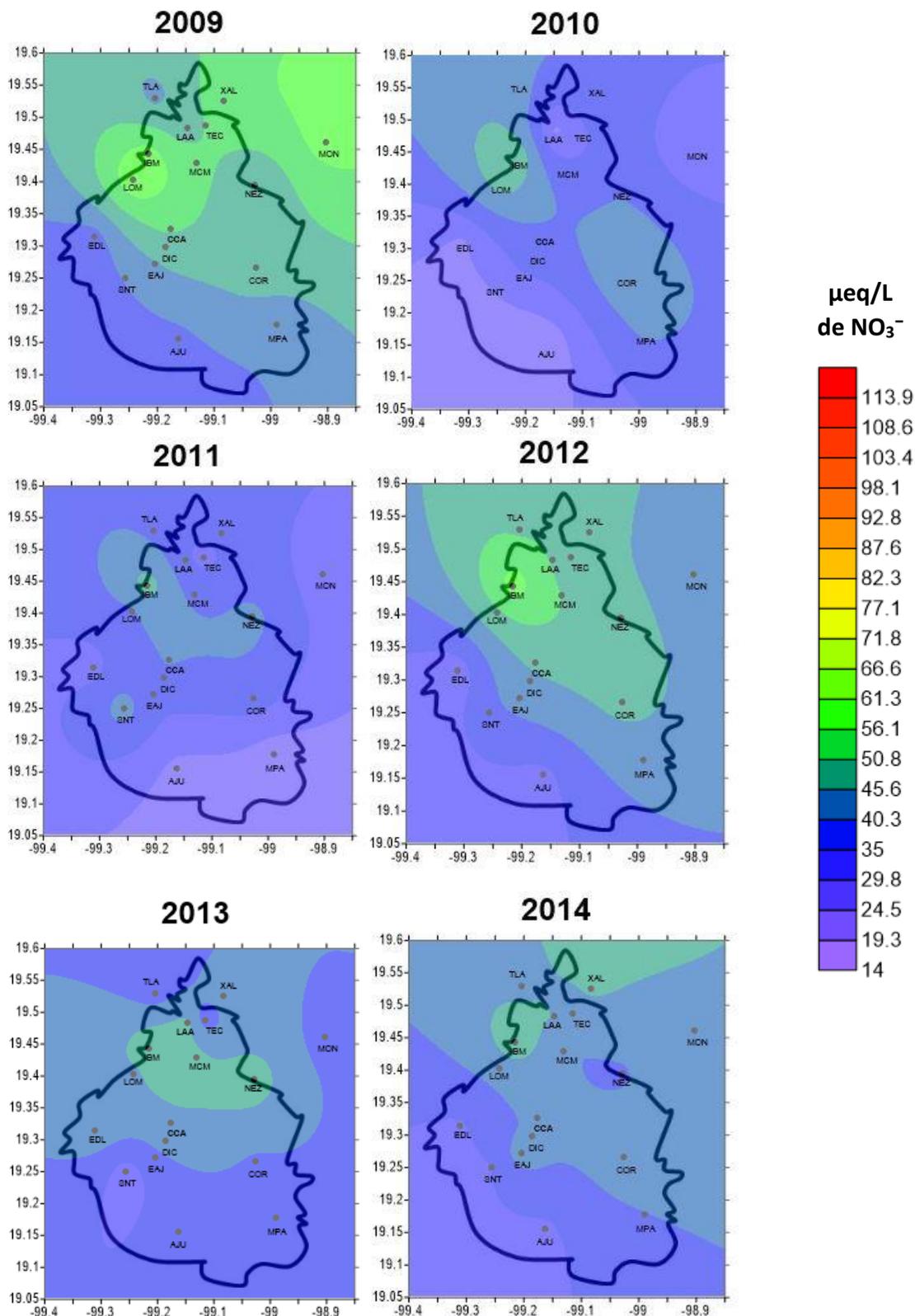


Figura 5.12 (b). Variación espacial del nitrato (NO_3^-) en la ZMCM durante los años de estudio.

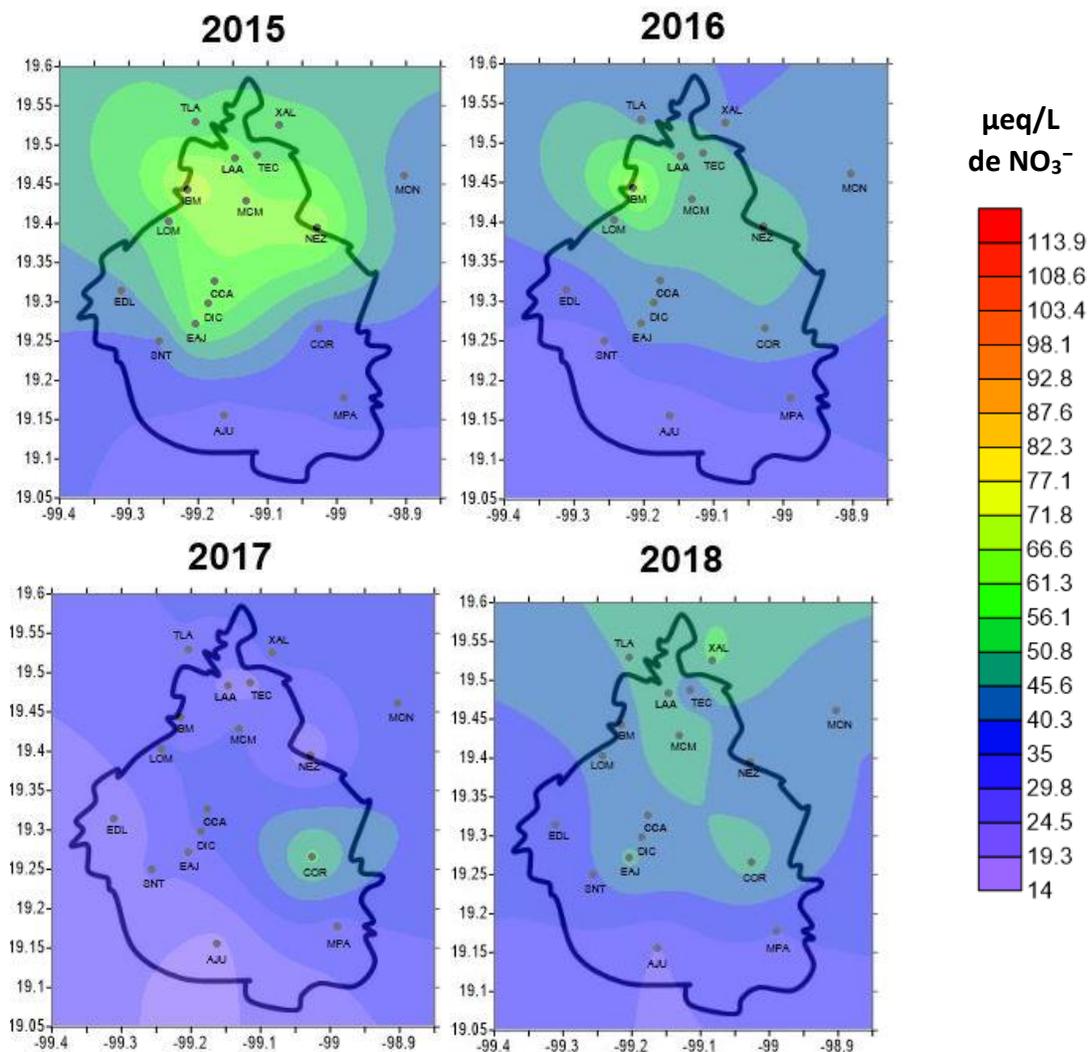


Figura 5.12 (c). Variación espacial del nitrato (NO_3^-) en la ZMCM durante los años de estudio.

5.2.3.2. Ion Sulfato

El sulfato (SO_4^{2-}) es el segundo ion con mayor contribución en las muestras de depósito atmosférico húmedo y se involucra con la lluvia ácida.

La Figura 5.13 presenta la distribución de los valores ponderados anuales de concentración del 2003 al 2018, los cuales oscilaron entre 26.06 y 129.22 $\mu\text{eq/L}$. Presentándose el valor más bajo en la estación Montecillo (MON) y el más alto en Tlalnepantla (TLA).

La zona norte, la cual presentó los valores de concentración más altos de SO_4^{2-} , mostró una media de 63.15 a 71.53 $\mu\text{eq/L}$, mientras que la zona sur tuvo una media de 46.47 a 62.64 $\mu\text{eq/L}$.

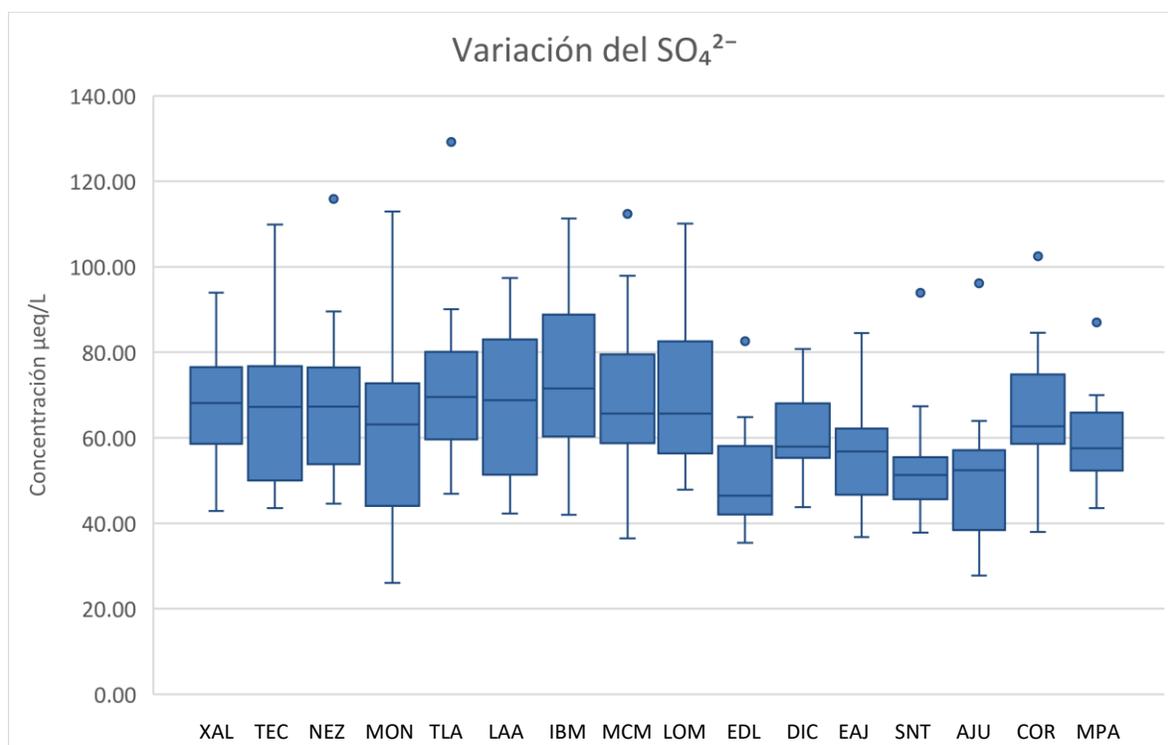


Figura 5.13. Distribución de la concentración de SO_4^{2-} durante el periodo de estudio

La variación espacial y temporal de SO_4^{2-} se ilustra en a Figura 5.14 (a) (b) y (c), se observa que el año 2004 fue el que tuvo los valores ponderados de concentración más bajos durante todo el periodo de estudio, los cuales fueron de 26.06 a 52.44 $\mu\text{eq/L}$.

Por otro lado, los años con mayores valores de concentración fueron el 2007 con valores de 71.70 a 129.22 $\mu\text{eq/L}$, el 2015 con 53.67 a 115.91 $\mu\text{eq/L}$ y 2013 con 50.97 a 83.84 $\mu\text{eq/L}$.

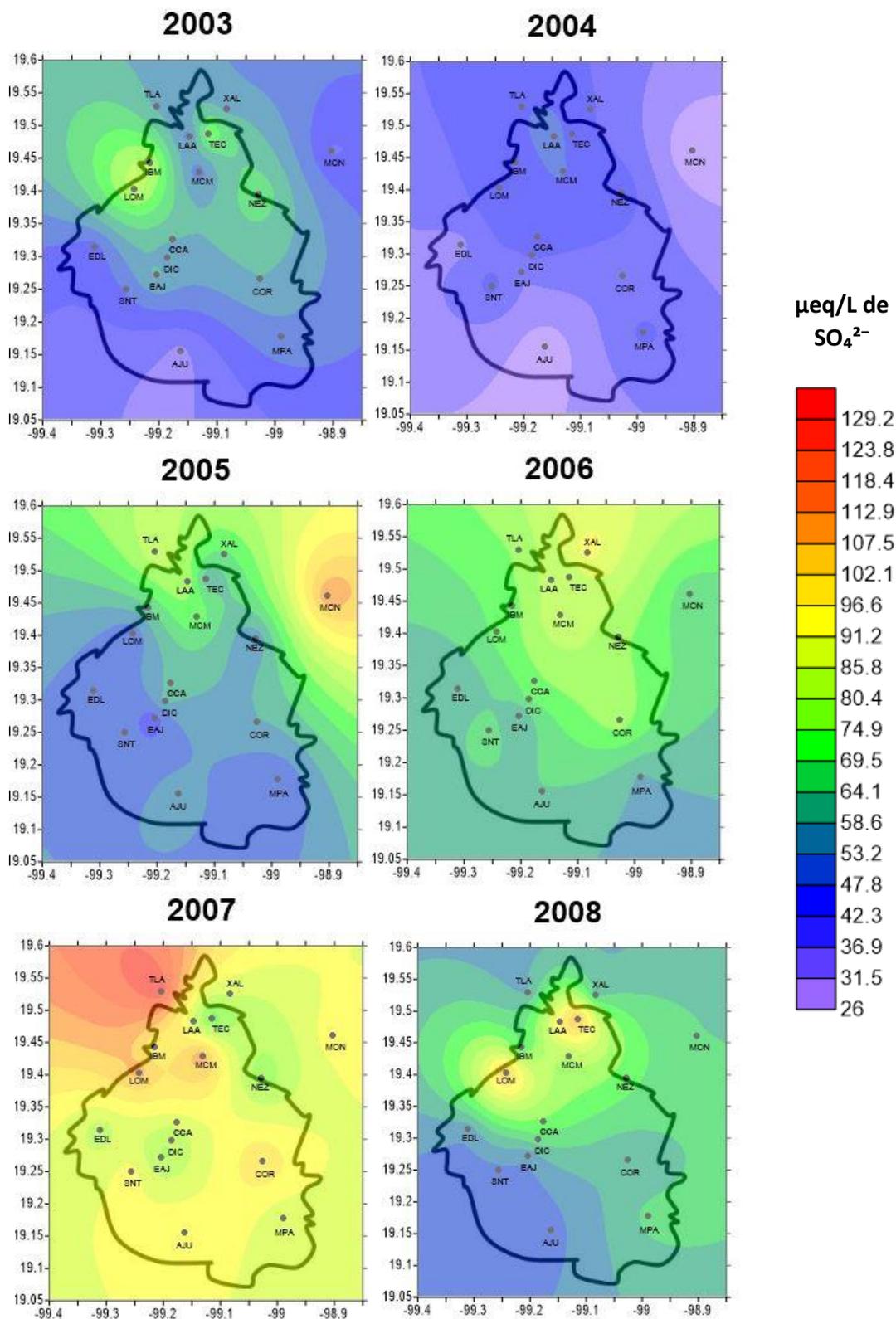


Figura 5.14 (a). Variación espacial del sulfato (SO_4^{2-}) en la ZMCM durante los años de estudio.

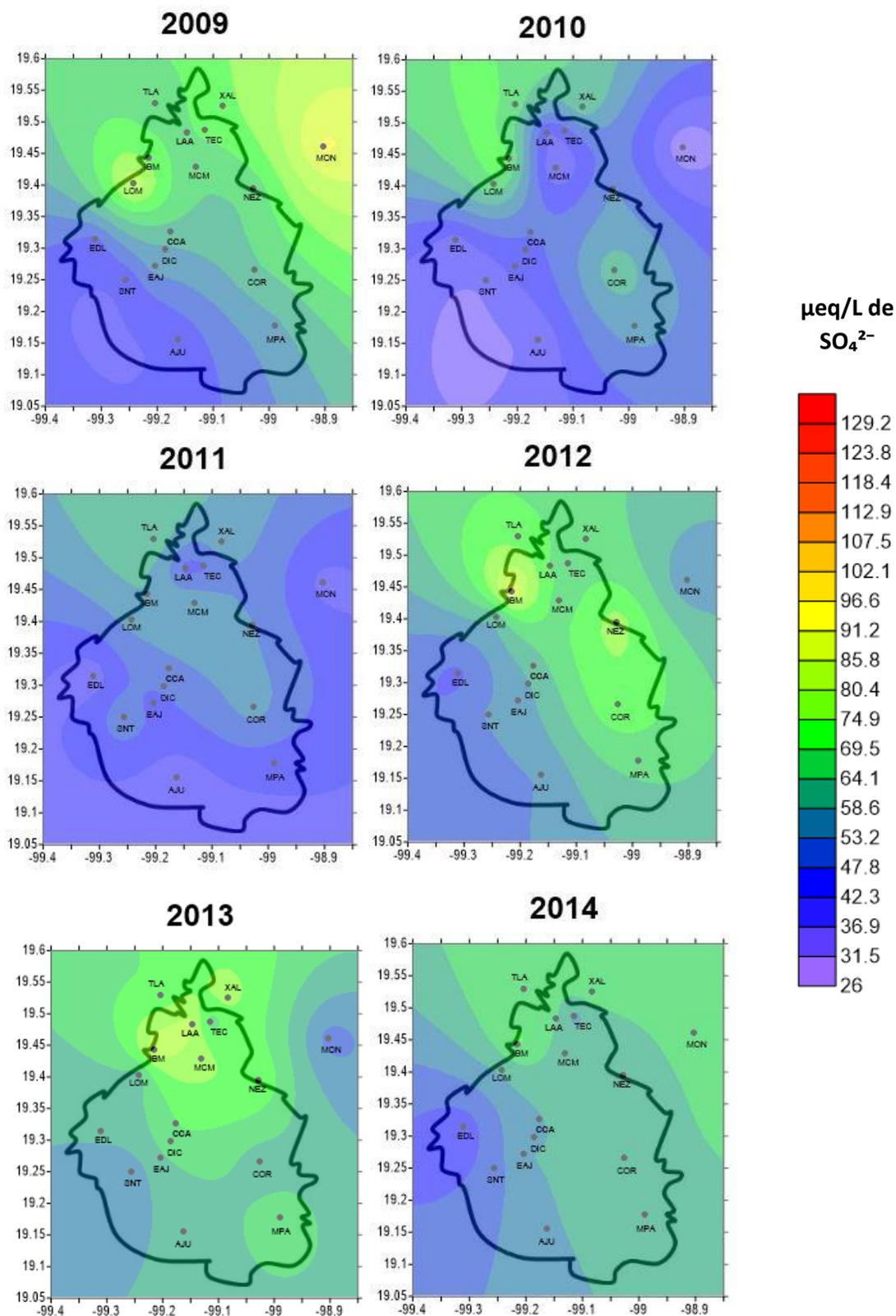


Figura 5.14 (b). Variación espacial del sulfato (SO_4^{2-}) en la ZMCM durante los años de estudio.

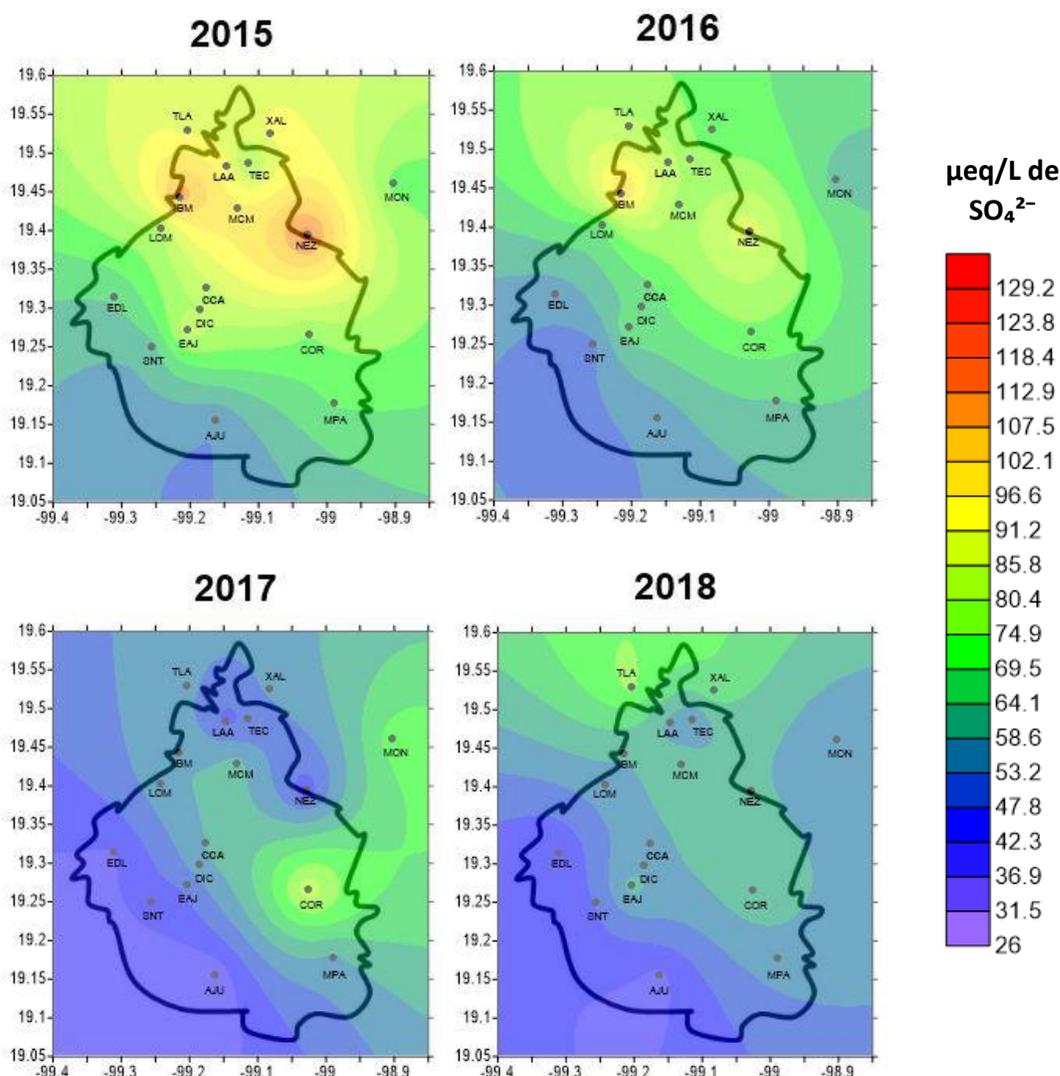


Figura 5.14 (c). Variación espacial del sulfato (SO_4^{2-}) en la ZMCM durante los años de estudio.

Las concentraciones ponderadas anuales más altas se observaron en el norte y centro de la ZMCM, debido a la alta densidad industrial en la zona norte. Como se comentó en el Capítulo 3.4, existen diversas fuentes de emisión de compuestos de azufre alrededor de la ZMCM.

La fuente natural más importante de SO_2 es el volcán Popocatepetl, durante los años que se observó una alta concentración de SO_4^{2-} este mantuvo una alta actividad. La Figura 5.15 presenta el flujo medio anual de SO_2 del volcán Popocatepetl (línea negra continua), línea de tendencia de regresión lineal (línea naranja discontinua), flujo medio de SO_2 de la década (línea roja horizontal), ± 1 desviación estándar de la media decenal del flujo de SO_2 (banda gris) y flujo medio de SO_2 en 2015 (punto rojo). En ella se observa que entre los años 2012 y 2013 el flujo medio anual de SO_2 fue de aproximadamente 3.5 kton/día, mientras que en el 2015 fue de 2.85 kton/día (Carn, et al., 2017).

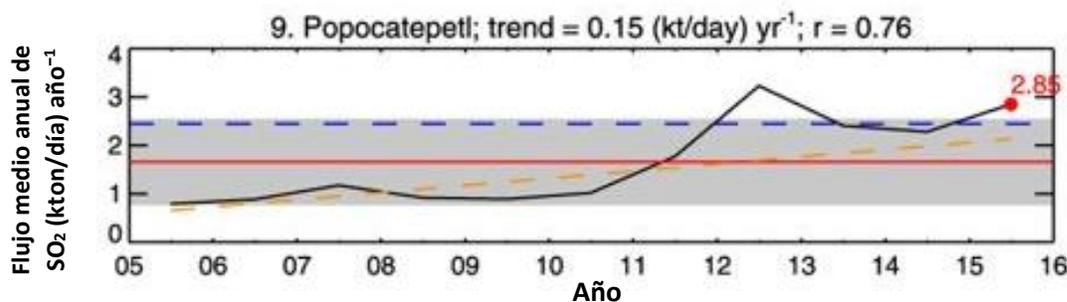


Figura 5.15. Flujo medio anual de SO_2 del volcán Popocatépetl
FUENTE: (Carn, et al., 2017).

Otra fuente importante de SO_2 es el corredor industrial de Tula, ubicado al norte de la ZMCM. En esta región se liberan 323 kton/año de SO_2 y 44 kton/año de NO_x . Los principales emisores son la refinería Miguel Hidalgo y la Central Termoeléctrica Francisco Pérez Ríos (Rivera, et al., 2009). Es importante señalar que, de acuerdo con el informe de calidad del aire, de los años en los que se presentó una mayor concentración de sulfatos, la dirección predominante del viento fue de norte a sur en la mayor parte del año, Figura 5.16.

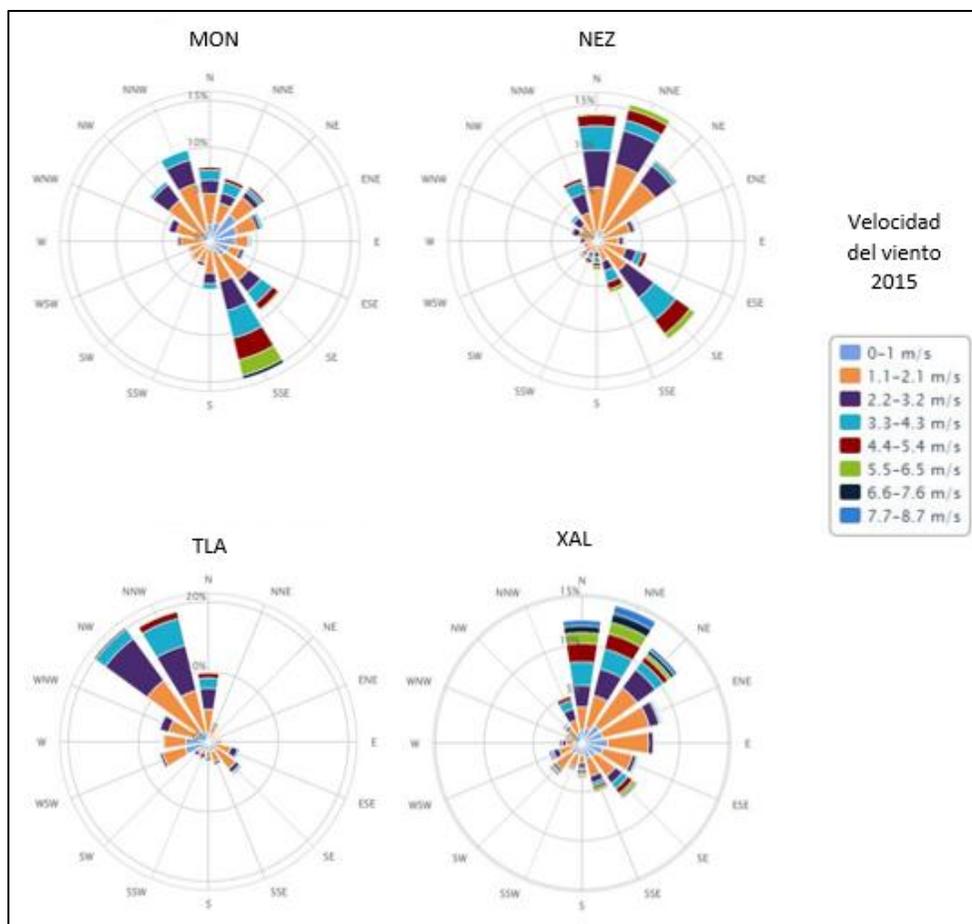


Figura 5.16. Velocidad del viento de 4 estaciones de monitoreo de la REDDA para el año 2015.
Fuente (SIMAT, 2017).

En 1997, se realizó la campaña IMADA-AVER (Investigación sobre Materia Particulada y Deterioro Atmosférico-Aerosol and Visibility Research) en la cual, se compararon las mediciones de los aerosoles en los sitios fronterizos y urbanos, lo que sugirió que el transporte de norte a sur representa aproximadamente dos tercios del sulfato en la ZMCM y que corresponden al complejo industrial de Tula (Chow, et al., 2002). Actualmente, debido a que la dirección del viento es predominante del norte a sur, como se observó en la Figura 5.16, y que la concentración de SO_2 en nuestra zona de estudio ha bajado, se considera que el SO_4^{2-} presente en la ZMCM corresponden al corredor industrial de Tula. Es importante también mencionar que el volcán Popocatepetl es una fuente importante, así como en el 2015, la construcción del nuevo aeropuerto en el cual hubo movilización de muchos camiones de diésel.

Las mediciones en aerosol realizadas durante la campaña MILAGRO en 2003, mostraron altas cargas de sulfato de partículas asociadas con el transporte desde el norte. El análisis detallado caso por caso de las plumas de SO_2 en la ZMCM, utilizando observaciones meteorológicas y simulaciones numéricas, sugiere que la mayoría de los grandes picos observados durante la campaña se originan en el complejo industrial de Tula (de Foy, et al., 2009).

5.2.3.3. Relación sulfato/nitrato

La relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ indica cuál de los precursores de la lluvia ácida es el que contribuye en mayor proporción a la acidez de ésta. También se ha utilizado como un indicador de la efectividad de la reducción de emisiones de SO_2 y NO_x en los Estados Unidos.

La Figura 5.17 presenta la variación espacial y temporal de la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$, en ella se observa que el año con el valor más alto fue el 2006, esto debido a que se presentó el doble de la concentración de sulfatos respecto a nitratos en ese año en todas las estaciones de la REDDA. El año 2008 presentó una alta concentración de NO_3^- , lo que provocó que la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ fuera baja mostrando valores de hasta 0.82 en la estación Legaria (IBM).

También se observa que las zonas que presentan los valores más altos de la relación entre la concentración de estos iones es el este y centro de la ZMCM. Resaltando la estación Museo de la Ciudad de México (MCM) con valor de 2.23 y Ajusco (AJU) con 2.18.

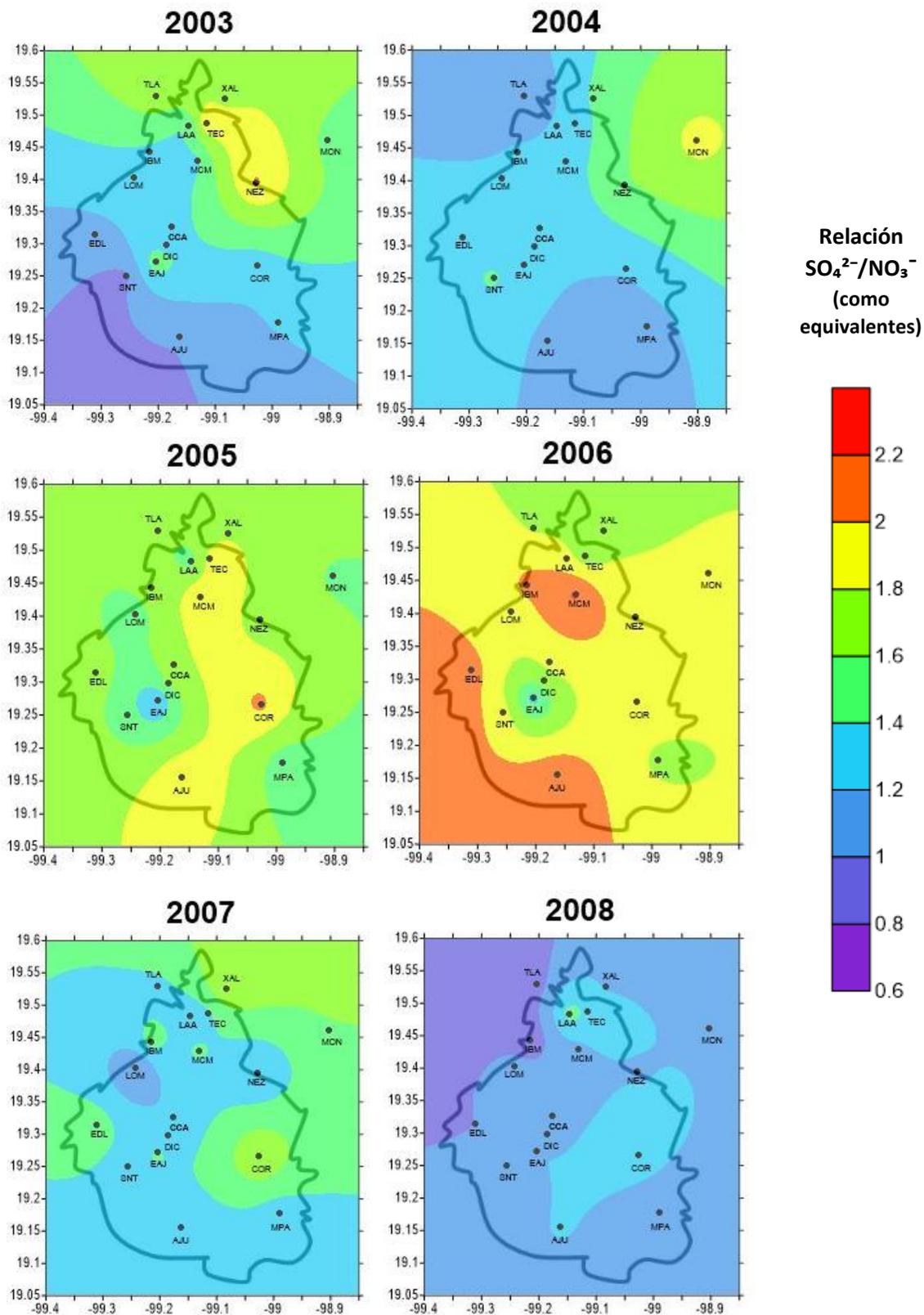


Figura 5.17 (a). Variación espacial de la relación SO_4^{2-}/NO_3^- en la ZMCM durante los años de estudio.

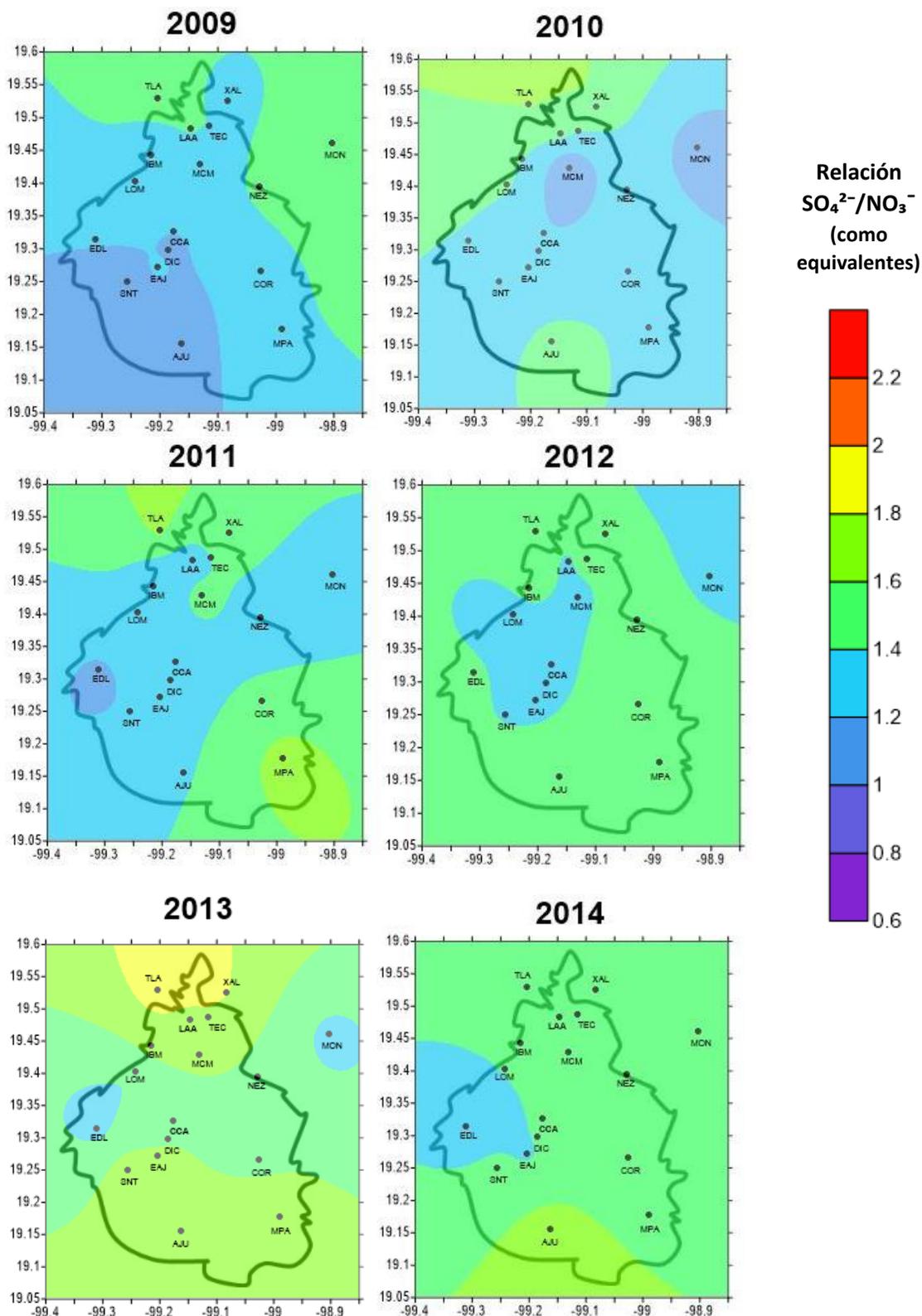


Figura 5.17 (b). Variación espacial de la relación SO_4^{2-}/NO_3^- en la ZMCM durante los años de estudio.

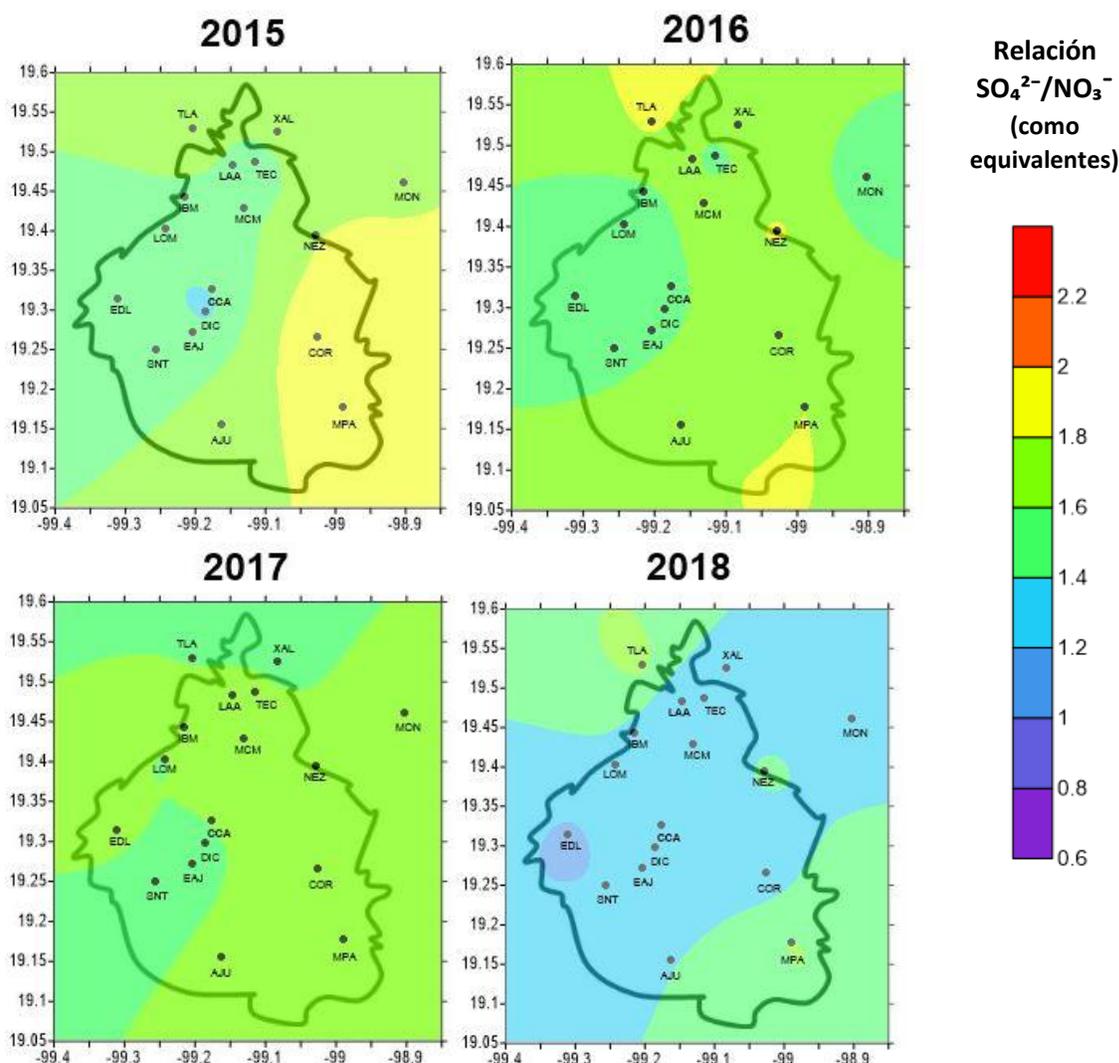


Figura 5.17 (c). Variación espacial de la relación SO_4^{2-}/NO_3^- en la ZMCM durante los años de estudio.

La Figura 5.18 presenta la distribución de los valores obtenidos de la relación SO_4^{2-}/NO_3^- , en ella se observa que la media de esta se ubica entre 1.31 y 1.63, por lo cual, se asume que el ion sulfato es el que influye en mayor proporción en la acidez del depósito atmosférico húmedo.

Si comparamos el valor de la relación SO_2/NO_x , el cual ha mantenido una tendencia de 0.1 en los últimos años, con el valor de la relación SO_4^{2-}/NO_3^- que presentó un valor promedio del periodo igual a 1.46, podemos deducir que las medidas implementadas en la ZMCM para reducir las emisiones de SO_2 han sido efectivas, en cambio, de los iones responsables de la acidez del depósito atmosférico húmedo, el sulfato es el que se encuentra en mayor proporción. Estas partículas ácidas se pueden transportar desde largas distancias, por lo tanto, las principales fuentes de sulfato se ubican fuera de la ZMCM, como se discutió en el Capítulo 5.2.3.2.

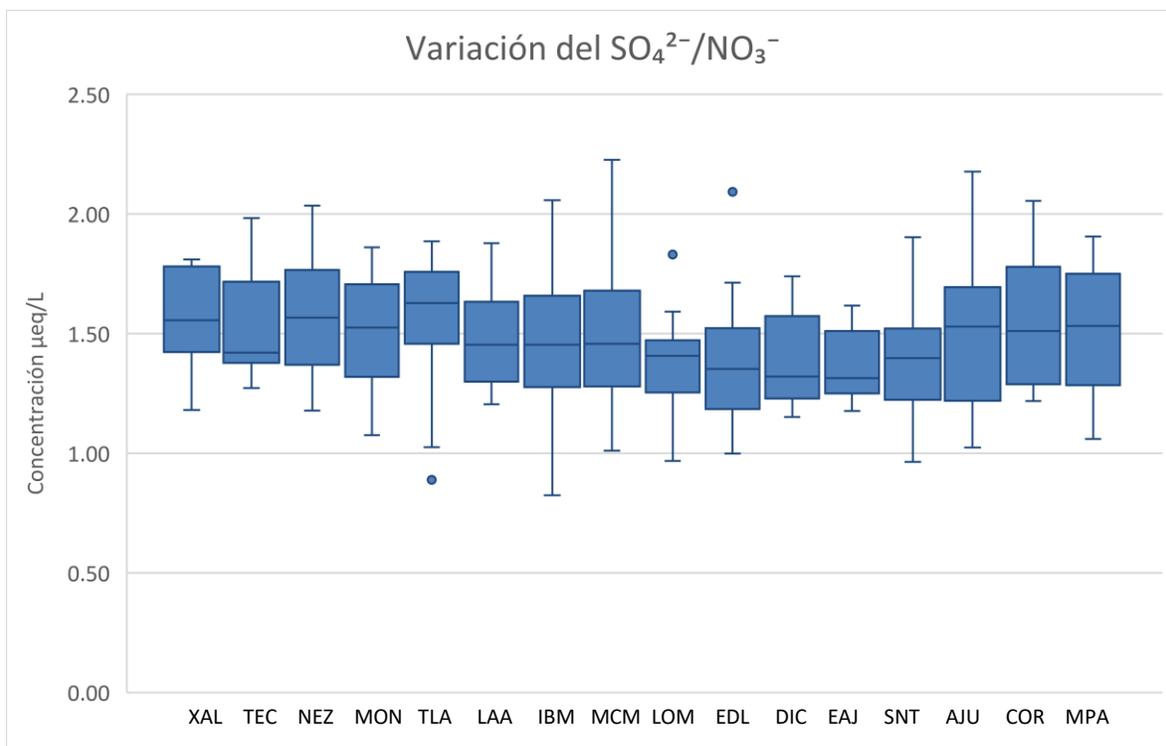


Figura 5.18. Distribución de la concentración de $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ durante el periodo de estudio. Esta relación es adimensional, sin embargo, la concentración de los iones se tomó en $\mu\text{eq/L}$

En el Anexo 4 se presentan los gráficos que ilustran la distribución temporal del ion nitrato, sulfato, así como de la relación entre estos. En ellas se puede observar la tendencia actual de la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$.

5.2.3.4. Ion Amonio

El ion que se encuentra presente en la lluvia en mayor proporción es el amonio, como se observó en la Figura 5.10. Dicho ion es la forma reducida del nitrógeno reactivo en el depósito atmosférico húmedo, su principal fuente son los fertilizantes, aunque en los últimos años, se ha observado que los catalizadores empleados en automóviles también son una fuente potencial de éste.

Su concentración durante el período de estudio osciló entre 44.21 y 233.07 $\mu\text{eq/L}$, presentando el valor más bajo en la estación Ajusco (AJU) y el más alto en Montecillos (MON).

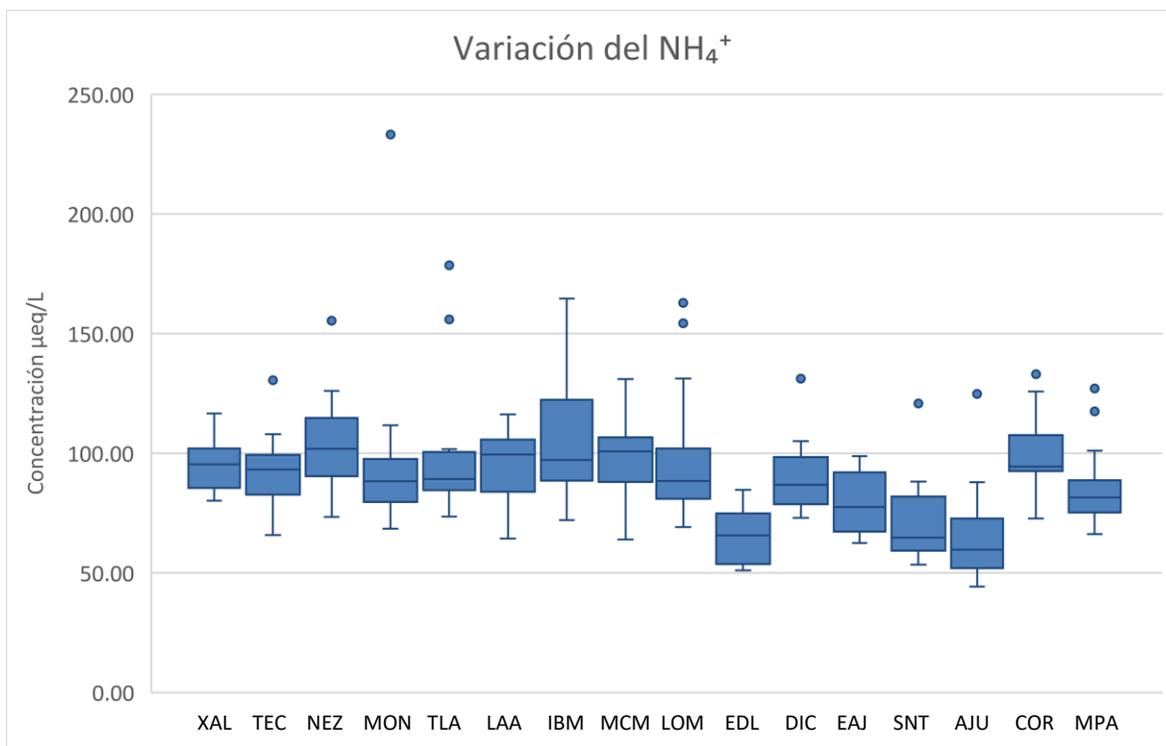


Figura 5.19. Distribución de la concentración de NH₄⁺ durante el periodo de estudio.

La Figura 5.20 (a), (b) y (c) muestra la variación temporal y espacial de NH₄⁺. En ella se observa que las concentraciones más altas se presentaron en el norte y centro de la ZMCM. De igual manera las estaciones Corena (COR) y Milpa Alta (MPA) localizadas en el sureste de la zona muestran altas concentraciones de este ion.

En la zona norte y centro se presenta alta afluencia vehicular, como se comentó al inicio de este Capítulo, los catalizadores empleados en los automóviles son una fuente potencial de dicho ion principalmente en zonas urbanas.

Otras fuentes importantes de amonio son las emisiones domésticas, la descomposición de materia orgánica de la ganadería, los fertilizantes utilizados en las actividades agrícolas y la industria de alimentos. En la zona sur se desarrollan actividades agrícolas. La estación Montecillo (MON) se localiza en una zona rural y la estación Nezahualcóyotl (NEZ) se ubica cerca del tiradero Bordo Poniente, el cual es una fuente potencial de amoniaco que al reaccionar con la acidez del medio produce amonio.

Los años que presentaron una mayor concentración de NH₄⁺ fueron el 2005 y 2007 con concentraciones de 81.91 a 155.87 µeq/L y 80.79 hasta 178.41 µeq/L, en contraste los años 2009 y 2010 fueron los que presentaron los valores más bajos de concentración de amonio en toda la zona de estudio de 44.21 a 111.72 µeq/L y de 49.41 a 98.10 µeq/L.

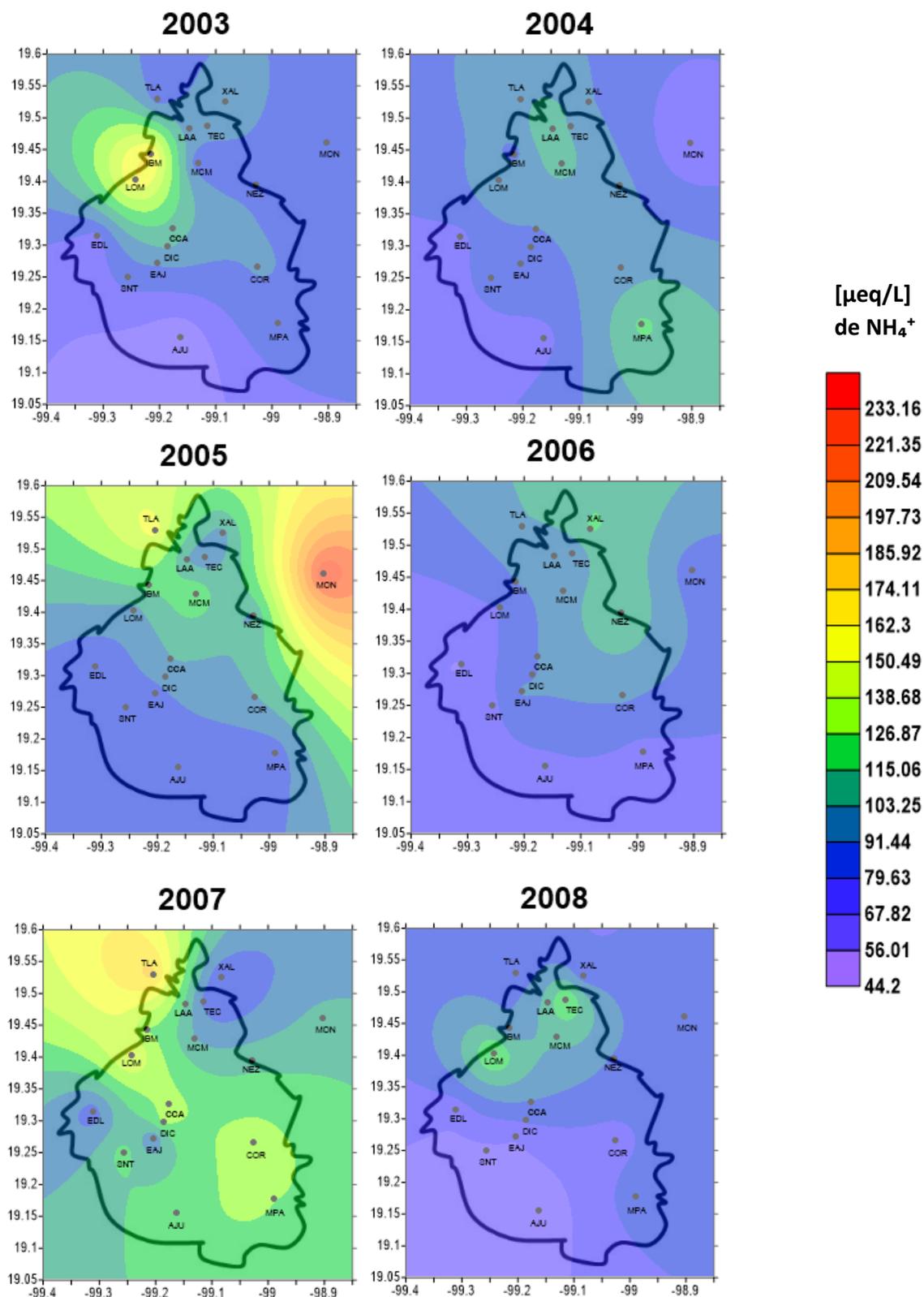


Figura 5.20 (a). Variación espacial del amonio (NH_4^+) en la ZMCM durante los años de estudio.

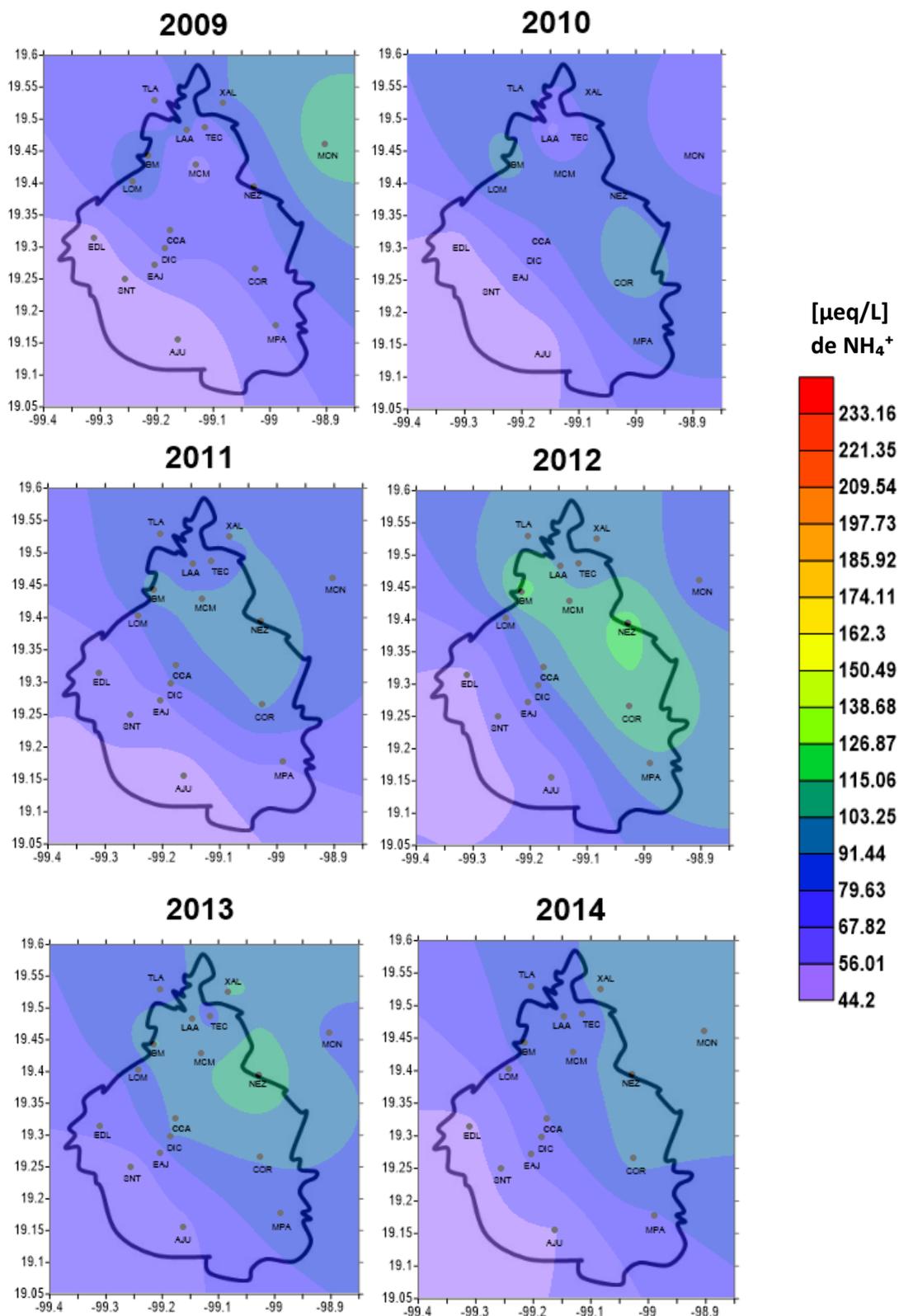


Figura 5.20 (b). Variación espacial del amonio (NH_4^+) en la ZMCM durante los años de estudio.

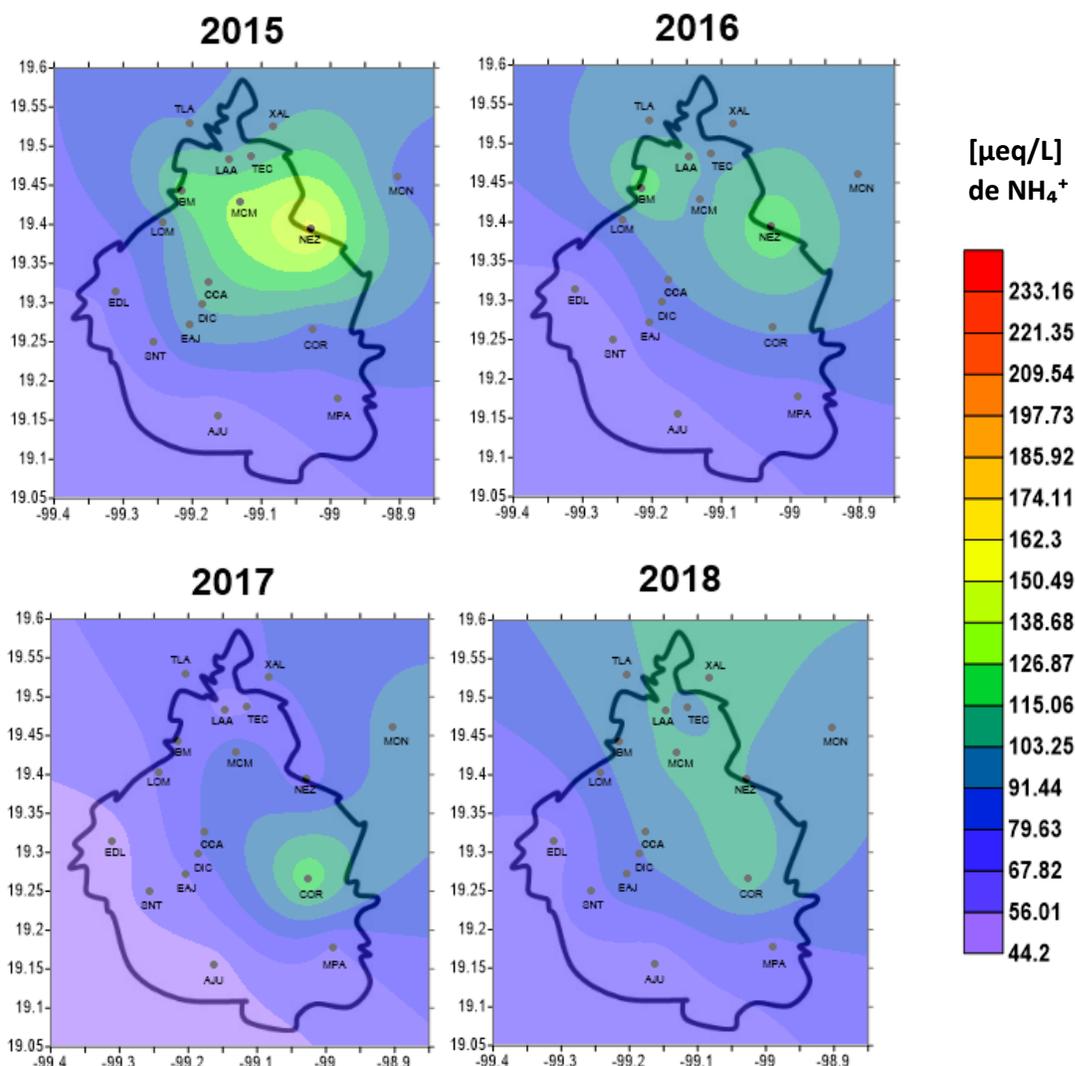


Figura 5.20 (c). Variación espacial del amonio (NH_4^+) en la ZMCM durante los años de estudio.

5.2.3.5. Relación sulfato + nitrato/amonio

La relación $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) / \text{NH}_4^+$ indica cuánto se neutralizó la lluvia. Durante los años de estudio dicha relación se encontró dentro del intervalo de 0.59 a 1.87, predominando los valores de 1.05 a 1.38. El año que presentó los valores más bajos fue el 2004, debido a que en ese año se presentó una alta concentración de NH_4^+ . Por otro lado, el año 2009 fue el que presentó los valores más altos de esta relación ya que hubo una mayor concentración de SO_4^{2-} y NO_3^- en el depósito húmedo.

Los mapas que muestran la variación espacial de la relación $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) / \text{NH}_4^+$ se presentan en la Figura 5.21.

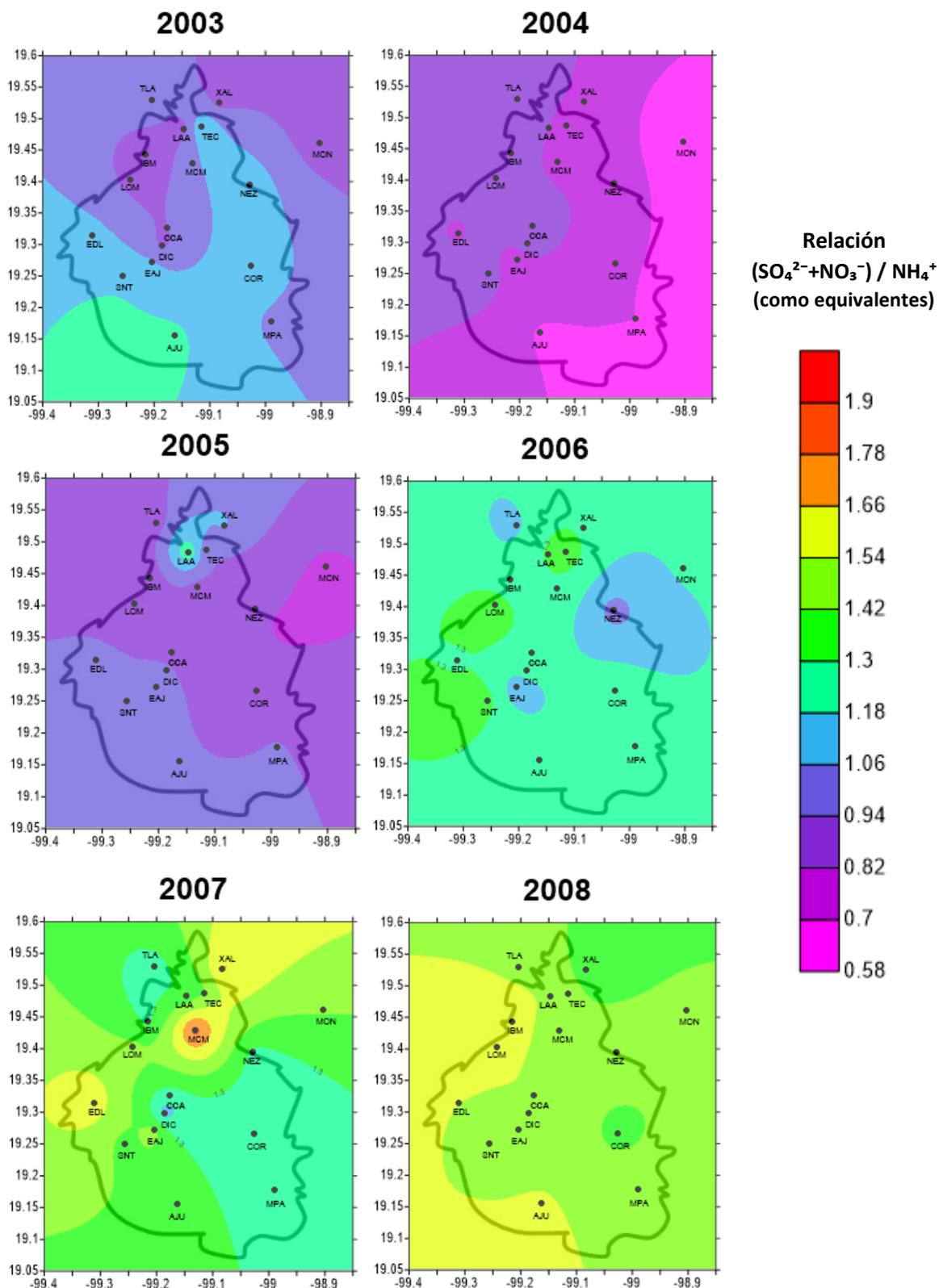


Figura 5.21 (a). Variación espacial de la relación $(SO_4^{2-} + NO_3^-) / NH_4^+$ en la ZMCM durante los años de estudio.

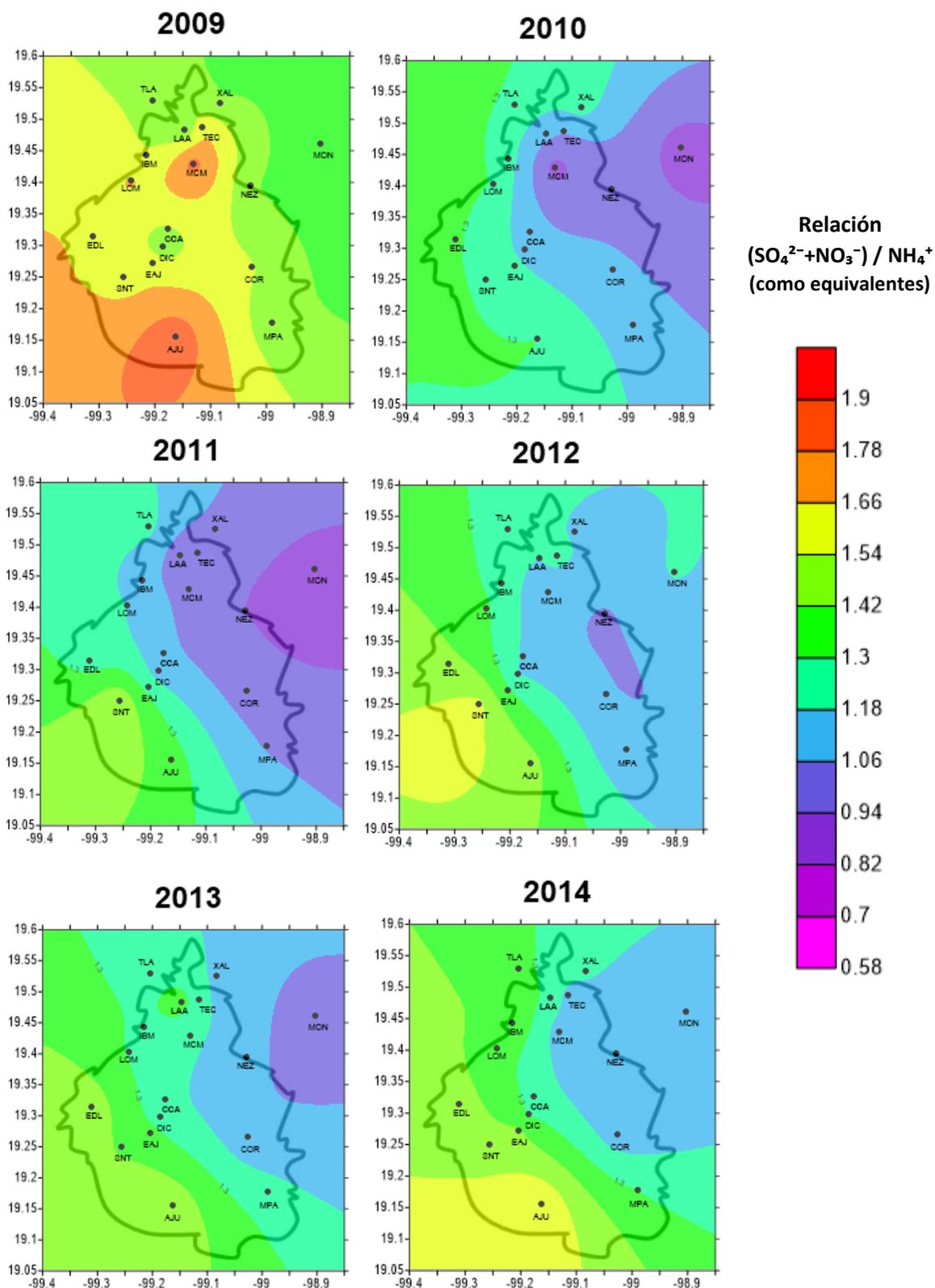


Figura 5.21 (b). Variación espacial de la relación $(SO_4^{2-} + NO_3^-) / NH_4^+$ en la ZMCM durante los años de estudio.

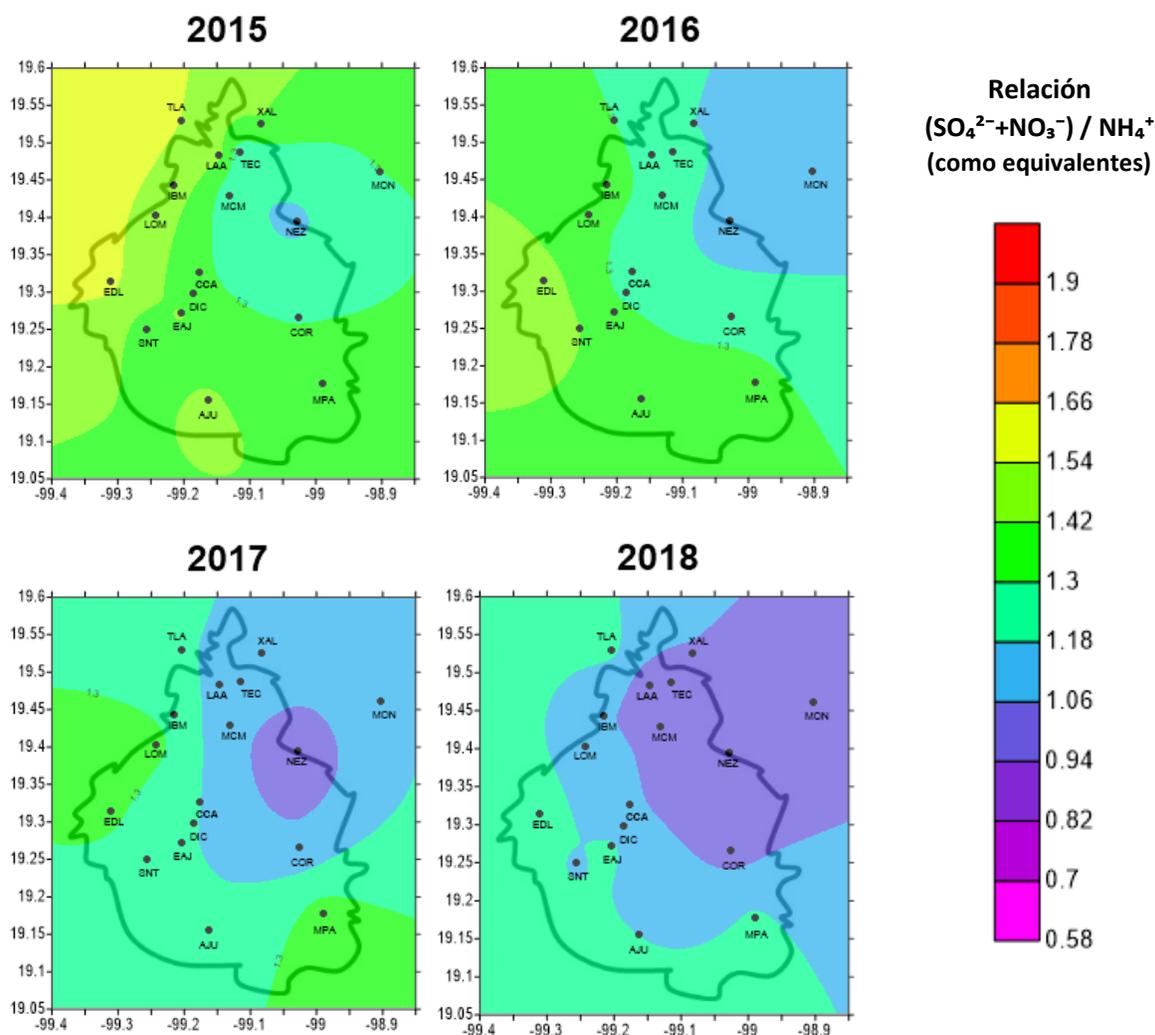


Figura 5.21 (c). Variación espacial de la relación $(SO_4^{2-} + NO_3^-) / NH_4^+$ en la ZMCM durante los años de estudio.

5.2.3.6. Relación amonio/nitrato

Como se mencionó anteriormente, el Nr consta de una parte oxidada (NO_3^-) y una reducida (NH_4^+). La relación de estos iones indica cuál de las partes del Nr es la que predomina en el depósito atmosférico húmedo.

Durante el periodo de estudio la relación NH_4^+ / NO_3^- osciló entre 1.12 a 4.88, predominando los valores de 1.50 a 2.50. Mientras que el valor promedio ponderado de los 16 años fue de 2.05.

El año que presentó los valores más altos fue el 2004, en el cual la concentración de amonio fue tres veces mayor que la de nitrato. Por otro lado, el año que presentó los valores más bajos fue el 2008. Esta variación se observa en la Figura 5.22.

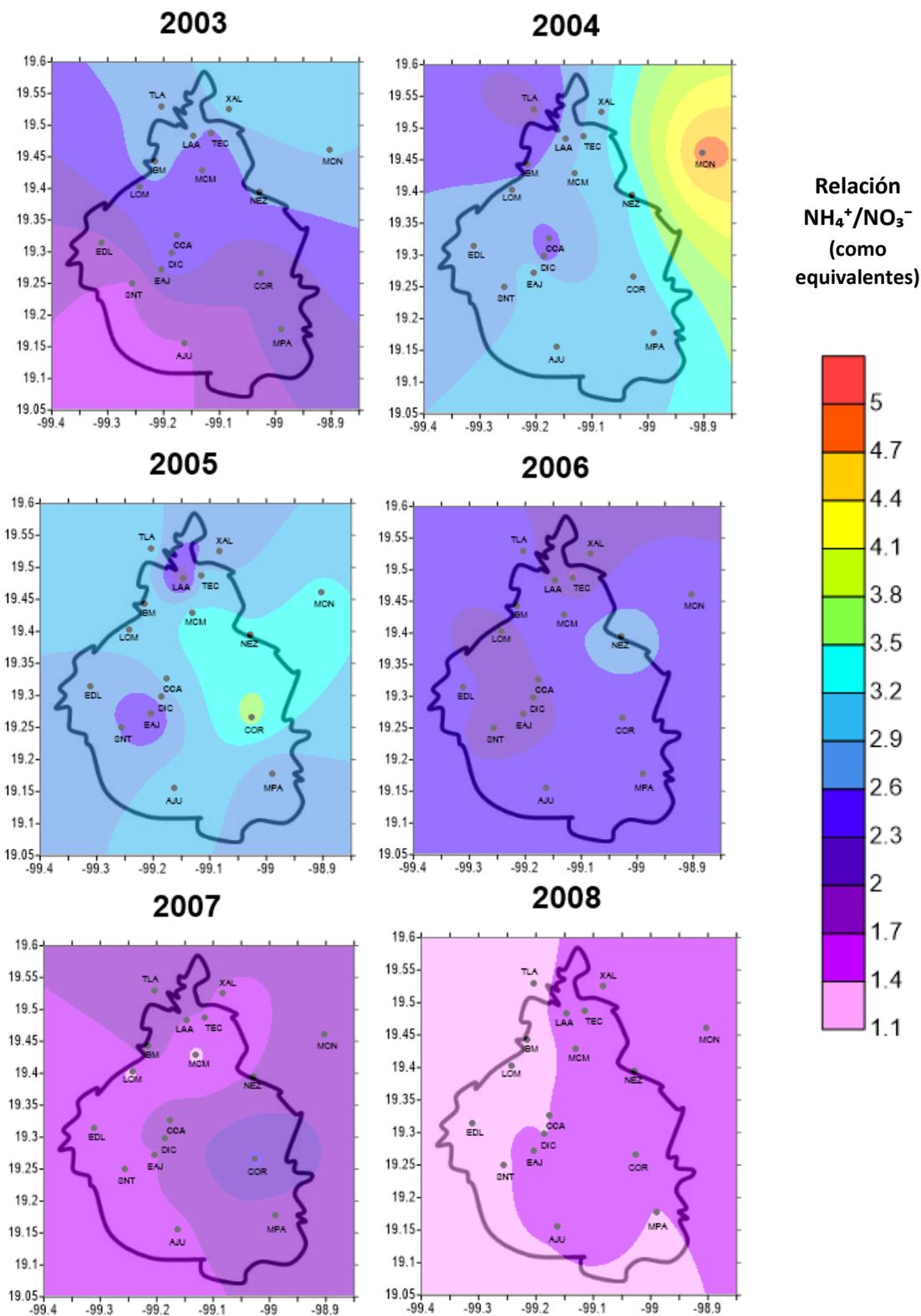


Figura 5.22 (a). Variación espacial de la relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ en la ZMCM durante los años de estudio.

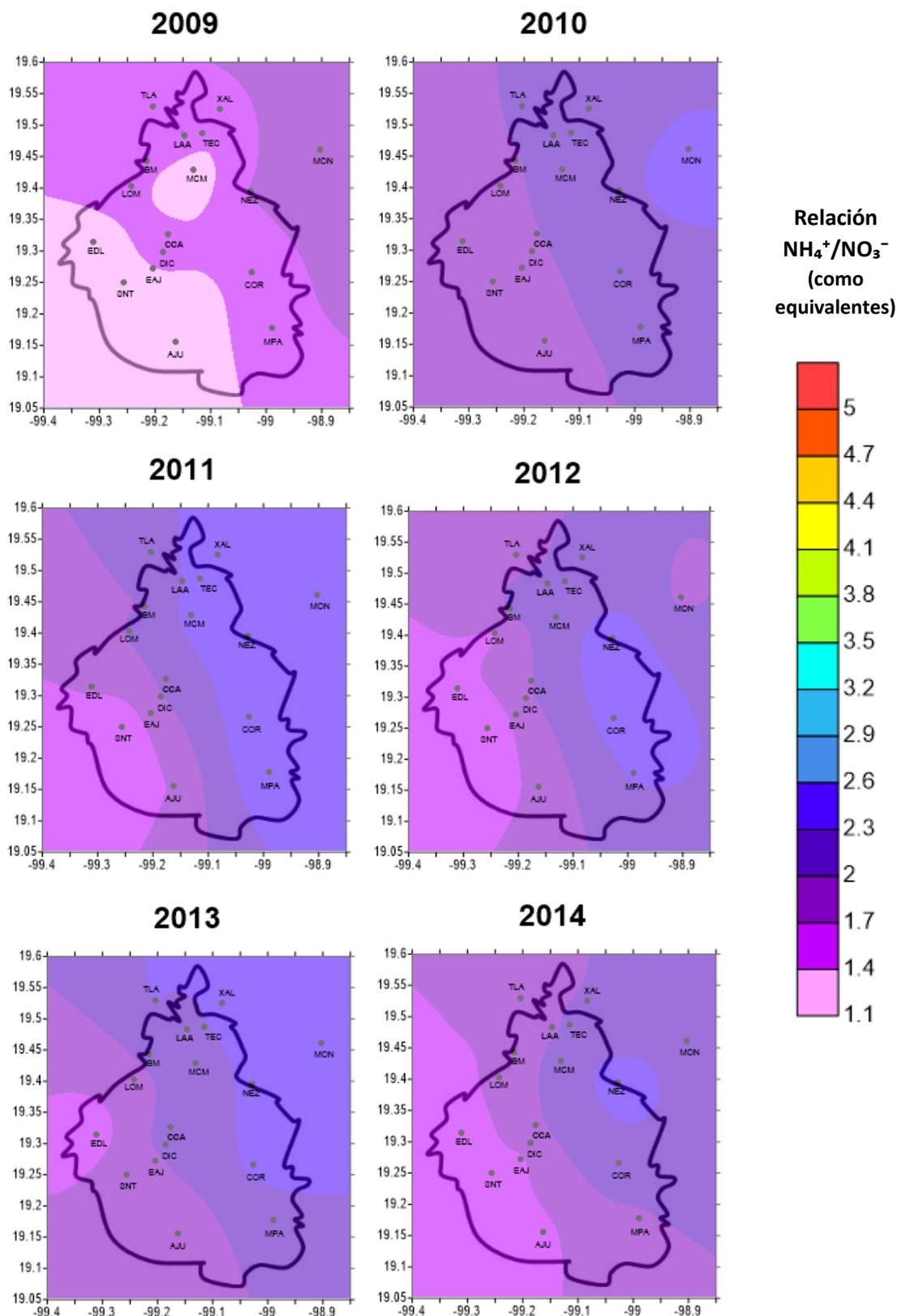


Figura 5.22 (b). Variación espacial de la relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ en la ZMCM durante los años de estudio.

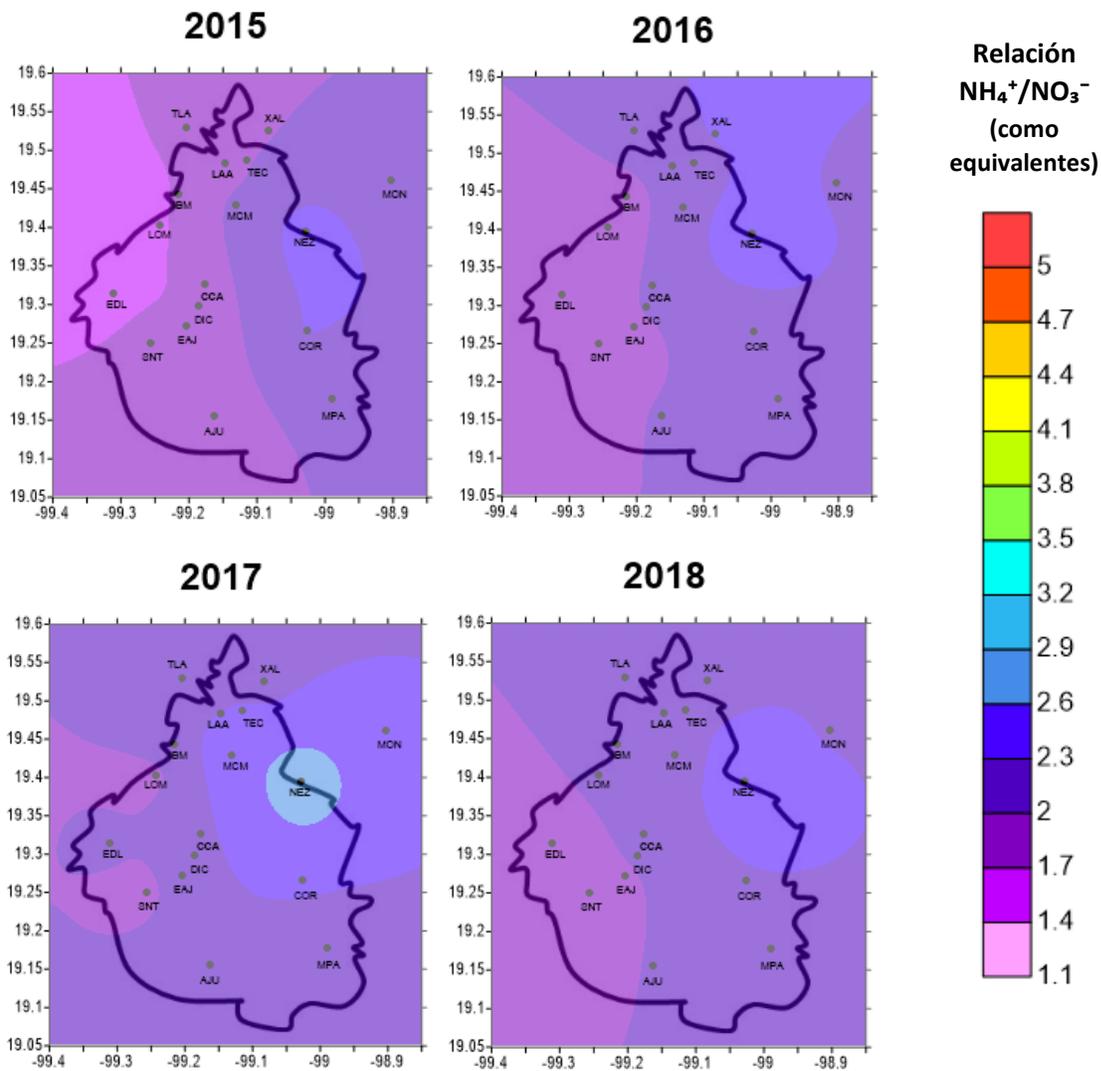


Figura 5.22 (c). Variación espacial de la relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ en la ZMCM durante los años de estudio.

Capítulo 6 . ESTRATEGIAS PROPUESTAS PARA PREVENIR, MINIMIZAR Y CONTROLAR LAS EMISIONES DE LOS PRECURSORES DE LLUVIA ÁCIDA

Debido a que el depósito atmosférico húmedo ácido ocasiona efectos negativos en cuerpos de agua, cultivos y ecosistemas, tales como la reducción de la biodiversidad en los ecosistemas acuáticos, daños en las hojas de los cultivos y el suelo, así como daño a las estructuras o materiales, es importante su control. Esto se logra desde la minimización o mitigación de la emisión de sus precursores gaseosos (dióxido de azufre y óxidos de nitrógeno), por lo cual las estrategias que se proponen deben actuar en la introducción de estos al medio ambiente (NAPAP, 1990).

Aunado a esto, dichos precursores afectan la salud, ocasionando, principalmente, irritación de nariz y garganta, seguidos de broncoconstricción y disnea, especialmente en individuos asmáticos (SEMARNAT, 2012). Por lo tanto, es de suma importancia mantener estrategias para prevenir, minimizar y controlar las emisiones de estos contaminantes. La reducción de sus emisiones se centra en la quema de combustibles fósiles, debido a que esta es su fuente principal de emisión.

Una de las medidas implementadas en la ZMCM a inicios de la década de los 90's fue el cambio de combustible por uno con bajo contenido de azufre (combustóleo a gas natural). En las Figuras 5.1 a 5.3, se observa que esta medida obtuvo buenos resultados, ya que, a partir del año 1993 hubo una reducción drástica de la concentración de SO_2 en la ZMCM. Por lo tanto, se recomienda el uso de combustibles con bajo contenido de azufre, principalmente en el sector industrial y energético en todo el país. Dicho cambio no sólo trae beneficios al ambiente sino también a los procesos, ya que la combustión del combustóleo produce una mayor cantidad de partículas que se presentan en forma de hollín que se depositan en la base de la chimenea, estas partículas contienen una alta cantidad de azufre y al entrar en contacto con agua producen ácido sulfúrico el cual corroe las paredes metálicas. Este problema se resuelve al sustituir el combustible, ya que las cantidades de azufre obtenidas de la combustión del gas natural son menores comparadas con las que se producen con combustóleo (Mateos, 2016)

Otra medida que se propone es la desulfuración, que dependiendo del punto de aplicación en el proceso de combustión de los combustibles fósiles se agrupan en 3 familias:

- De precombustión, que se refieren al tratamiento químico del combustible antes de ser inyectado a la caldera u horno. La más popular es la tecnología de hidrotreatmento (HDT) o hidrodesulfuración (HDS), que consiste en someter al combustible líquido con hidrógeno a cierta presión y temperatura (aproximadamente 150 a 160 psi y 300 a 400°C), en presencia de un catalizador sólido bimetálico basado en un sulfuro de níquel-molibdeno, cobalto-molibdeno o wolframio-molibdeno, de manera que los compuestos orgánicos sulfurados contenidos en el combustible se transforman a sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se elimina del proceso para su posterior purificación y comercialización. La

desventaja de esta tecnología es el límite de eliminación de azufre del combustible y el alto consumo de hidrógeno durante el proceso.

- Durante la combustión, éstas se basan en la inyección de compuestos químicos absorbentes constituidos principalmente por soluciones acuosas alcalinas de caliza en el interior de la flama, por lo tanto, participarán en la combustión. La desventaja de este proceso es la disminución de la temperatura de la flama, ocasionando un incremento de partículas no quemadas en los gases de combustión.
- Postcombustión, conocidas también como tecnologías de desulfuración de gases de combustión. Consiste en hacer reaccionar al gas de combustión con un compuesto acuoso o en polvo que se le rocía en suspensión y lo descompone. Los reactivos más utilizados son el carbonato de calcio, óxido de calcio, carbonato de sodio, hidróxido de calcio, óxido de magnesio o amoníaco. Los productos principales formados en este proceso son dióxido de carbono y agua (Rodríguez & Velasco, 2005).

Es recomendable realizar auditorías periódicas a las industrias para ubicar aquellas que no cuenten con controles de emisiones de estos contaminantes, para así, poder solicitarles que cuiden sus emisiones en caso de que se presente una alta concentración de SO_2 proveniente de fuentes naturales, como el volcán Popocatepetl o incendios forestales.

En cuanto a la minimización de las emisiones de NO_x , algunas de las medidas que se utilizan en la industria cementera, se enfocan en incrementar la eficiencia térmica o minimizar las variables que afectan la formación de este contaminante, como la optimización del proceso de combustión, operación estable en el horno, aire de combustión por etapas, recirculación de los gases de combustión, quemadores de bajo NO_x (Hoyos, et al., 2008). La instalación de los quemadores de bajo NO_x es una alternativa para el control de las emisiones de la caldera, debido a que su operación correcta implica que las temperaturas dentro de la cámara de combustión sean muy altas y por lo tanto las emisiones de NO_x sean elevadas.

Debido a que las fuentes móviles son la principal fuente de NO_x , en 1993, se introdujeron automóviles con convertidor catalítico de tres vías. Su nombre se debe a que en ellos se reducen tres elementos nocivos de manera simultánea que son los NO_x , el monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (HC). Su eficiencia depende de que la mezcla aire/combustible se acerque lo más posible a la relación estequiométrica (1 kg de gasolina por 14.7 kg de aire), por lo que es necesario un dispositivo que controle la composición de la mezcla. A este dispositivo se le llama “sonda lambda” (García, 2016).

En la actualidad es necesario fomentar el uso de combustibles alternativos en el transporte público y autos particulares dentro de las zonas en las que se presenta un mayor tráfico vehicular. Así como promover el uso de bicicleta dentro de la ZMCM. En algunas ciudades del mundo, el ingreso de autos a los centros históricos se prohíben y sólo se puede llegar en transporte eléctrico.

Capítulo 7 . CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1. Conclusiones

El objetivo principal de este trabajo fue evaluar la variación espacial y temporal de compuestos de azufre y nitrógeno en aire (SO_2 y NO_x) y en depósito atmosférico húmedo (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}) en la ZMCM.

En los últimos años dentro de la ZMCM, la concentración de SO_2 se ha encontrado por debajo del valor del límite de la norma que lo regula en México (NOM-022-SSA1-2010 con 25 ppb como promedio anual) y desde el año 2006 su concentración se ha mantenido casi lineal al igual que la relación SO_2/NO_x , la cual tiende al valor de 0.01 desde 2002. El valor de esta relación indica que las medidas implementadas para disminuir las emisiones de SO_2 en la zona han sido más efectivas que las de NO_x .

Para el depósito atmosférico húmedo, se observa que la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ tiene un valor promedio de 16 años de 1.46 y este ha sido mayor a la unidad, generalmente, de 2003 a 2018, por lo que se concluye que el sulfato es el precursor de lluvia ácida que más contribuye a esta.

Debido a que la química del nitrógeno es muy compleja se analizó la forma oxidada de este (NO_x) en aire ambiente, así como la forma oxidada (NO_3^-) y reducida (NH_4^+) del depósito atmosférico húmedo. De los resultados de depósito atmosférico húmedo el NH_4^+ fue el ion más abundante en las muestras analizadas, mientras que el NO_3^- fue el tercero en mayor abundancia. Lo anterior se observó, con mayor claridad, con el valor ponderado del período de estudio de la relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ que fue igual a 2.05.

Las fuentes móviles son las principales fuentes de emisión de la forma oxidada del N, la zona centro y norte son las que presentan una mayor afluencia vehicular y por lo tanto en ellas hay una mayor presencia de estos compuestos.

Para el caso de NH_4^+ las fuentes importantes son la ganadería y la agricultura (fertilizantes), la zona sureste en la cual se desarrollan estas actividades presentó una alta concentración de este ion. Por otro lado, de las concentraciones más altas que se observaron de amonio fueron en la estación Nezahualcóyotl (NEZ) ubicada cerca del tiradero Bordo Poniente, en el cual al descomponerse la materia orgánica emite amoniaco que al reaccionar con la acidez del medio produce amonio.

De los mapas de isolíneas se observó que los años que presentaron una mayor acidez fueron el 2012, 2013 y 2015, en orden ascendente. Durante ellos la dirección del viento en la zona fue predominante de norte a sur, por esta razón, la mayor acidez de depósito atmosférico húmedo se presentó en la zona sur de la ZMCM ya que el viento transporta los componentes ácidos desde el norte.

Los valores de pH ponderado anual para el período de estudio fueron de 4.16 a 7.48, observándose que la mayoría de los valores se encontraban dentro del intervalo de 5.01 a 5.59.

De los resultados obtenidos, se puede concluir que se ha controlado el problema de azufre por SO_2 , pero no por sulfatos en la zona. Esto debido a que la concentración de SO_2 en el aire ha disminuido drásticamente desde 1993, debido a que a inicios de los 90's se realizó el cambio de combustible en la industria a uno con contenido de azufre más bajo (combustóleo a gas natural) en la CDMX y al cierre de la refinería 18 de marzo ubicada en la alcaldía Azcapotzalco. Sin embargo, actualmente hay una alta concentración de SO_4^{2-} en el depósito atmosférico húmedo de la ZMCM. Este compuesto se puede transportar con el viento a largas distancias, sólo como partícula no como gas, por lo tanto, se puede sugerir que fuentes externas a la ZMCM como el corredor industrial de Tula y el volcán Popocatepetl tienen una alta influencia de la presencia de este ion en el depósito atmosférico húmedo analizado en la zona.

Lo anterior podría explicarse comparando las emisiones de SO_2 que se reportan del corredor industrial de Tula (145 kton/año) con las reportadas en la ZMCM (2662 ton/año), las cuales son mucho mayores. También se comparan los años en los que hubo una mayor concentración de SO_4^{2-} con la actividad del volcán Popocatepetl y efectivamente estos concuerdan (2013 y 2015).

Debido a lo anterior y a que la fuente principal de los precursores de lluvia ácida es la quema de combustibles fósiles, las medidas propuestas se centraron en esta fuente.

7.2. Recomendaciones

Se recomienda poner en práctica las medidas de prevención, minimización y control propuestas en este estudio para observar una reducción a mediano o largo plazo de los iones responsables de la acidificación del depósito atmosférico húmedo. Especialmente en lo que se refiere al cambio de combustible en fuentes externas de la ZMCM, ya que esta medida ha tenido buenos resultados en la CDMX desde los años 90's.

Es importante realizar estudios en las fuentes externas de la ZMCM, para así, poder observar a mayor profundidad cómo afectan a esta zona. Cabe resaltar que es recomendable dar un mayor énfasis en las que se encuentran viento arriba de nuestra zona de estudio, esto debido a la dirección predominante del viento.

También es necesario implementar redes de monitoreo atmosférico y de depósito atmosférico en todas las zonas urbanas del país, esto con el fin de conocer la calidad del aire en todo México y tener una red más completa para llegar a resultados que abarquen toda la región. Conociendo lo anterior, será más fácil evaluar los resultados que se tengan

al aplicar las medidas de prevención, minimización y control de los contaminantes en el país.

Para poder utilizar modelos de trayectorias de retroceso es necesario contar con datos de muestreo diario del depósito atmosférico húmedo en las estaciones que conforman la REDDA, ya que con este tipo de muestreo podemos conocer la meteorología de cada evento de una manera más precisa. Con estos modelos se puede ubicar la fuente que emitió el contaminante de nuestro interés y así tomar medidas específicas sobre esa fuente.

Establecer una red de monitoreo de amoníaco (NH_3) para que se pueda profundizar en estudios sobre la forma reducida del nitrógeno reactivo en aire ambiente. La caracterización de este contaminante ayudará en el desarrollo de regulaciones ambientales para disminuir las emisiones de éste, el cual se ha observado es un componente importante del depósito de nitrógeno reactivo.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguilar, S., Bravo, H., Saavedra, M., & Torres, R. (1985). Acid precipitation in the Mexico City Basin. *In Proceedings of the Technical Conference: Urban Climatology and its Applications with Special Regard to the Tropical Areas, November 26–30, 1984* (pp. 3,4). (WMO/TD-No. 7; Abstracts) Mexico City: World Climate Programme/World Meteorological Organization.
- Alarcón, A. (2012). *LLuvia ácida en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México. Evaluación y Trascendencia*. Ciudad de México: Tesis de Maestría, UNAM.
- Avila, D. (2018). *Influencia de las condiciones meteorológicas en el depósito atmosférico húmedo en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México*. México: Tesis de Maestría, UNAM.
- Baez, A., Belmont, R., & Padilla, H. (1997). Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-year study. *Atmospheric Environment*. Vol 31, No. 6, 915-925.
- Battye, W., Aneja, V., & Schlesinger, W. (2017). Is nitrogen the next carbon? *Earth's Future*, 5, 894-904. doi:10.1002/2017EF000592
- Bravo, H., Sosa, R., Alarcón, A., Torres, M., Jaimes, M., Retama, A., . . . Granados, E. (2016, octubre-noviembre). *National Atmospheric Deposition Program*. Retrieved abril 7, 2017, from Annual Meeting and Scientific Symposium: http://nadp.sws.uiuc.edu/conf/2016/pptpdf/113_bravo.pdf
- Burns, D., Aherne, J., Gay, D., & Lehmann, C. (2016). Acid rain and its environmental effects: Recent scientific advances. *Atmospheric Environment*. 146, 1-4.
- Cardona, F. (2012). *Precipitation (Basic Meteorological Phenomena)*. Orange Apple.
- Carn, S., Fioletov, V., McLinden, C., Li, C., & Krotkov, N. (2017). A decade of global volcanic SO₂ emissions measured from space. *Sci. Rep.* 7. doi:10.1038/srep44095
- CENAPRED. (23 de septiembre de 2019). *Centro Nacional de Prevención de Desastres*. Obtenido de <http://www.cenapred.unam.mx/reportesVolcanGobMX/>
- Chow, J., Watson, J., Edgerton, S., Vega, E., & Ortiz, E. (2002). Spatial Differences in Outdoor PM₁₀ Mass and Aerosol Composition in Mexico City. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 423-434. doi:10.1080/10473289.2002.10470791
- CNDH. (1992). *La contaminación atmosférica en México sus causas y efectos en la salud*. México.
- de Foy, B., Krotkov, N., Bei, N., Herndon, S., Huey, L., Martínez, A., . . . Molina, L. (2009). Hit from both sides: tracking industrial and volcanic plumes in Mexico City with surface measurements and OMI SO₂ retrievals during the MILAGRO field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 9599–9617.
- DOF. (2018, septiembre 23). *Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente. Última reforma publicada DOF 05-06-2018*. Retrieved from SEMARNAT: <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PP03/LGEEPA.pdf>
- Doraiswamy, P. (2015). Assessing science on NO_x and SO_x effects. *The magazine for environmental managers*.

- Duan, L., Yu, Q., Zhang, Q., Wang, Z., Pan, Y., Larssen, T., . . . Mulder, J. (2016). Acid deposition in Asia: Emissions, deposition, and ecosystem effects. *Atmospheric Environment*. 146, 55-69.
- Finlayson-Pitts, J., & Pitts, N. (1986). *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. John Wiley & Sons.
- Finlayson-Pitts, B., & Pitts, J. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Theory, Experiments, and Applications*. USA: Academic Press.
- García, A. (2016). *Análisis teórico práctico y comparación en el tiempo para determinar el rendimiento de un convertidor catalítico de tres vías implementado en un vehículo público que utiliza gasolina extra en el D.M.Q.* Ecuador: Tesis de Licenciatura, Ciencias de la Ingeniería e industrias Facultad: Ingeniería Automotriz. Universidad UTE.
- Henry, G., & Heinke, G. (1999). *Ingeniería Ambiental*. México: Prentice Hall.
- Hoyos, A., Jiménez, M., Ortiz, A., & Montes, C. (2008). Tecnologías para la reducción de emisiones de gases contaminantes en plantas cementeras. *Revista Ingeniería e Investigación*, Vol. 28 No. 3, 41-46.
- INE. (2006). *La campaña MILAGRO Megacity Initiative: Local and Global Research Observations*. Zona Metropolitana del Valle de México.
- INEGI. (20 de noviembre de 2017). *Instituto Nacional de Estadística y Geografía*. Obtenido de <http://cuentame.inegi.org.mx/poblacion/habitantes.aspx?tema=P>
- INEGI. (2018). *Marco Geoestadístico Municipal versión 2018*. Obtenido de http://cuentame.inegi.org.mx/mapas/pdf/entidades/div_municipal/cdmx_alcadias_byn.pdf
- Instituto de Geofísica UNAM. (2017). *Estudios geológicos y actualización del mapa de peligros del volcán Popocatepetl. Memoria técnica del mapa de peligros del volcán*. México.
- Jacobson, M. (2012). *Air pollution and global warming history, science, and solutions*. USA: Cambridge University Press.
- Lehmann, C., Kerschner, B., & Gay, D. (July 2015). Impact of Sulfur Dioxide (SO₂) and Nitrogen Oxide (NO_x) Emissions Reductions on Acid Deposition in the United States. *The magazine for environmental managers*.
- Likens, G., & Bormann, F. (1974). Acid rain: a serious regional environmental problem. *Science* 184, 1176-1179.
- Livingston, R. (2016). Acid rain attack on outdoor sculpture in perspective. *Atmospheric Environment*. 146, 332-345.
- Mateos, E. (2016). *Emisiones a la atmósfera por consumo de combustóleo y por cambio a gas natural en una central termoeléctrica de interés*. México: Tesis de Licenciatura, UNAM.
- Meyer, V. (2013). *Practical High-Performance Liquid Chromatography*. John Wiley & Sons.

- Molina, L., Madronich, S., Gaffney, J., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., . . . Zavala, M. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmos. Chem. Phys.*, *10*, 8697–8760.
- Moreno, E. (2017). *Evaluación del Impacto potencial en la calidad del aire por SO₂ en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), por la contribución de una fuente estacionaria*. México: Tesis de Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.
- NADP. (2014). *Quality assurance plan version 7*. Illinois, EU: Central Analytical Laboratory.
- NADP. (2016). *Nitrogen from the atmosphere*. EU.
- NADP. (31 de agosto de 2018). *National Atmospheric Deposition Program*. Obtenido de <http://nadp.slh.wisc.edu/educ/acidrain.aspx>
- NADP. (2019). *Critical Loads. Evaluating the Effects of Airborne Pollutants on Terrestrial and Aquatic Ecosystems*. EEUU: NADP. Obtenido de <http://nadp.slh.wisc.edu/lib/brochures/criticalloads.pdf>
- NAPAP. (1990). *Acidic deposition: State of Science and Technology Volume IV: Control Technologies, Future emissions, and effects valuation*. US.
- Oden, S. (1976). The acidity problem an outline of concepts. *Water Air Soil Pollut.* *6*, 137-166.
- Páramo, V., Guerrero, M., Morales, M., Morales, R., & Contreras, D. (1987). Acidez de las precipitaciones en el Distrito Federal. *Ciencia y Desarrollo CONACYT No. 72*, 59-66.
- Pösch, U. (2005). *Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. Angewandte Chemie*.
- Reche, C., Viana, M., Pandolfi, M., Alastuey, A., Moreno, T., Amato, F., . . . Querol, X. (2012). Urban NH₃ levels and sources in a Mediterranean environment. *Atmospheric Environment* *57*, 153-164.
- Reis, S., Pinder, R., Zhang, M., Lijie, M., & Sutton, M. (2009). Reactive nitrogen in atmospheric emission inventories. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *9*, 7657–7677.
- Riojas, H., Soares, A., Texcalac, J., & Moreno, G. (2016). Air pollution management and control in Latin America and the Caribbean: implications for climate change. *Rev Panam Salud Publica*; *40* (3), 150-159.
- Rivera, C., Sosa, G., Wöhrnschimmel, H., de Foy, B., Johansson, M., & Galle, B. (2009). Tula industrial complex (Mexico) emissions of SO₂ and NO₂ during the MCMA 2006 field campaign using a mobile mini-DOAS system. *Atmos. Chem. Phys.*, *9*, 6351–6361.
- Rodríguez, N., & Velasco, C. (2005). Tecnologías de Desulfuración de Gases. *Revista Metalúrgica UTO*, *26*, 29-41.
- SEDEMA. (1994). *Programa de Precipitaciones ácidas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México*. México.

- SEDEMA. (1999). *Programa de Precipitación ácida de la ZMCM*. Ciudad de México.
- SEDEMA. (2000). *Inventario de Emisiones a la Atmósfera*. Zona Metropolitana del Valle de México.
- SEDEMA. (2016). *Informe de Calidad del Aire en la Ciudad de México 2015*. CDMX: Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico.
- SEDEMA. (2018a). *Inventario de emisiones de la Ciudad de México 2016*. Ciudad de México: Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire. Retrieved from <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/inventario-emisiones-2016/mobile/#p=2>
- SEDEMA. (2018b). *Calidad del aire en la Ciudad de México, informe 2017*. Ciudad de México: Dirección General de Gestión de la Calidad del Aire, Dirección de Monitoreo Atmosférico.
- SEDEMA. (23 de septiembre de 2019). *Avance general PROAIRE 2011-2020*. Obtenido de <http://proaire.cdmx.gob.mx/PROAIRE/pub/>
- SEMARNAP. (1996). *Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 1995-2000*. México.
- SEMARNAT. (1988). *Reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente en Materia de Prevención y Control de la Contaminación de la Atmósfera*. México.
- SEMARNAT. (2003). *Programa para mejorar la Calidad del Aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2002-2010*. México.
- SEMARNAT. (2012). *Programa para mejorar la calidad del aire de la Zona Metropolitana del Valle de México 2011-2020*. CDMX.
- Seoáñez, M. (2002). *Tratado de la contaminación atmosférica. Problemas, tratamiento y gestión*. Madrid; México: Mundi-Prensa.
- SIMAT. (20 de noviembre de 2017). *Calidad del aire*. Obtenido de <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php>
- Sosa, R. E., Bravo, H. A., Alarcón, A. J., Torres, M. B., Sánchez, P. A., Jaimes, M. P., . . . Gay, D. (2017). Sulfate and nitrate in wet atmospheric deposition on the coast of the Gulf of Mexico from 2003 to 2015. *110th Annual Conference and Exhibition of the Air and Waste Management Association , AWMA*.
- Sosa, R. E., Alarcón, A. J., Torres, M. B., Sánchez, P. A., Granados, E. H., Jaimes, M. P., . . . Lehmann, C. (2018). Nitrogen and sulfur compounds in ambient air and in wet atmospheric deposition at Mexico City Metropolitan Zone. *111th Annual Conference & Exhibition of the Air & Waste Management Association*.
- Sosa, R. E., Alarcón, A. J., Torres, M. B., Jaimes, M. P., Retama, A. H., Sánchez, P. A., . . . Bravo, H. A. (2019). Spatial and temporal variation of acid rain in the Mexico City Metropolitan Zone. *ATMOSFERA No. 1. Vol. 32*, 55-69. doi:10.20937/ATM.2019.32.01.05

- SSA. (1993). *NOM-023-SSA1-1993, Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente con respecto al bióxido de nitrógeno (NO₂)*. México.
- SSA. (2010). *NOM-022-SSA1-2010. Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre (SO₂). Valor normado para la concentración del de dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población*. México, CDMX.
- SSA. (2019). *NOM-022-SSA1-2019, Criterio para evaluar la calidad del aire ambiente, con respecto al dióxido de azufre SO₂. Valores normados para la concentración del dióxido de azufre (SO₂) en el aire ambiente, como medida de protección a la salud de la población*. México, CDMX.
- US EPA. (1997). *Method 300.1. Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography*. Cincinnati, Ohio.
- US EPA. (2003). *Anexo AB. Glossary of Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2001*. US. Obtenido de https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/us_ghg_inv_annexes_1990-2001.pdf
- US EPA. (30 de octubre de 2017). *United States Environmental Protection Agency*. Obtenido de <https://www.epa.gov>
- Walker, J., & Beachley, G. (2019). Evolution of Monitoring and Modeling of Reactive Nitrogen Deposition in the United States. *EM The Magazine for Environmental Managers* .
- Walker, J., Beachley, G., Amos, H., Baron, J., Bash, J., Baumgardner, R., . . . Zhang, L. (2019). Toward the improvement of total nitrogen deposition budgets in the United States. *Science of The Total Environment*. Volume 691, 15, 1328-1352.
- WHO. (2005). *Guías de Calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, ozono, dióxido de nitrógeno y dióxido de azufre. Resumen de la evaluación de los riesgos*. Ginebra, Suiza .
- Williston, P., Aherne, J., Watmough, S., Marmorek, D., Hall, A., de la Cueva Bueno, P., . . . Laurence, J. (2016). Critical levels and loads and the regulation of industrial emissions in northwest British Columbia, Canada. *Atmospheric Environment*.146, 311-323.
- WMO. (2004). *Manual for the Gaw Precipitation Chemistry Programme*. WMO No. 160.

Anexos

Anexo 1. Validación de datos de depósito húmedo

A continuación, se muestra la Tabla A1.1 que contiene los valores de conductividad equivalente de los iones presentes en el depósito atmosférico húmedo. Dichos datos se utilizan para realizar la validación de los datos obtenidos mediante la conductividad teórica (Capítulo 4.5).

Tabla A1. 1. Conductividad equivalente de los iones

Cationes	Conductividad eq (S $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	Aniones	Conductividad eq (S $\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)
Na ⁺	50.11	Cl ⁻	76.34
NH ₄ ⁺	73.50	NO ₃ ⁻	71.40
K ⁺	73.52	SO ₄ ²⁻	160.00
Mg ²⁺	106.10	HCO ₃ ⁻	44.50
Ca ²⁺	119.00	-	-

Anexo 2. Variación temporal de SO₂, NOx y la relación SO₂/NOx en las estaciones de la RAMA.

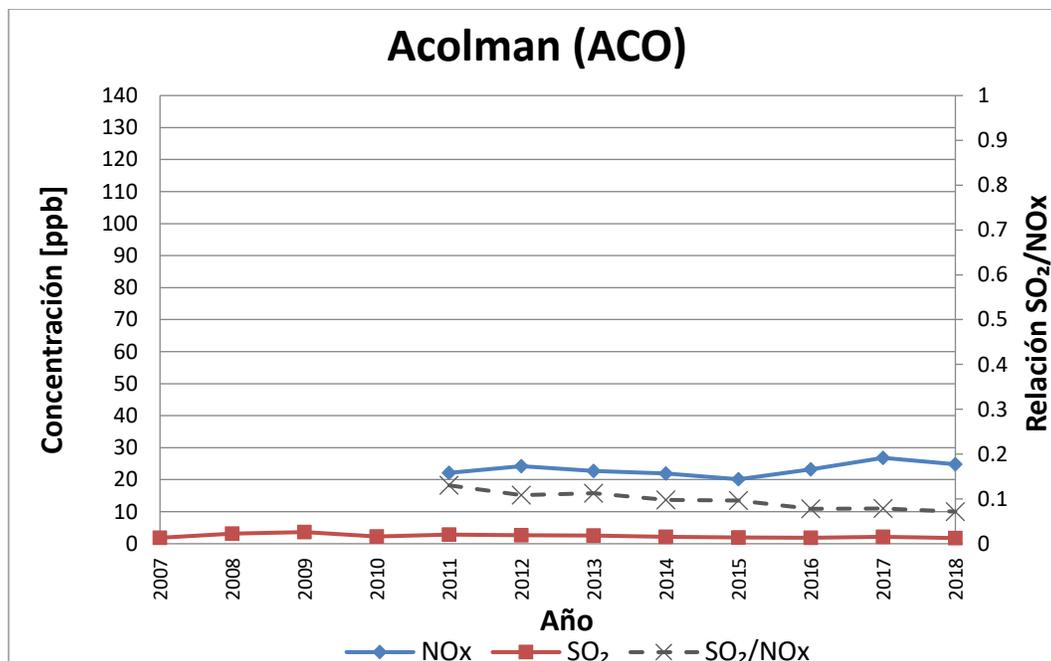


Figura A2. 1. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Acolman (ACO)

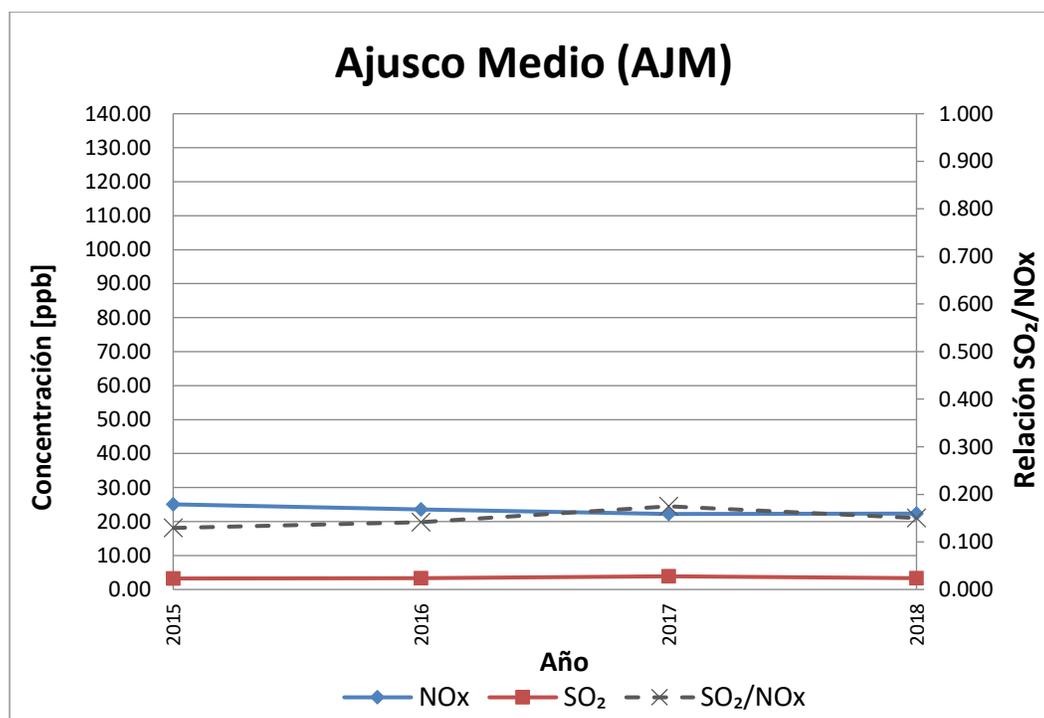


Figura A2. 2. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Ajusco Medio (AJM)

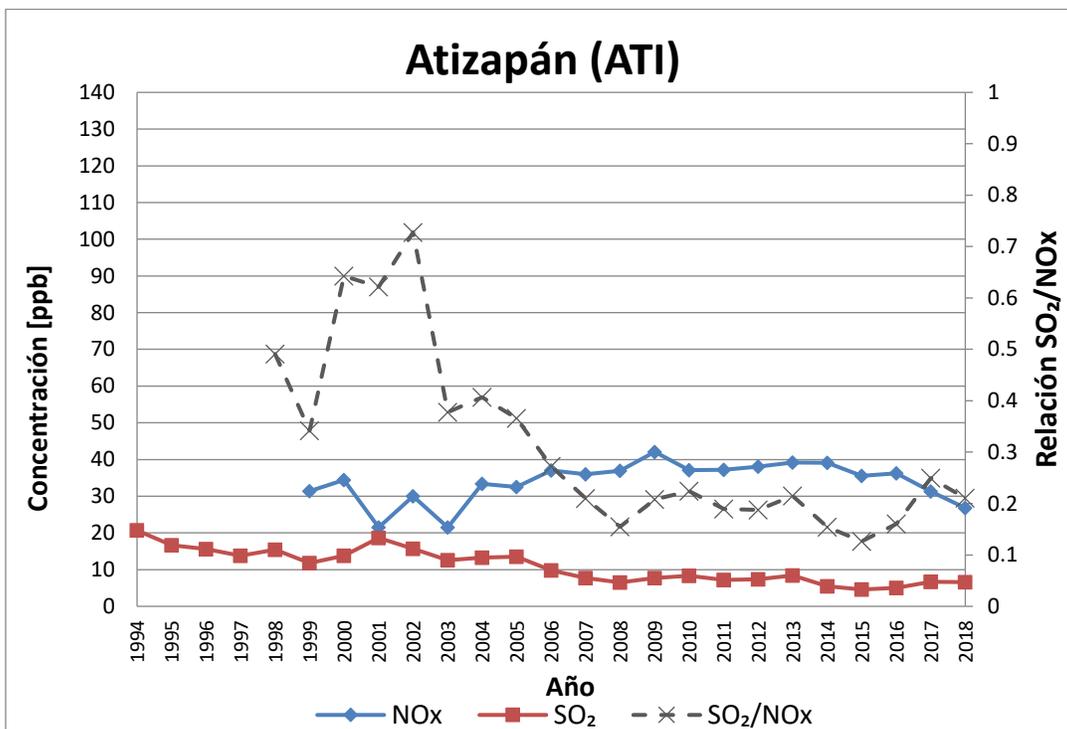


Figura A2. 3. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Atizapán (ATI)

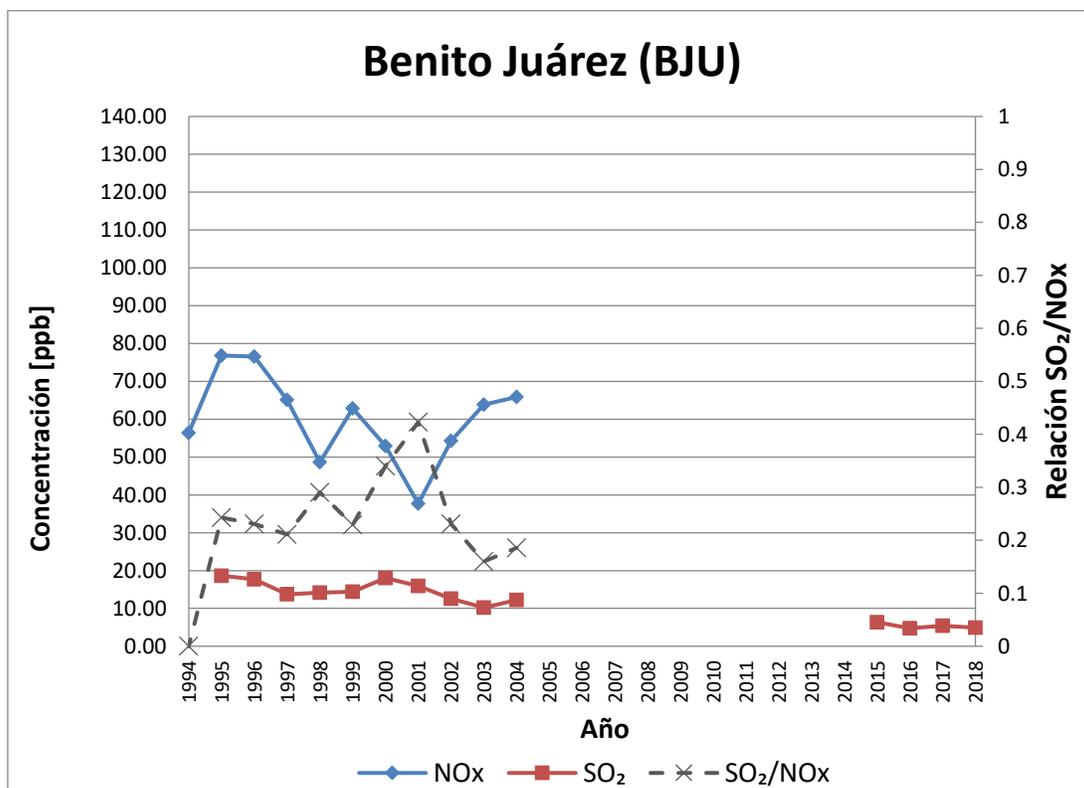


Figura A2. 4. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Benito Juárez (BJU)

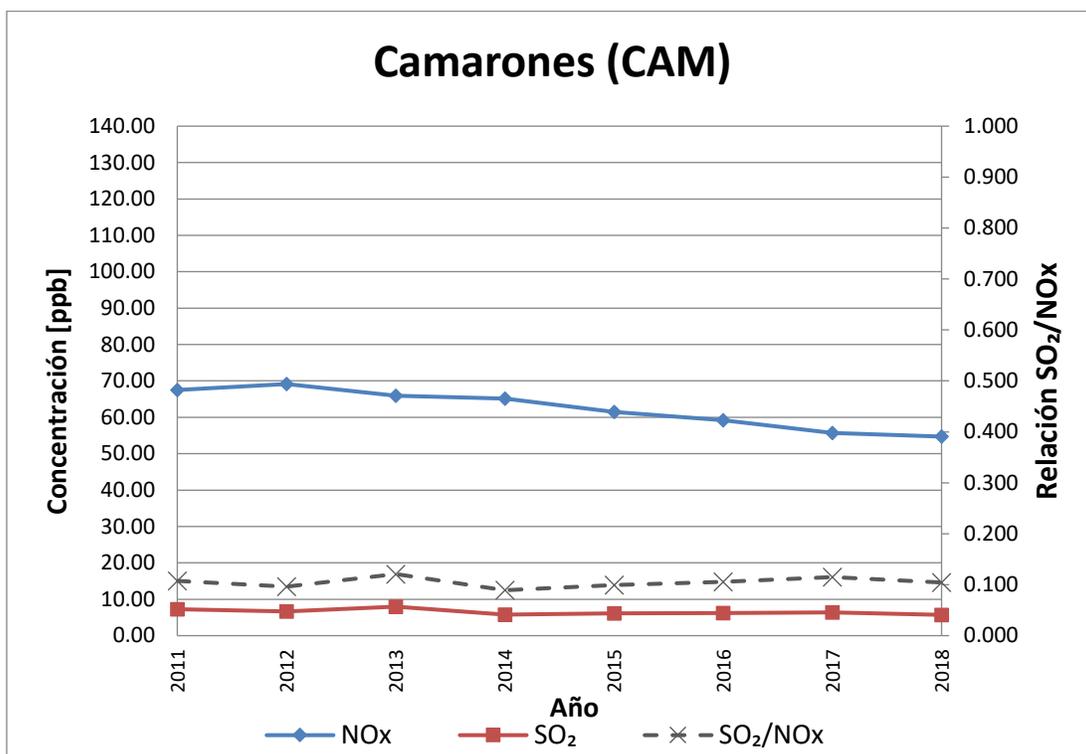


Figura A2. 5. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Camarones (CAM)

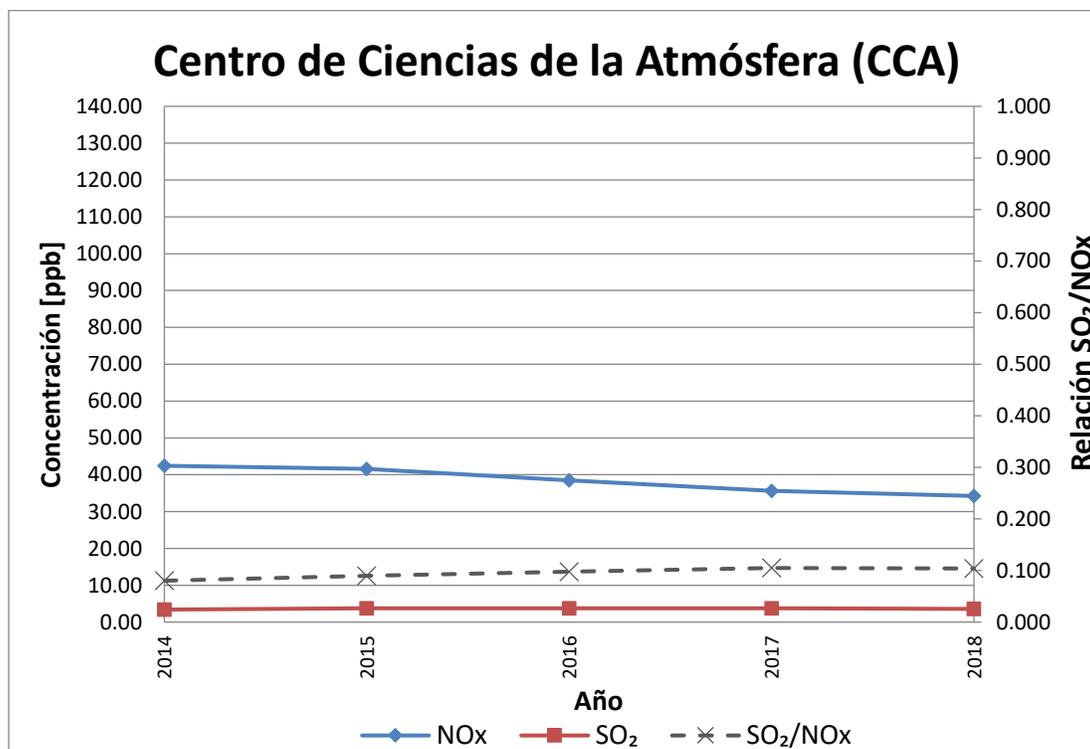


Figura A2. 6. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA)

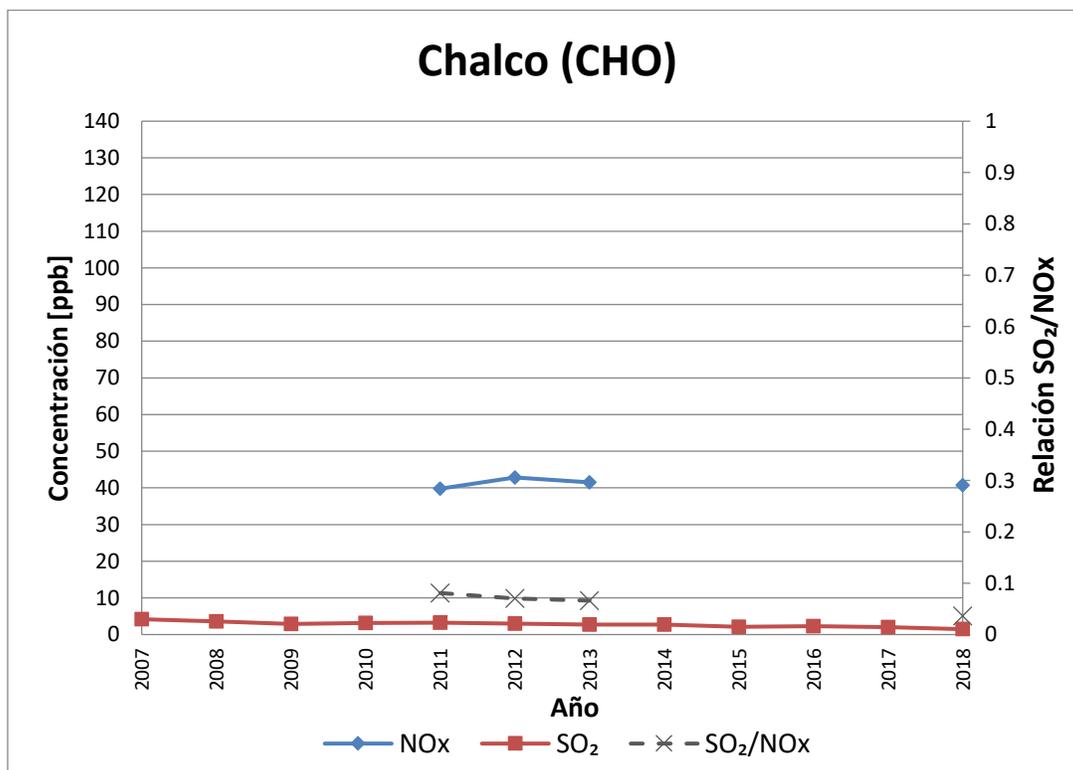


Figura A2. 7. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Chalco (CHO)

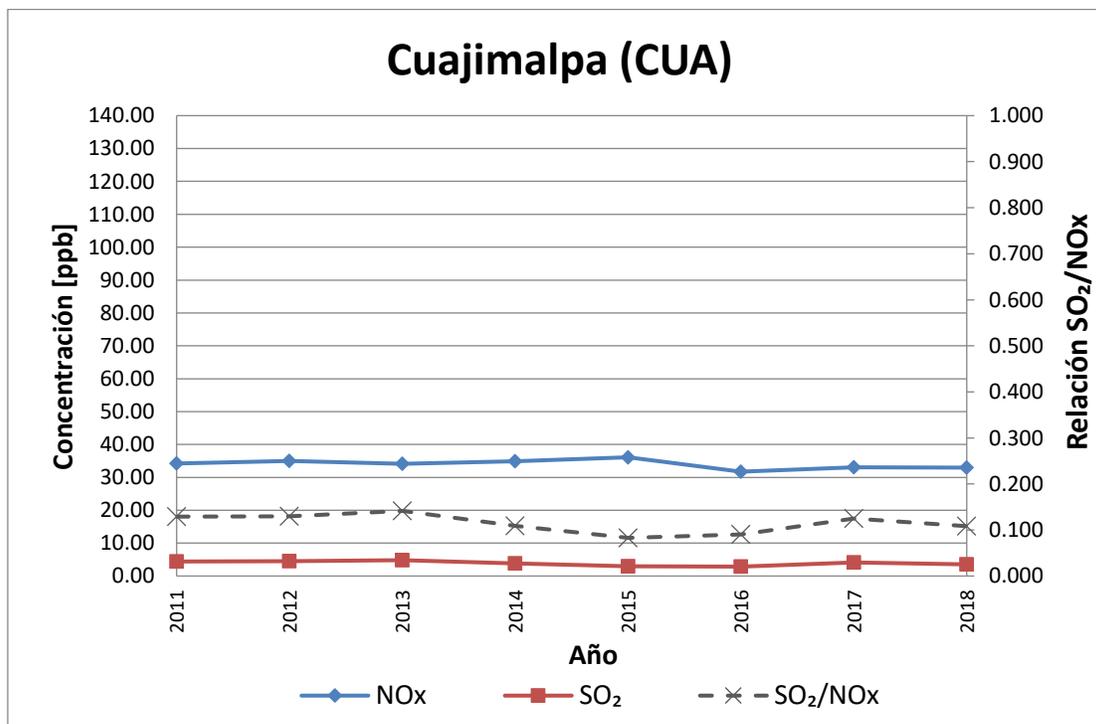


Figura A2. 8. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Cuajimalpa (CUA)

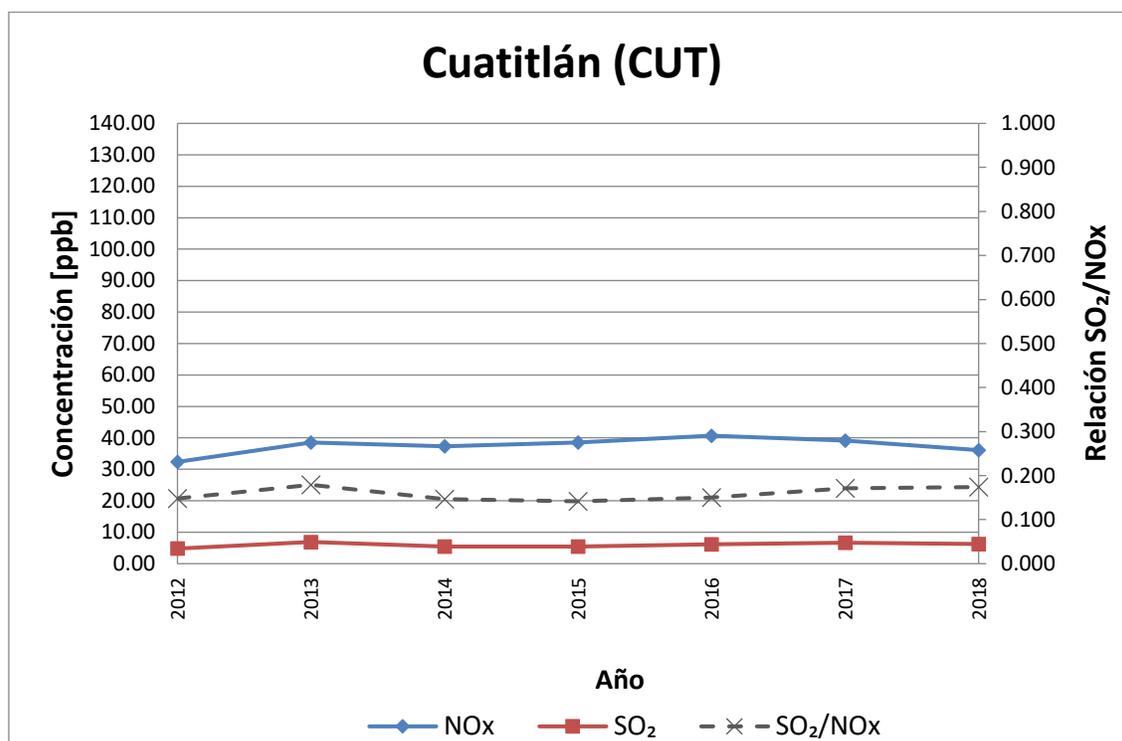


Figura A2. 9. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Cuatitlán (CUT)

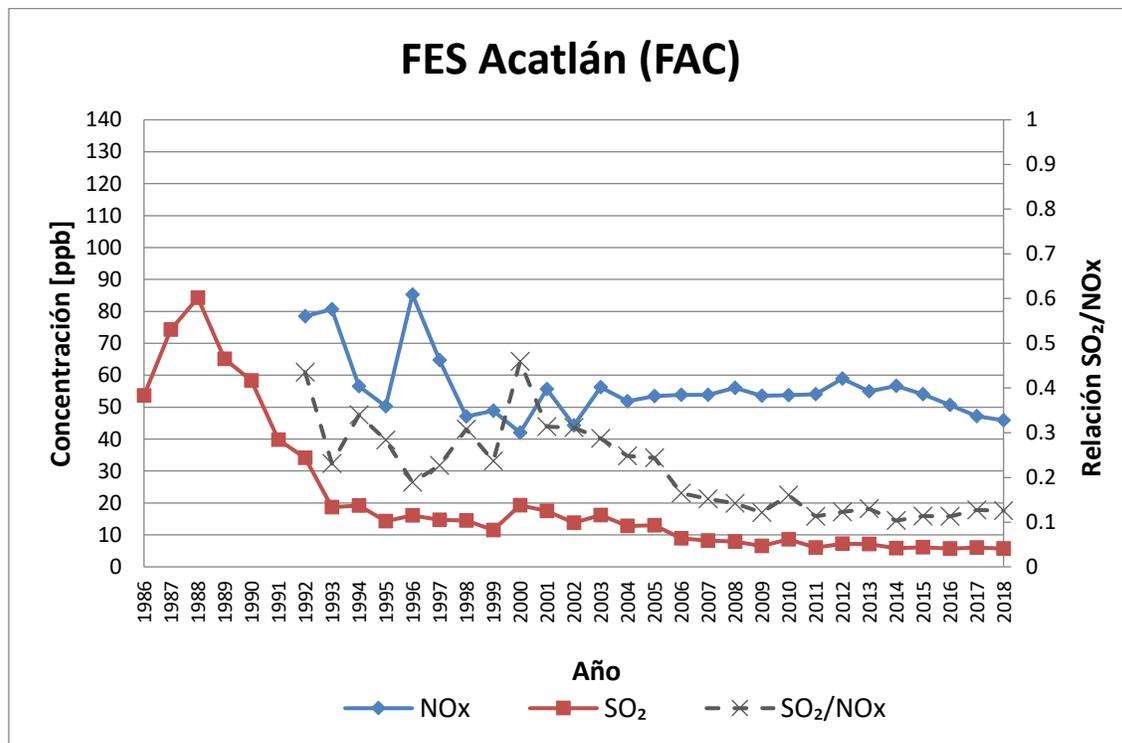


Figura A2. 10. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación FES Acatlán (FAC)

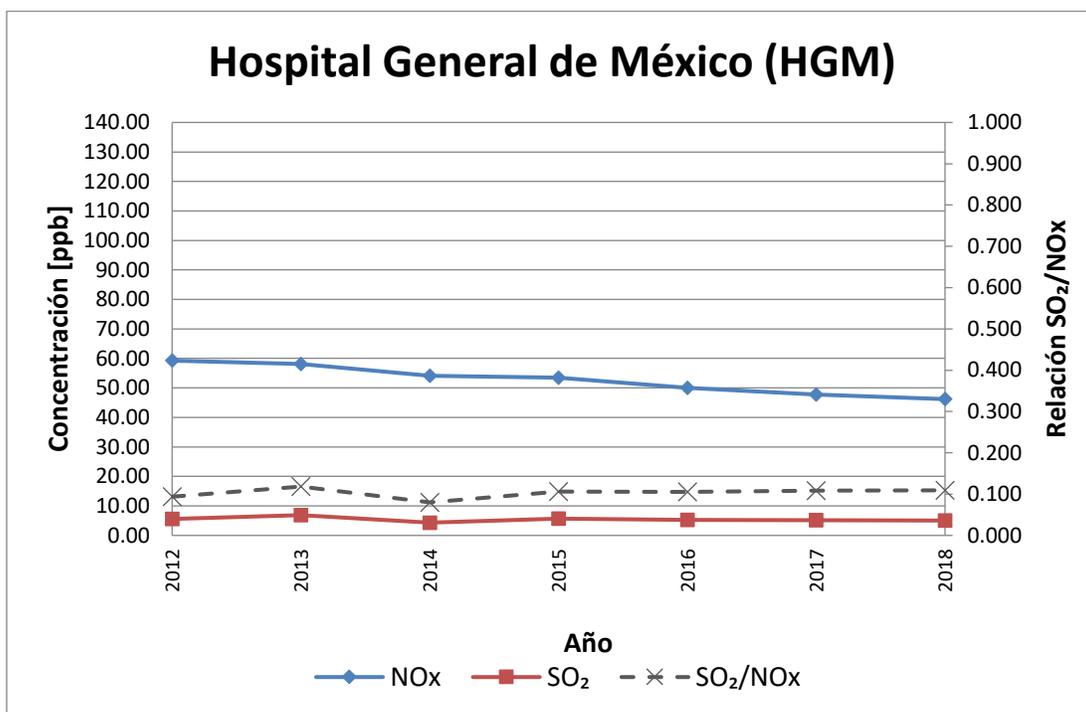


Figura A2. 11. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Hospital General de México (HGM)

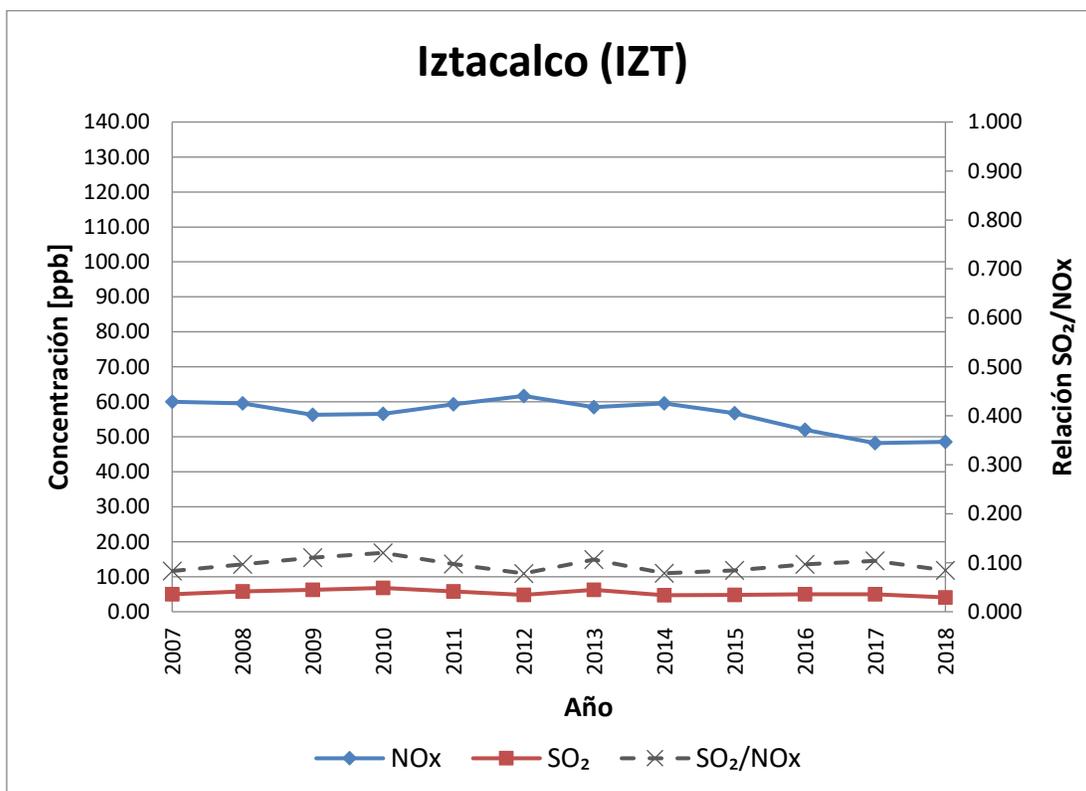


Figura A2. 12. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Iztacalco (IZT)

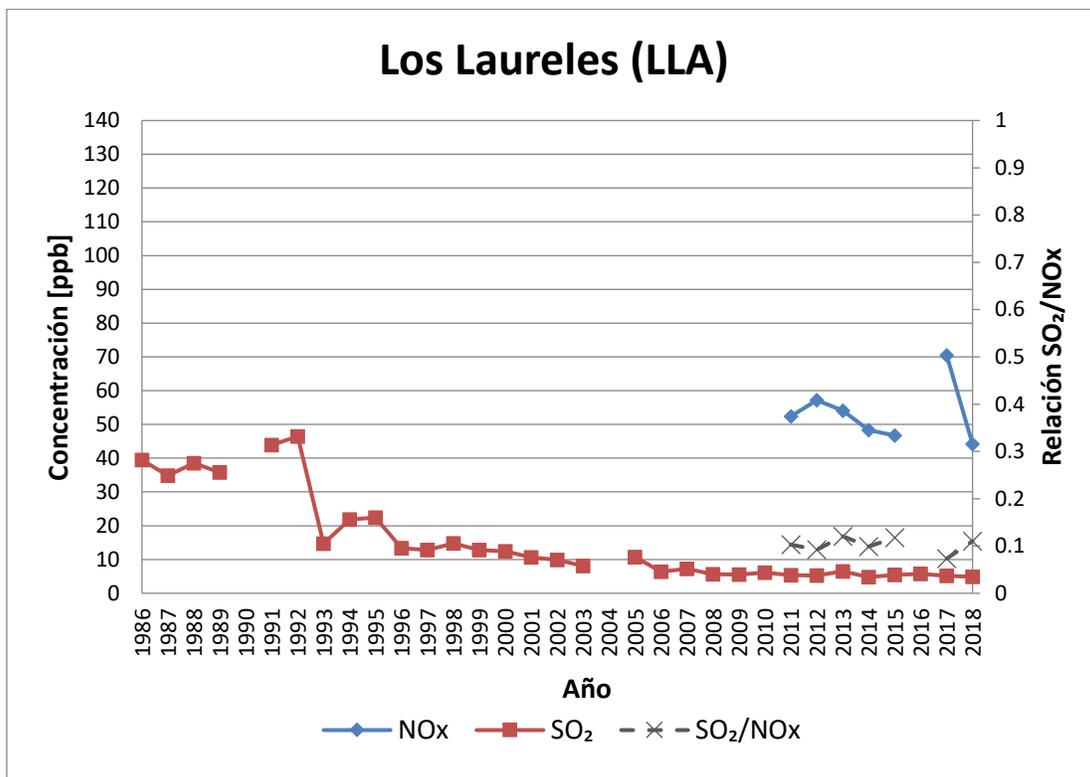


Figura A2. 13. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Los Laureles (LLA)

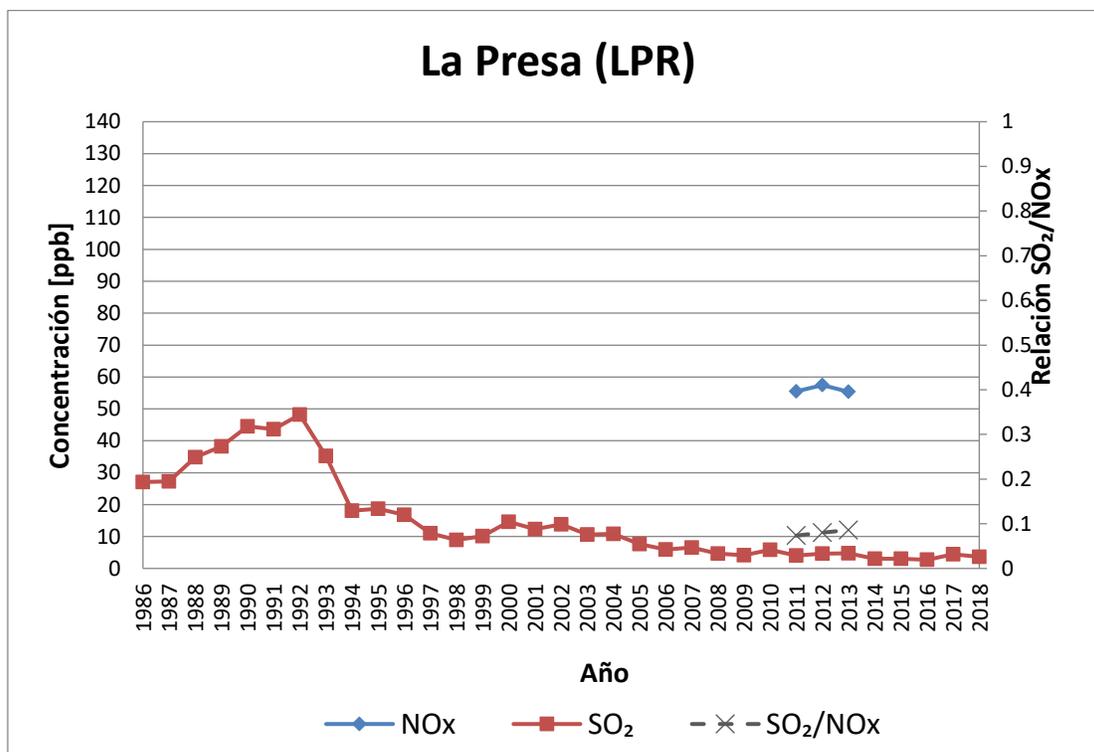


Figura A2. 14. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación La Presa (LPR)

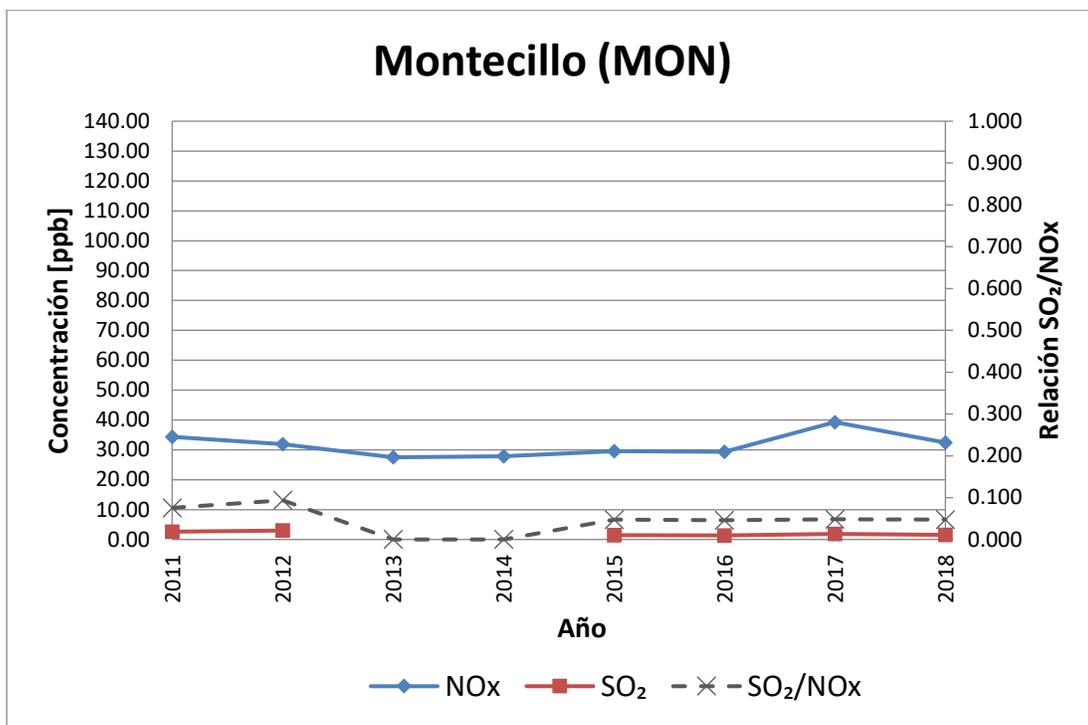


Figura A2. 15. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Montecillo (MON)

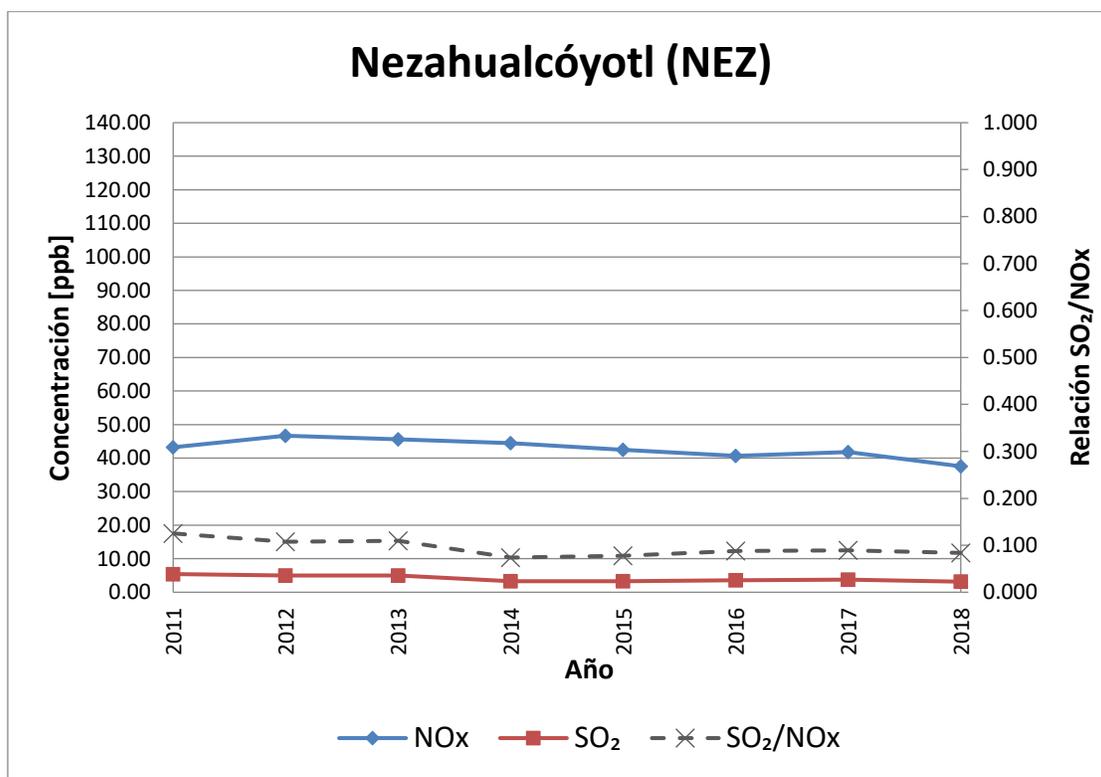


Figura A2. 16. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Nezahualcóyotl (NEZ)

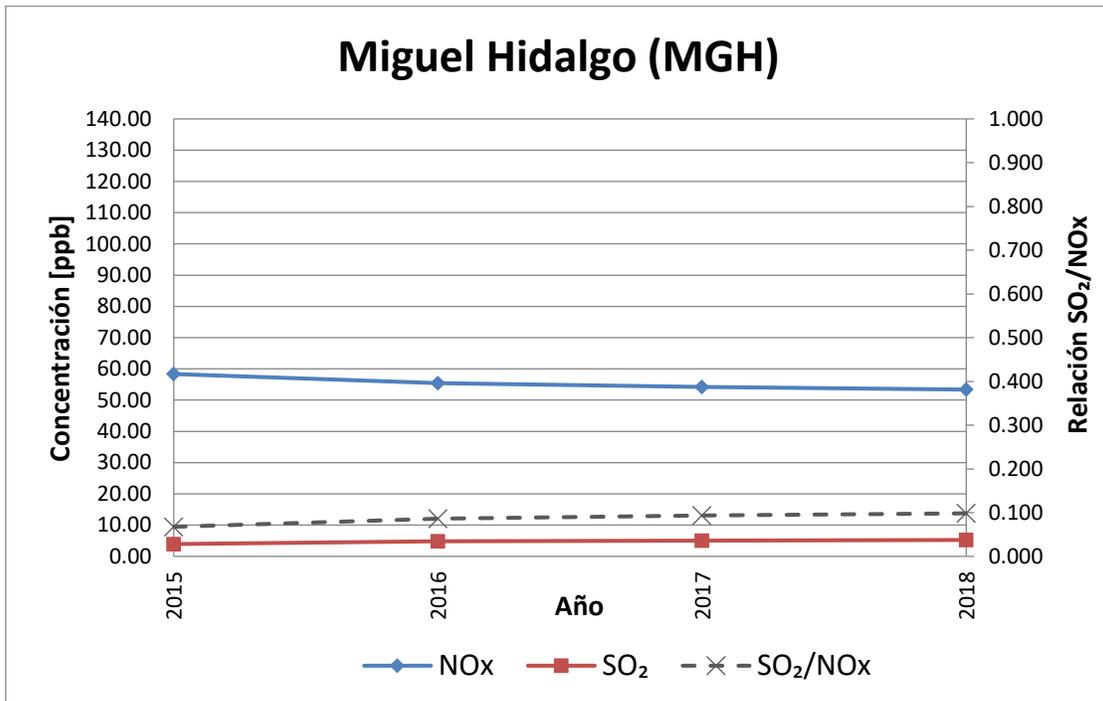


Figura A2. 17. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Miguel Hidalgo (MGH)

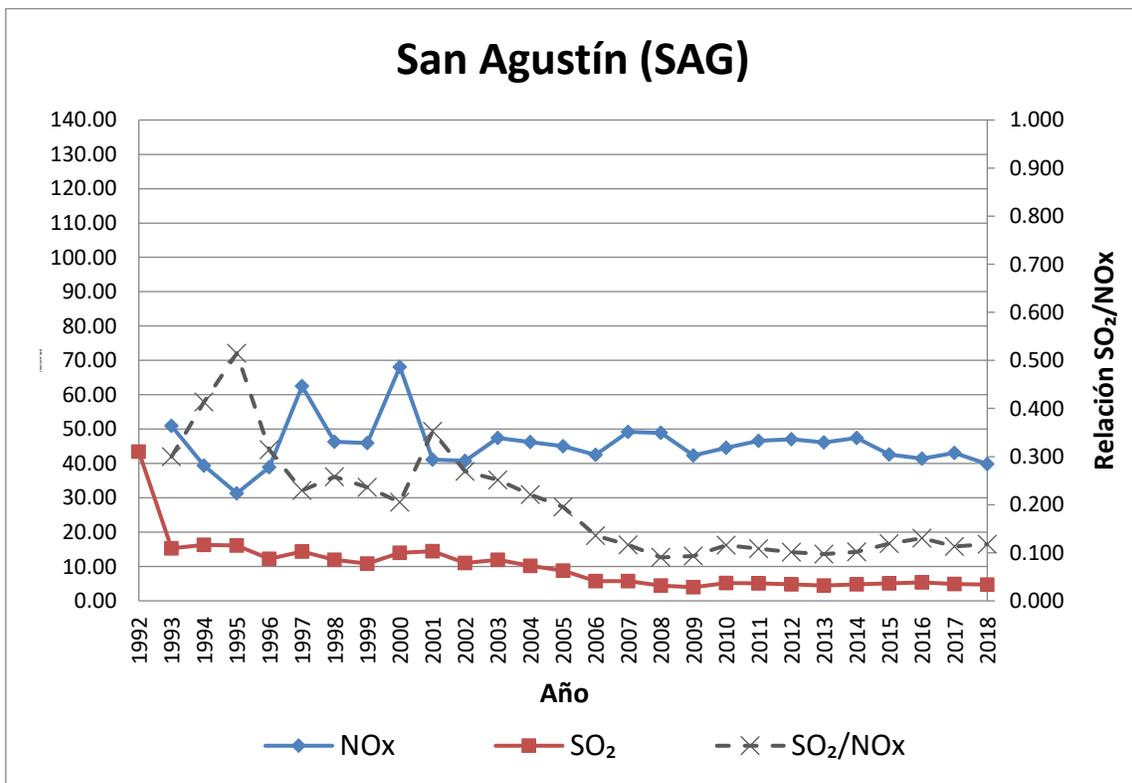


Figura A2. 18. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación San Agustín (SAG)

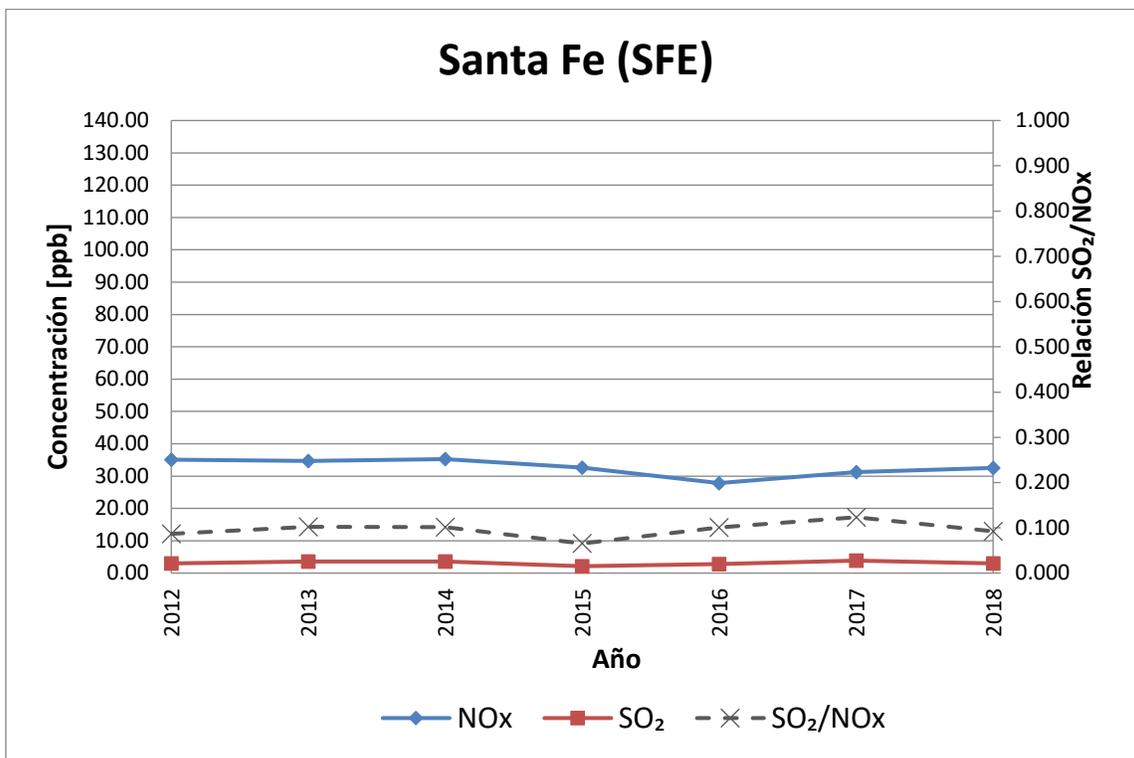


Figura A2. 19. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Santa Fe (SFE)

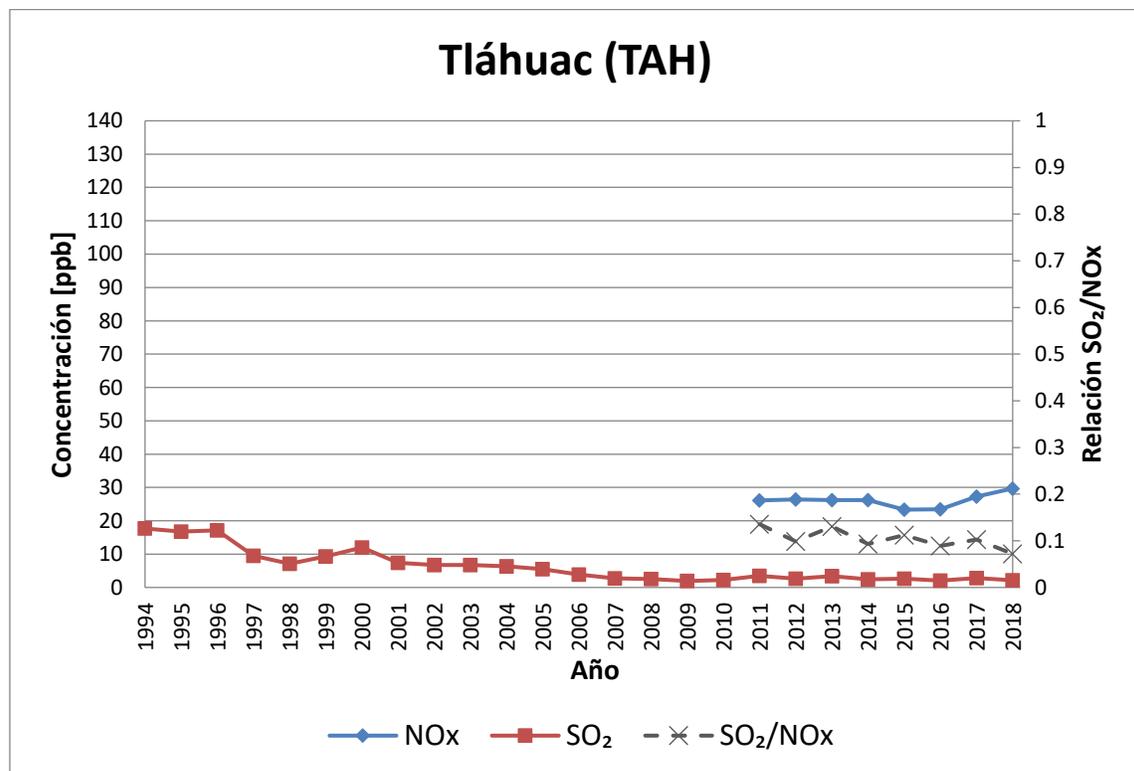


Figura A2. 20. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Tláhuac (TAH)

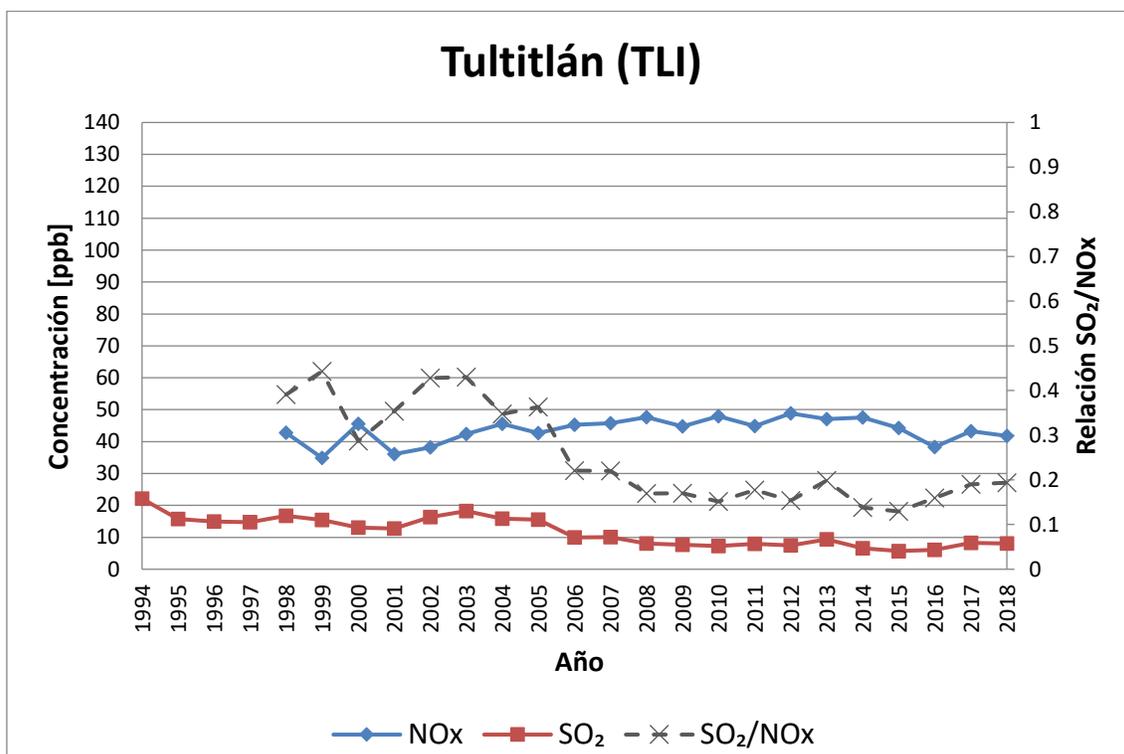


Figura A2. 21. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Tultitlán (TLI)

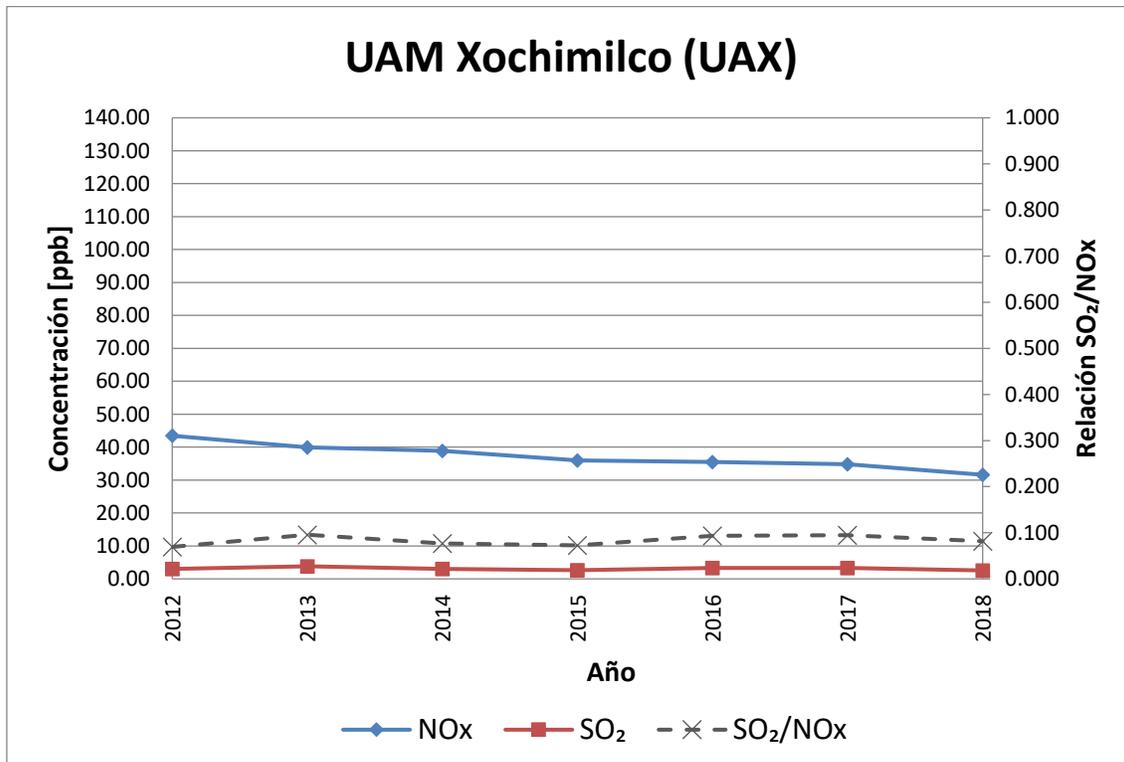


Figura A2. 22. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación UAM Xochimilco (UAX)

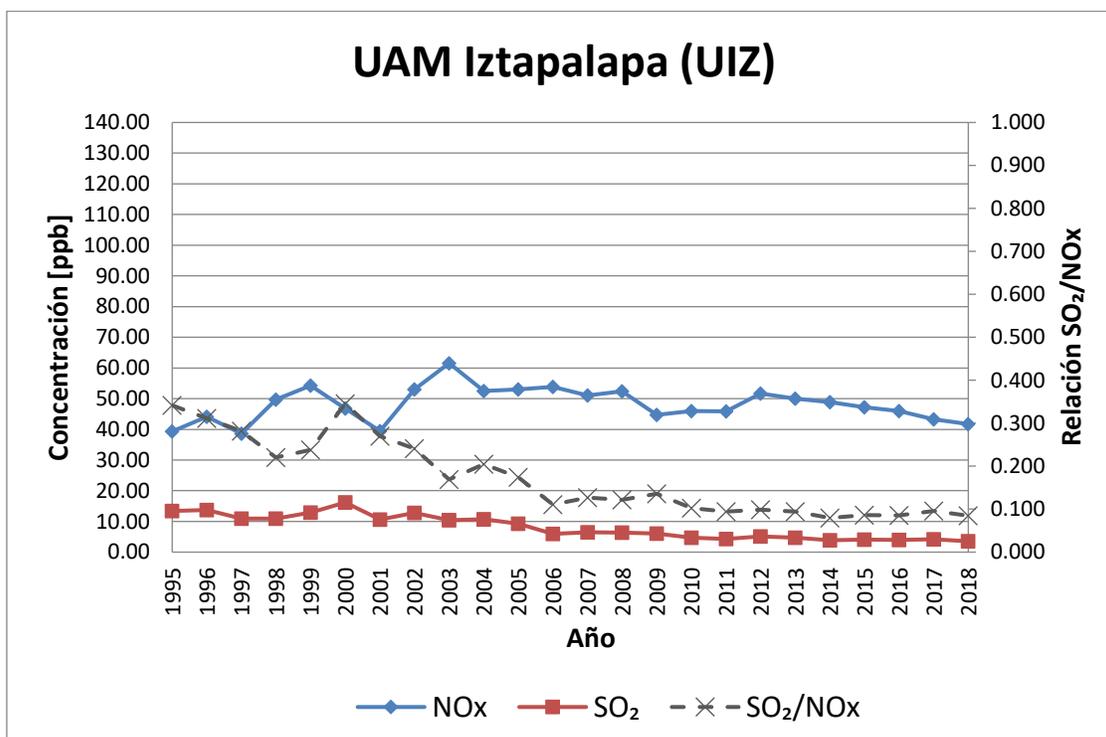


Figura A2. 23. Variación temporal de SO₂ y NO_x en la estación UAM Iztapalapa (UIZ)

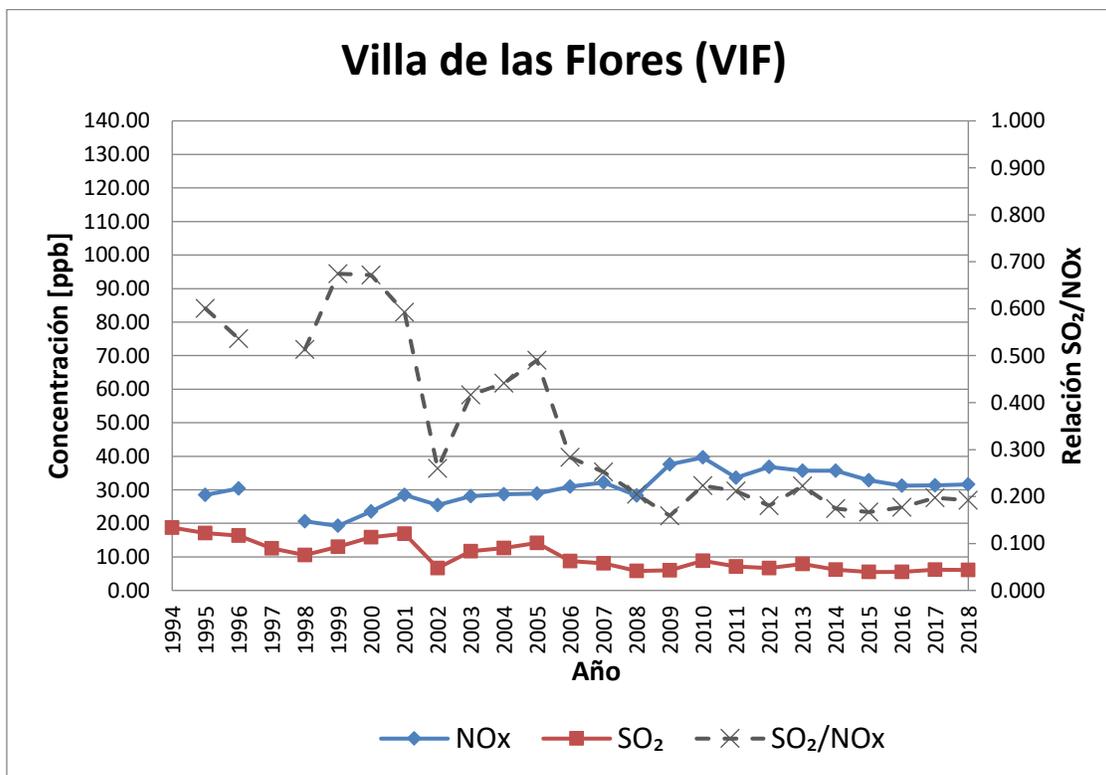


Figura A2. 24. Variación temporal de SO₂ y NO_x en la estación Villa de las Flores (VIF)

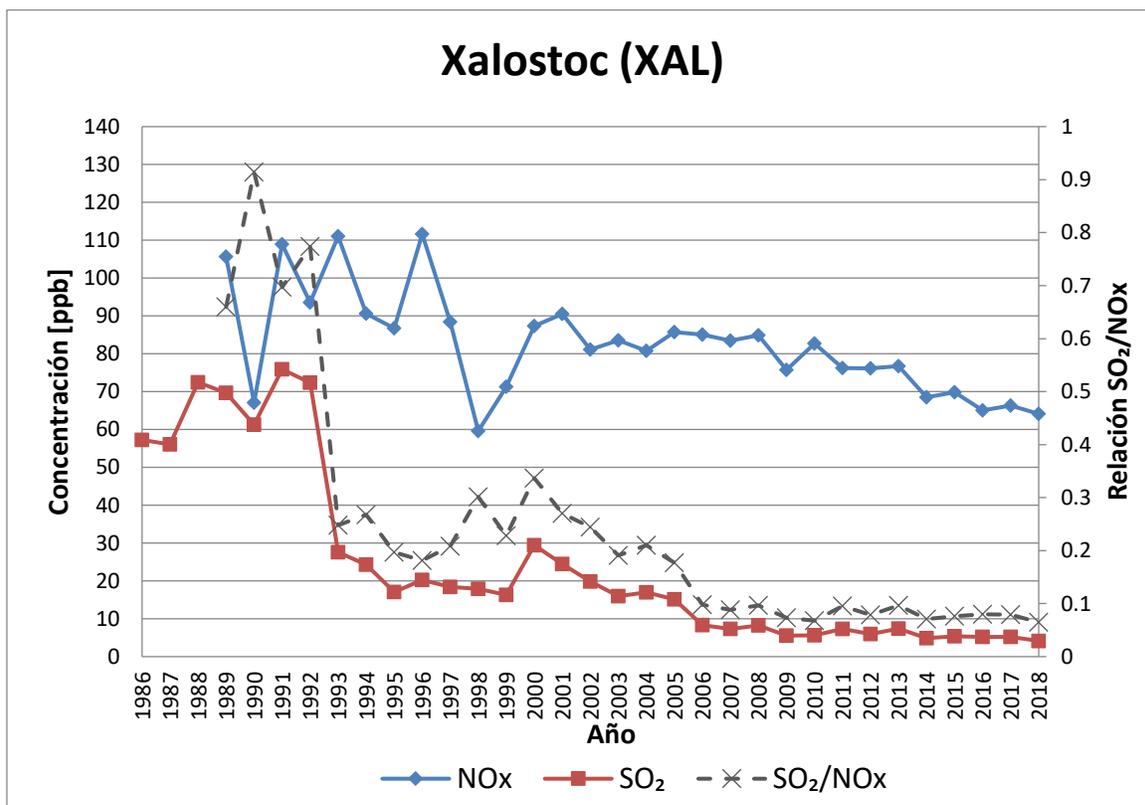


Figura A2. 25. Variación temporal de SO₂ y NOx en la estación Xalostoc (XAL)

Anexo 3. Promedio ponderado anual de la concentración de los iones presentes en el depósito atmosférico húmedo

Tabla A3. 1. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2003 para las estaciones de la REDDA

2003	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	842.40	15.39	58.38	4.03	6.65	33.71	13.22	34.57	35.37	5.66	15.36	1.02	1.20	1.69
COR	616.40	12.44	92.42	1.77	14.92	46.25	22.66	45.99	58.36	6.57	19.99	1.27	1.13	2.01
DIC	789.40	18.47	104.98	2.83	13.28	61.40	14.19	41.37	55.07	6.11	22.64	1.33	0.92	2.54
EAJ	873.60	13.31	92.57	2.15	7.09	51.41	10.89	39.71	60.16	5.57	20.62	1.52	1.08	2.33
EDL	1464.85	38.44	75.93	22.70	44.84	51.45	29.39	39.39	44.98	5.72	16.31	1.14	1.11	1.93
IBM	962.20	37.14	164.62	6.46	24.00	75.89	56.16	59.84	81.79	5.85	21.69	1.37	0.86	2.75
LAA	591.00	14.47	97.52	2.80	19.81	51.82	15.70	36.20	50.99	6.10	21.16	1.41	0.89	2.69
LOM	922.50	49.87	162.78	3.69	21.30	89.36	41.91	64.22	83.17	5.60	22.05	1.30	0.91	2.53
MCM	944.90	11.12	83.54	1.97	23.89	42.77	26.90	36.49	49.74	5.93	24.60	1.36	1.03	2.29
MON	368.00	14.89	79.46	2.05	12.33	37.24	9.32	27.10	41.75	7.48	34.09	1.54	0.87	2.93
MPA	542.50	14.95	89.50	2.38	10.25	35.45	17.63	42.09	51.21	6.63	18.56	1.22	1.04	2.13
NEZ	560.40	14.63	90.45	2.64	23.42	56.08	33.35	33.80	68.73	6.58	22.39	2.03	1.13	2.68
SNT	1046.90	16.35	85.14	1.54	5.91	47.10	14.08	50.25	48.40	5.41	19.22	0.96	1.16	1.69
TEC	620.70	23.51	97.41	2.92	35.44	66.49	16.29	38.44	76.23	6.76	26.04	1.98	1.18	2.53
TLA	727.80	18.61	85.98	4.84	12.68	53.33	27.27	32.56	57.35	6.72	20.30	1.76	1.05	2.64
XAL	609.80	11.36	99.29	1.52	12.81	60.76	14.79	32.31	55.87	6.77	23.26	1.73	0.89	3.07

Tabla A3. 2. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2004 para las estaciones de la REDDA

2004	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	1091.10	4.69	75.29	2.99	9.63	34.33	10.70	24.15	27.76	5.12	16.74	1.15	0.69	3.12
COR	502.40	1.34	96.19	2.23	7.18	34.44	18.23	31.18	37.95	6.30	20.00	1.22	0.72	3.08
DIC	781.30	10.56	86.43	3.92	12.63	52.64	6.98	35.45	43.73	5.46	22.54	1.23	0.92	2.44
EAJ	1020.80	1.77	91.27	3.09	9.96	47.68	8.35	28.29	36.75	5.07	21.30	1.30	0.71	3.23
EDL	1316.90	0.55	76.96	2.06	6.63	44.72	28.66	26.90	35.45	5.20	17.77	1.32	0.81	2.86
IBM	829.70	7.13	87.47	2.56	8.22	74.55	6.80	34.19	41.96	5.61	24.65	1.23	0.87	2.56
LAA	712.10	2.14	116.23	2.74	8.46	69.82	7.27	42.60	52.44	5.65	23.18	1.23	0.82	2.73
LOM	1084.30	8.58	102.78	3.05	9.80	66.84	6.34	38.57	47.83	5.20	24.06	1.24	0.84	2.66
MCM	650.00	2.14	107.20	2.27	7.30	53.48	12.79	36.62	48.04	5.71	25.37	1.31	0.79	2.93
MON	508.32	0.95	68.39	1.90	6.10	26.37	4.44	14.02	26.06	7.25	23.42	1.86	0.59	4.88
MPA	596.00	1.78	117.49	5.87	18.90	39.56	9.45	39.10	43.52	5.70	17.99	1.11	0.70	3.00
NEZ	501.90	5.74	95.47	5.50	17.71	51.19	8.82	29.29	46.28	6.14	27.59	1.58	0.79	3.26
SNT	1344.40	1.06	83.49	2.84	9.13	33.81	4.47	31.26	44.28	5.02	20.47	1.42	0.90	2.67
TEC	692.20	20.57	99.83	2.72	8.75	65.17	9.01	34.16	43.50	5.69	33.18	1.27	0.78	2.92
TLA	872.30	8.04	99.99	2.54	8.18	75.46	8.24	45.80	46.92	5.47	23.39	1.02	0.93	2.18
XAL	539.90	2.90	92.48	3.47	11.16	92.73	6.27	29.76	42.84	6.22	23.20	1.44	0.79	3.11

Tabla A3. 3. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2005 para las estaciones de la REDDA

2005	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	948.40	1.89	87.83	2.35	3.56	28.98	9.71	27.91	55.67	5.18	19.89	1.99	0.95	3.15
COR	446.10	9.17	102.63	1.39	3.74	25.86	10.59	28.38	58.30	5.59	19.66	2.05	0.84	3.62
DIC	724.40	1.96	100.77	2.23	5.30	37.25	4.46	35.88	59.95	5.72	20.09	1.67	0.95	2.81
EAJ	1190.89	14.09	83.92	9.46	16.27	34.54	12.47	37.89	44.59	5.67	15.82	1.18	0.98	2.21
EDL	1281.00	1.25	81.91	1.78	3.78	35.18	6.43	29.83	51.09	5.22	16.29	1.71	0.99	2.75
IBM	596.70	1.36	118.97	1.80	4.48	40.95	7.23	37.41	63.76	5.55	20.42	1.70	0.85	3.18
LAA	486.30	3.08	102.76	3.80	5.45	48.61	8.74	52.49	79.80	5.75	22.59	1.52	1.29	1.96
LOM	686.90	5.40	99.63	1.43	9.96	31.50	4.34	32.68	49.21	5.46	17.52	1.51	0.82	3.05
MCM	598.97	2.95	125.95	3.21	5.02	48.24	6.41	38.31	74.66	6.28	22.48	1.95	0.90	3.29
MON	384.90	8.44	233.07	9.83	13.09	58.69	5.70	71.34	112.93	6.97	20.44	1.58	0.79	3.27
MPA	449.00	1.61	84.47	2.44	3.25	20.95	9.16	32.41	47.63	5.23	17.38	1.47	0.95	2.61
NEZ	410.80	3.56	102.63	2.07	5.73	29.39	7.39	31.76	53.92	6.27	23.38	1.70	0.83	3.23
SNT	1143.90	1.81	88.15	3.28	3.68	31.56	7.19	34.00	50.54	5.52	19.36	1.49	0.96	2.59
TEC	443.20	4.46	96.20	2.09	16.87	31.46	7.67	32.08	60.02	5.63	25.27	1.87	0.96	3.00
TLA	488.90	1.79	155.87	3.89	7.75	67.79	8.47	49.91	83.92	5.69	27.20	1.68	0.86	3.12
XAL	367.60	2.32	100.14	2.53	4.26	52.37	8.69	38.59	68.60	5.98	24.05	1.78	1.07	2.60

Tabla A3. 4. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2006 para las estaciones de la REDDA

2006	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	1151.00	3.20	76.24	2.92	7.66	43.11	12.86	29.38	63.97	4.27	19.10	2.18	1.22	2.59
COR	601.80	2.58	93.64	5.43	10.24	45.07	19.82	40.32	78.23	5.36	18.71	1.94	1.27	2.32
DIC	958.20	3.73	90.62	3.10	5.74	53.39	18.23	40.75	70.88	5.29	24.26	1.74	1.23	2.22
EAJ	1285.21	35.62	92.56	29.34	48.23	64.67	38.87	44.34	57.74	5.22	19.30	1.30	1.10	2.09
EDL	1152.00	1.40	67.53	4.15	1.65	30.90	7.56	28.13	58.84	4.74	15.81	2.09	1.29	2.40
IBM	655.90	3.96	91.72	3.94	3.44	47.94	10.50	35.28	72.58	5.36	21.48	2.06	1.18	2.60
LAA	629.80	9.19	96.44	6.51	3.92	46.54	16.16	44.14	82.87	5.07	23.41	1.88	1.32	2.18
LOM	1082.24	4.95	80.00	8.15	7.19	40.75	15.19	38.83	71.04	4.16	18.58	1.83	1.37	2.06
MCM	590.90	2.30	97.69	3.09	6.38	58.46	23.60	38.51	85.74	5.33	23.01	2.23	1.27	2.54
MON	292.60	2.85	84.52	3.11	3.94	32.88	14.19	35.59	65.48	6.09	20.04	1.84	1.20	2.37
MPA	501.30	1.05	75.98	3.68	4.98	41.55	13.94	32.88	57.88	5.10	20.46	1.76	1.19	2.31
NEZ	468.00	15.55	115.25	7.71	13.77	49.13	18.81	40.26	76.28	5.39	23.04	1.89	1.01	2.86
SNT	1162.20	4.00	76.96	4.15	13.03	46.32	11.49	35.42	67.40	4.95	18.68	1.90	1.34	2.17
TEC	513.90	4.77	94.05	2.45	6.74	60.90	23.81	48.17	80.77	4.88	26.89	1.68	1.37	1.95
TLA	620.30	3.09	101.73	2.43	3.61	56.67	15.36	42.54	75.89	5.13	22.73	1.78	1.16	2.39
XAL	436.30	4.28	116.56	2.71	11.60	70.73	25.86	54.00	93.97	5.56	25.58	1.74	1.27	2.16

Tabla A3. 5. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2007 para las estaciones de la REDDA

2007	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	793.30	9.63	124.71	6.57	9.76	64.43	16.13	76.69	96.18	4.67	24.90	1.25	1.39	1.63
COR	417.20	5.64	132.94	3.96	8.00	56.77	10.24	56.24	102.45	5.16	21.66	1.82	1.19	2.36
DIC	862.50	7.68	131.10	4.96	9.87	66.67	13.99	65.68	80.76	5.17	19.00	1.23	1.12	2.00
EAJ	1213.84	5.92	92.28	4.53	7.36	60.51	10.73	55.67	79.49	5.01	14.60	1.43	1.46	1.66
EDL	1195.90	3.53	84.63	4.05	8.86	58.53	8.80	54.10	82.56	4.91	15.86	1.53	1.61	1.56
IBM	730.20	12.56	126.17	11.36	14.70	60.95	27.82	65.31	96.65	5.22	18.97	1.48	1.28	1.93
LAA	584.00	7.26	114.15	4.04	9.44	61.72	9.69	67.26	85.09	5.33	21.44	1.27	1.33	1.70
LOM	986.34	10.42	154.23	8.70	21.97	87.47	17.24	113.87	110.13	5.18	16.24	0.97	1.45	1.35
MCM	640.60	24.58	103.73	7.30	55.09	67.19	13.88	78.70	112.41	5.18	24.65	1.43	1.84	1.32
MON	537.90	6.86	107.44	7.54	9.96	52.71	9.68	59.68	94.48	6.19	15.12	1.58	1.43	1.80
MPA	429.90	9.75	126.99	5.81	16.28	60.76	21.52	68.91	87.01	5.11	23.45	1.26	1.23	1.84
NEZ	504.60	5.24	111.53	4.33	7.36	49.07	11.66	65.03	76.54	5.28	19.09	1.18	1.27	1.72
SNT	922.50	7.25	120.74	6.51	7.12	69.49	20.81	72.88	93.90	5.15	22.70	1.29	1.38	1.66
TEC	652.50	6.94	87.67	4.55	16.45	56.09	14.59	52.25	71.70	5.13	19.75	1.37	1.41	1.68
TLA	622.20	10.21	178.41	6.58	12.51	105.61	16.81	95.05	129.22	5.14	25.47	1.36	1.26	1.88
XAL	496.30	9.13	80.79	5.22	18.03	60.63	12.98	48.01	86.88	5.45	23.60	1.81	1.67	1.68

Tabla A3. 6. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2008 para las estaciones de la REDDA

2008	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	956.20	5.16	59.74	5.42	9.29	26.53	13.34	42.31	51.09	4.88	19.57	1.21	1.56	1.41
COR	488.00	4.65	75.86	6.33	11.12	27.11	16.80	46.14	59.36	5.03	23.38	1.29	1.39	1.64
DIC	917.10	8.34	82.13	7.99	18.24	31.21	13.76	58.90	67.80	5.12	24.15	1.15	1.54	1.39
EAJ	907.90	9.12	68.92	4.82	8.04	27.54	15.53	45.47	54.35	4.98	21.75	1.20	1.45	1.52
EDL	1443.30	7.20	71.44	4.94	9.83	34.00	12.65	55.17	55.05	5.14	17.68	1.00	1.54	1.29
IBM	780.60	19.39	91.97	7.57	11.45	38.46	10.04	82.41	67.89	5.28	24.68	0.82	1.63	1.12
LAA	577.80	10.90	107.56	6.69	16.02	46.58	15.53	65.95	97.36	5.20	25.37	1.48	1.52	1.63
LOM	752.90	16.23	131.15	24.95	19.29	50.14	17.63	98.00	108.08	5.63	35.05	1.10	1.57	1.34
MCM	545.30	11.50	105.40	6.97	12.55	42.48	15.57	70.39	79.90	5.49	26.43	1.14	1.43	1.50
MON	337.10	6.97	82.46	5.75	13.35	29.52	12.29	54.11	64.34	6.08	21.33	1.19	1.44	1.52
MPA	505.70	9.21	85.86	6.35	12.20	35.51	16.33	61.92	65.61	5.05	23.83	1.06	1.49	1.39
NEZ	645.82	10.14	90.06	7.97	14.82	39.93	14.22	60.33	71.79	5.21	20.92	1.19	1.47	1.49
SNT	1226.60	18.89	66.05	5.00	8.91	25.38	24.62	48.42	52.18	4.93	20.05	1.08	1.52	1.36
TEC	579.10	13.82	130.43	9.24	24.37	58.82	17.81	80.52	109.88	5.53	22.32	1.36	1.46	1.62
TLA	692.00	11.57	82.07	6.37	11.71	34.19	14.75	65.40	58.10	5.24	24.64	0.89	1.50	1.25
XAL	566.00	6.74	83.04	6.12	11.57	35.76	12.01	52.70	62.19	5.90	23.90	1.18	1.38	1.58

Tabla A3. 7. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2009 para las estaciones de la REDDA

2009	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	704.00	8.03	44.21	1.33	9.20	32.89	7.72	39.08	43.64	5.09	17.60	1.12	1.87	1.13
COR	345.20	10.73	72.74	2.87	15.28	48.30	10.41	49.37	63.16	5.57	21.66	1.28	1.55	1.47
DIC	620.30	4.31	73.01	2.06	10.45	39.75	7.36	49.23	57.68	5.10	22.80	1.17	1.46	1.48
EAJ	648.50	9.75	62.47	1.30	9.89	32.59	9.61	45.03	55.45	4.97	23.52	1.23	1.61	1.39
EDL	1142.90	4.46	51.03	1.62	9.42	32.12	4.55	37.84	46.33	5.40	17.36	1.22	1.65	1.35
IBM	547.40	7.10	84.29	1.85	13.61	52.29	7.63	58.10	72.71	5.15	26.01	1.25	1.55	1.45
LAA	600.30	5.02	82.12	4.06	8.83	42.44	6.87	47.80	68.38	5.26	23.55	1.43	1.41	1.72
LOM	691.40	15.51	87.28	2.35	12.23	68.67	10.38	60.58	85.12	5.31	25.25	1.41	1.67	1.44
MCM	634.80	22.21	63.89	2.83	13.24	53.78	7.60	52.70	64.34	4.37	23.55	1.22	1.83	1.21
MON	387.90	12.10	111.72	4.78	20.94	77.44	10.58	58.59	92.41	5.87	15.59	1.58	1.35	1.91
MPA	574.90	6.70	68.46	1.96	8.04	33.93	9.28	41.96	57.26	5.37	21.33	1.36	1.45	1.63
NEZ	439.60	7.67	77.69	1.92	13.26	42.98	8.02	45.28	65.92	5.42	23.30	1.46	1.43	1.72
SNT	1054.40	7.50	53.36	2.18	12.12	30.21	5.65	40.70	44.14	5.06	18.97	1.08	1.59	1.31
TEC	487.40	8.87	74.46	3.31	19.27	63.72	8.42	51.23	71.41	5.35	23.56	1.39	1.65	1.45
TLA	514.50	7.64	73.47	1.54	10.42	47.21	9.35	44.43	66.19	5.42	22.54	1.49	1.51	1.65
XAL	580.70	9.36	90.21	2.26	12.78	63.82	6.68	55.44	73.11	5.81	22.23	1.32	1.43	1.63

Tabla A3. 8. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2010 para las estaciones de la REDDA

2010	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	1014.50	2.34	49.41	1.69	4.21	20.28	6.54	26.05	38.06	5.11	13.75	1.46	1.30	1.90
COR	414.50	3.90	98.10	2.91	6.20	42.64	10.31	44.82	62.02	5.71	20.89	1.38	1.09	2.19
DIC	797.00	2.92	73.36	1.93	4.83	34.23	6.12	37.78	45.92	5.55	16.09	1.22	1.14	1.94
EAJ	951.10	3.07	66.11	2.16	4.77	29.00	6.24	35.86	44.38	5.40	15.32	1.24	1.21	1.84
EDL	1256.37	1.97	52.96	1.22	2.83	24.66	4.78	29.34	40.25	5.18	13.75	1.37	1.31	1.81
IBM	648.90	4.42	97.69	3.13	5.81	64.27	8.71	49.92	70.48	5.68	21.37	1.41	1.23	1.96
LAA	428.50	3.56	64.43	2.05	5.21	24.79	4.85	28.69	42.28	5.85	14.47	1.47	1.10	2.25
LOM	665.00	3.73	90.18	2.66	5.97	61.31	6.46	48.09	68.62	5.51	20.34	1.43	1.29	1.88
MCM	400.50	3.10	80.60	1.74	4.12	30.56	5.29	36.10	36.45	5.79	15.48	1.01	0.90	2.23
MON	388.00	2.68	71.76	2.14	4.85	19.86	4.36	30.34	32.62	6.19	13.02	1.08	0.88	2.37
MPA	431.00	3.31	86.08	2.30	5.54	36.29	12.27	41.41	55.80	5.32	18.01	1.35	1.13	2.08
NEZ	393.80	4.18	90.33	2.57	6.11	41.91	7.79	39.81	53.77	6.17	18.30	1.35	1.04	2.27
SNT	1217.80	2.65	53.64	1.99	4.55	22.82	5.00	30.66	37.83	5.19	13.26	1.23	1.28	1.75
TEC	542.00	2.89	73.67	2.09	5.32	31.42	5.37	32.64	45.86	6.30	15.50	1.41	1.07	2.26
TLA	461.90	3.98	86.34	2.47	6.97	53.03	5.98	41.90	67.50	5.52	20.86	1.61	1.27	2.06
XAL	440.70	6.73	83.93	3.43	6.94	78.81	6.69	40.27	63.16	6.18	22.41	1.57	1.23	2.08

Tabla A3. 9. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2011 para las estaciones de la REDDA

2011	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	868.80	3.19	48.74	2.11	7.00	20.85	8.29	28.11	38.39	4.90	14.39	1.37	1.36	1.73
COR	551.30	3.27	93.56	2.31	7.12	22.88	14.98	38.00	55.71	5.07	18.99	1.47	1.00	2.46
DIC	859.40	3.26	79.59	2.34	7.08	31.87	7.81	39.95	49.03	5.32	17.31	1.23	1.12	1.99
EAJ	919.40	3.18	64.49	2.14	7.05	24.58	8.25	35.28	45.90	5.00	16.18	1.30	1.26	1.83
EDL	1359.10	3.10	57.98	2.20	6.93	26.43	6.09	33.19	38.87	5.04	15.34	1.17	1.24	1.75
IBM	856.50	3.42	96.73	2.19	6.96	38.79	7.75	48.33	58.51	5.66	19.01	1.21	1.10	2.00
LAA	722.70	3.14	82.79	2.15	6.87	30.63	6.05	36.14	46.03	5.67	15.85	1.27	0.99	2.29
LOM	782.20	3.24	80.24	2.09	6.67	37.00	7.36	39.53	55.47	5.58	17.08	1.40	1.18	2.03
MCM	658.30	7.15	93.89	3.35	6.93	44.56	11.54	39.09	58.04	6.13	19.17	1.48	1.03	2.40
MON	457.00	2.96	79.55	2.22	6.88	19.67	6.33	31.92	40.58	5.59	15.27	1.27	0.91	2.49
MPA	572.60	2.68	68.27	1.81	6.58	13.05	18.81	26.71	44.69	4.89	17.37	1.67	1.05	2.56
NEZ	239.50	6.80	101.04	4.25	6.67	44.43	11.21	41.80	53.47	6.07	19.77	1.28	0.94	2.42
SNT	959.60	3.42	63.13	2.34	6.91	30.40	10.35	43.14	52.76	4.77	19.66	1.22	1.52	1.46
TEC	727.20	3.00	81.86	1.96	6.69	28.79	6.02	33.31	47.12	5.92	15.37	1.41	0.98	2.46
TLA	699.80	3.31	84.31	2.52	7.18	42.40	6.80	39.02	64.08	5.61	17.81	1.64	1.22	2.16
XAL	499.10	4.65	92.00	2.49	7.01	40.90	8.10	37.18	57.35	5.89	18.06	1.54	1.03	2.47

Tabla A3. 10. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2012 para las estaciones de la REDDA

2012	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μs/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	890.90	2.82	59.37	2.38	4.04	22.68	18.20	33.65	53.73	4.61	23.03	1.60	1.47	1.76
COR	585.60	3.46	113.20	2.86	4.08	34.12	25.67	47.22	74.26	4.86	27.23	1.57	1.07	2.40
DIC	870.70	5.96	87.27	2.88	5.16	37.01	15.91	44.51	58.21	5.26	20.15	1.31	1.18	1.96
EAJ	941.50	8.50	74.39	4.80	4.42	32.42	21.79	42.19	55.86	4.90	21.59	1.32	1.32	1.76
EDL	1118.50	4.03	54.06	2.07	3.89	25.14	10.70	31.89	46.61	4.83	17.86	1.46	1.45	1.70
IBM	717.40	5.18	120.62	2.89	12.00	64.32	14.94	58.68	90.44	5.09	28.91	1.54	1.24	2.06
LAA	567.20	4.83	101.37	3.61	5.33	54.47	11.43	50.28	69.15	5.27	23.31	1.38	1.18	2.02
LOM	676.60	3.40	83.54	4.44	4.25	39.86	13.06	49.79	60.45	4.89	22.60	1.21	1.32	1.68
MCM	784.60	6.42	106.63	3.80	4.54	53.55	12.69	50.76	66.95	5.53	22.68	1.32	1.10	2.10
MON	383.20	2.83	79.76	2.49	3.94	21.75	10.22	40.88	53.98	5.30	18.35	1.32	1.19	1.95
MPA	537.50	3.53	100.97	3.14	4.13	27.22	28.12	43.27	65.93	4.90	26.12	1.52	1.08	2.33
NEZ	412.60	8.14	120.28	4.08	5.05	44.05	17.97	48.44	77.70	5.43	25.55	1.60	1.05	2.48
SNT	1094.30	3.35	59.28	2.91	4.39	25.43	14.74	39.11	53.85	4.58	23.45	1.38	1.57	1.52
TEC	599.80	5.65	92.33	3.79	4.82	47.61	11.83	45.83	67.85	5.27	21.80	1.48	1.23	2.01
TLA	615.70	4.63	98.25	2.47	4.59	50.85	14.78	50.01	72.34	4.84	26.61	1.45	1.25	1.96
XAL	548.50	7.15	98.87	2.92	5.02	46.88	13.57	47.49	67.31	5.40	22.03	1.42	1.16	2.08

Tabla A3. 11. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2013 para las estaciones de la REDDA

2013	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	1219.80	3.64	64.95	4.03	7.06	19.89	29.75	37.60	60.54	4.43	23.00	1.61	1.51	1.73
COR	930.30	4.58	92.64	3.01	4.58	32.76	19.53	39.40	61.17	4.94	20.52	1.55	1.09	2.35
DIC	828.80	3.16	91.13	2.82	4.51	38.72	21.65	42.76	68.09	4.91	23.11	1.59	1.22	2.13
EAJ	961.80	4.40	74.55	2.63	5.48	30.29	21.64	38.73	62.59	4.76	21.47	1.62	1.36	1.92
EDL	1554.60	4.07	70.03	3.81	6.04	38.31	13.27	44.77	59.58	4.80	19.66	1.33	1.49	1.56
IBM	969.60	4.81	104.56	2.99	5.20	52.81	17.37	49.70	83.84	5.28	24.10	1.69	1.28	2.10
LAA	610.10	5.19	95.85	3.37	5.03	50.35	18.33	46.93	82.07	5.13	23.86	1.75	1.35	2.04
LOM	1117.30	4.24	83.17	2.87	4.22	35.84	14.48	44.43	62.62	5.01	20.28	1.41	1.29	1.87
MCM	867.80	4.21	101.41	2.72	5.18	46.97	19.14	47.02	77.06	5.15	22.68	1.64	1.22	2.16
MON	498.00	3.94	88.27	2.72	4.55	23.20	16.93	37.91	50.97	5.12	18.38	1.34	1.01	2.33
MPA	723.50	3.36	85.22	3.69	4.60	25.94	31.09	38.37	66.84	4.62	21.49	1.74	1.23	2.22
NEZ	715.60	3.42	112.91	3.29	4.46	41.29	20.01	48.43	75.13	5.47	23.64	1.55	1.09	2.33
SNT	896.50	3.57	63.34	2.23	5.48	26.66	23.08	32.74	55.99	4.77	20.46	1.71	1.40	1.93
TEC	847.30	3.57	85.24	4.34	4.71	35.51	18.41	37.42	66.61	5.04	20.39	1.78	1.22	2.28
TLA	996.80	2.84	85.83	2.26	4.61	40.66	11.96	37.20	70.14	5.15	20.31	1.89	1.25	2.31
XAL	824.10	4.48	104.45	2.74	5.66	49.23	17.57	42.91	77.64	5.40	22.71	1.81	1.15	2.43

Tabla A3. 12. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2014 para las estaciones de la REDDA

2014	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	1070.00	3.55	55.62	1.31	1.94	21.66	13.06	33.97	57.61	4.56	22.69	1.70	1.65	1.64
COR	509.50	4.57	95.17	1.96	1.94	31.10	13.01	42.96	63.02	5.06	21.27	1.47	1.11	2.22
DIC	1007.70	5.70	75.78	2.07	1.99	34.07	10.59	40.22	57.30	5.24	18.59	1.42	1.29	1.88
EAJ	1172.20	6.54	70.74	2.09	2.22	35.41	13.07	42.93	58.62	4.95	19.47	1.37	1.44	1.65
EDL	1746.70	5.11	53.49	1.83	2.31	25.49	9.17	34.39	44.39	4.95	15.90	1.29	1.47	1.56
IBM	1402.30	8.09	85.01	3.04	3.35	52.53	10.46	49.27	70.24	5.14	21.33	1.43	1.41	1.73
LAA	1052.80	6.25	86.83	2.19	3.33	38.34	12.28	45.47	65.11	5.16	19.98	1.43	1.27	1.91
LOM	1415.10	4.44	75.34	1.62	1.94	36.95	8.99	42.35	59.62	4.97	18.99	1.41	1.35	1.78
MCM	1260.00	5.04	90.10	1.84	2.75	37.60	11.58	40.80	61.41	5.41	19.82	1.51	1.13	2.21
MON	641.10	4.65	98.02	3.03	3.03	32.38	10.44	44.16	66.58	5.03	21.15	1.51	1.13	2.22
MPA	609.70	3.58	78.45	2.10	1.82	26.33	12.66	40.16	61.78	4.73	20.21	1.54	1.30	1.95
NEZ	752.70	5.56	94.40	2.24	1.95	30.98	11.54	39.82	60.07	5.80	19.10	1.51	1.06	2.37
SNT	1183.80	8.65	58.21	2.97	1.90	25.38	11.20	34.80	50.46	4.98	17.20	1.45	1.46	1.67
TEC	695.30	5.05	85.37	3.63	2.19	35.63	11.12	40.69	56.94	5.60	17.67	1.40	1.14	2.10
TLA	920.70	24.24	84.99	1.53	5.23	45.90	11.53	44.29	68.94	5.35	21.88	1.56	1.33	1.92
XAL	1058.00	6.79	95.03	2.43	3.70	48.94	13.05	47.12	68.32	6.04	20.76	1.45	1.21	2.02

Tabla A3. 13. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2015 para las estaciones de la REDDA

2015	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	1034.00	4.86	59.96	2.31	5.98	19.54	10.00	32.18	53.67	4.85	17.97	1.67	1.43	1.86
COR	417.80	5.10	86.93	2.94	6.18	28.76	15.15	37.57	74.97	4.66	27.06	2.00	1.29	2.31
DIC	800.40	5.62	103.93	3.29	5.89	39.98	11.28	59.15	79.64	4.92	26.58	1.35	1.34	1.76
EAJ	835.70	10.36	98.76	2.32	5.66	41.35	13.00	56.49	84.46	4.82	27.60	1.49	1.43	1.75
EDL	1220.60	5.46	69.54	2.04	5.45	32.93	9.46	44.48	64.82	4.76	22.87	1.46	1.57	1.56
IBM	784.90	6.74	122.84	2.63	6.58	69.95	14.95	71.31	111.32	4.78	35.11	1.56	1.49	1.72
LAA	687.40	5.81	104.67	2.61	6.56	58.03	12.71	59.87	93.21	5.06	27.86	1.56	1.46	1.75
LOM	983.70	5.73	90.80	2.90	6.62	42.50	11.84	54.38	80.58	4.73	28.22	1.48	1.49	1.67
MCM	725.70	6.15	130.88	4.87	6.86	56.91	13.57	62.74	97.92	5.06	31.19	1.56	1.23	2.09
MON	500.70	4.31	88.13	2.13	6.35	28.56	15.24	41.70	72.86	4.69	25.56	1.75	1.30	2.11
MPA	507.60	5.44	76.26	2.28	5.77	25.63	15.23	36.74	69.99	4.66	24.83	1.91	1.40	2.08
NEZ	507.40	9.74	155.30	9.34	6.95	61.55	21.22	64.81	115.91	5.21	35.03	1.79	1.16	2.40
SNT	715.90	4.42	74.37	4.97	6.92	29.22	8.30	40.16	61.52	5.31	18.61	1.53	1.37	1.85
TEC	629.40	4.71	107.93	4.88	5.55	43.82	10.60	54.79	78.01	5.17	25.92	1.42	1.23	1.97
TLA	548.40	12.98	91.92	4.10	5.84	46.25	14.05	51.66	90.08	4.86	28.48	1.74	1.54	1.78
XAL	657.90	8.35	102.48	2.79	6.88	52.26	15.11	51.97	92.70	4.89	28.76	1.78	1.41	1.97

Tabla A3. 14. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2016 para las estaciones de la REDDA

2016	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	1217.90	4.98	63.05	2.22	2.81	23.90	7.84	30.90	55.11	5.10	16.96	1.78	1.36	2.04
COR	543.70	6.03	93.50	2.70	3.89	33.78	9.32	44.73	73.86	5.23	22.67	1.65	1.27	2.09
DIC	838.40	5.37	85.93	1.87	2.67	32.10	8.73	41.62	64.66	4.98	22.39	1.55	1.24	2.06
EAJ	1044.93	4.55	80.46	2.16	3.23	34.27	9.44	43.98	68.13	5.01	20.59	1.55	1.39	1.83
EDL	1297.60	4.99	63.66	2.73	2.22	39.71	6.33	36.95	55.76	5.16	18.26	1.51	1.46	1.72
IBM	851.50	8.60	123.74	2.67	5.25	73.43	10.53	65.68	103.16	5.54	30.31	1.57	1.36	1.88
LAA	710.70	4.53	105.70	2.91	3.68	52.54	6.23	50.09	83.08	5.73	24.09	1.66	1.26	2.11
LOM	956.60	6.95	88.65	2.28	3.60	49.91	8.92	48.48	69.74	5.25	22.75	1.44	1.33	1.83
MCM	758.20	8.00	99.98	3.09	4.48	51.22	9.34	46.36	78.41	5.71	23.78	1.69	1.25	2.16
MON	425.10	4.25	93.83	2.47	2.93	29.08	6.11	41.76	61.96	5.82	19.77	1.48	1.11	2.25
MPA	304.30	4.94	75.00	2.92	3.27	25.28	11.93	35.59	63.93	4.88	21.42	1.80	1.33	2.11
NEZ	617.20	7.87	126.07	3.97	4.92	46.01	8.63	48.95	89.58	5.69	26.73	1.83	1.10	2.58
SNT	1300.00	3.73	60.39	5.41	4.17	29.41	7.46	33.94	52.00	5.22	17.19	1.53	1.42	1.78
TEC	564.20	6.82	100.06	2.33	4.79	45.17	7.88	50.90	76.94	5.55	23.43	1.51	1.28	1.97
TLA	757.30	6.12	96.74	1.87	3.41	44.09	8.65	44.07	81.42	5.39	23.40	1.85	1.30	2.20
XAL	699.80	6.58	95.47	2.66	3.25	42.45	6.68	40.40	71.97	5.79	21.33	1.78	1.18	2.36

Tabla A3. 15. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2017 para las estaciones de la REDDA

2017	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	1225.10	2.81	50.69	1.88	3.06	23.27	7.33	22.89	38.56	5.18	15.38	1.68	1.21	2.21
COR	463.00	6.90	125.80	4.92	8.03	49.01	15.40	52.62	84.60	5.94	28.24	1.61	1.09	2.39
DIC	1043.60	2.64	78.40	2.36	4.20	38.94	6.56	36.19	57.13	5.58	19.21	1.58	1.19	2.17
EAJ	1279.20	1.76	66.64	2.05	4.07	31.20	5.61	31.16	48.83	5.33	16.00	1.57	1.20	2.14
EDL	1093.55	1.64	51.22	2.00	4.00	31.85	4.87	25.10	42.02	5.47	13.39	1.67	1.31	2.04
IBM	940.40	2.93	72.07	2.42	5.35	42.22	6.62	32.70	58.11	5.57	18.38	1.78	1.26	2.20
LAA	700.80	2.02	64.31	2.05	5.70	33.03	5.63	27.92	46.30	5.60	16.13	1.66	1.15	2.30
LOM	1056.30	1.95	69.14	2.13	5.55	39.02	6.62	35.38	56.30	5.40	17.93	1.59	1.33	1.95
MCM	686.00	3.98	87.32	2.57	4.61	39.06	8.09	35.57	60.80	6.14	19.93	1.71	1.10	2.46
MON	413.60	2.44	96.42	3.13	6.26	38.06	9.28	40.20	72.24	5.88	21.42	1.80	1.17	2.40
MPA	535.30	4.31	66.15	3.58	7.42	35.42	16.39	32.67	57.25	4.80	22.49	1.75	1.36	2.02
NEZ	815.10	1.88	73.30	1.94	3.89	32.66	7.98	26.32	44.58	5.97	16.09	1.69	0.97	2.78
SNT	1247.80	1.88	59.34	3.40	4.36	28.32	5.58	30.75	44.76	5.51	15.37	1.46	1.27	1.93
TEC	677.70	2.03	65.73	2.17	4.28	29.07	5.45	28.13	48.64	5.39	15.51	1.73	1.17	2.34
TLA	750.90	2.36	75.15	2.37	4.30	44.10	6.40	34.70	54.97	5.78	18.60	1.58	1.19	2.17
XAL	673.90	3.63	80.20	2.97	5.02	46.14	7.66	37.39	54.56	5.87	19.77	1.46	1.15	2.14

Tabla A3. 16. Promedio ponderado anual del pH, conductividad y concentración de iones del 2018 para las estaciones de la REDDA

2018	Vol. de lluvia (mm)	Concentración [μ eq/L]								pH	CE [μ s/cm]	[SO ₄ ²⁻]/[NO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]+[NO ₃ ⁻]/[NH ₄ ⁺]	[NH ₄ ⁺]/[NO ₃ ⁻]
		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻					
AJU	647.20	3.20	59.56	1.23	1.14	22.18	7.32	29.54	41.01	5.08	15.76	1.39	1.18	2.02
COR	386.40	5.81	109.19	2.29	3.01	40.18	9.95	48.10	62.27	5.84	22.26	1.29	1.01	2.27
DIC	659.60	5.21	90.50	2.36	1.68	40.62	6.50	43.08	55.98	5.92	19.26	1.30	1.09	2.10
EAJ	775.20	4.87	89.75	2.82	3.88	43.27	8.25	47.33	60.78	5.26	22.58	1.28	1.20	1.90
EDL	888.26	3.46	63.39	1.74	1.53	34.43	6.41	36.08	42.11	5.22	16.46	1.17	1.23	1.76
IBM	703.90	5.29	96.02	2.07	1.91	48.10	5.90	43.79	59.10	5.59	21.25	1.35	1.07	2.19
LAA	525.90	4.49	105.43	1.78	1.01	47.21	5.40	47.29	56.98	5.72	22.37	1.20	0.99	2.23
LOM	648.60	4.44	88.12	1.58	2.01	46.12	5.42	41.83	56.50	5.72	20.01	1.35	1.12	2.11
MCM	550.65	5.62	106.65	3.76	2.60	53.44	6.27	49.21	62.39	5.93	23.22	1.27	1.05	2.17
MON	404.90	5.70	92.65	2.52	2.69	36.49	6.41	40.55	53.42	5.40	19.79	1.32	1.01	2.28
MPA	444.90	3.86	75.71	1.26	2.27	24.30	10.92	34.94	56.12	4.94	19.04	1.61	1.20	2.17
NEZ	442.40	5.79	103.20	2.32	1.60	37.13	8.00	41.71	59.53	5.54	21.54	1.43	0.98	2.47
SNT	774.10	3.75	74.79	2.90	2.01	33.09	5.60	39.35	48.09	5.38	17.82	1.22	1.17	1.90
TEC	559.75	5.02	96.43	1.93	2.54	44.04	5.61	42.48	54.06	5.62	20.93	1.27	1.00	2.27
TLA	608.40	4.00	100.73	2.17	2.32	57.70	5.66	46.07	76.26	5.65	23.64	1.66	1.21	2.19
XAL	434.40	9.08	113.62	2.80	3.88	66.53	7.58	51.78	67.96	6.16	25.53	1.31	1.05	2.19

Anexo 4. Distribución temporal de la concentración de NO_3^- , SO_4^{2-} y la relación $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ de las estaciones de la REDDA

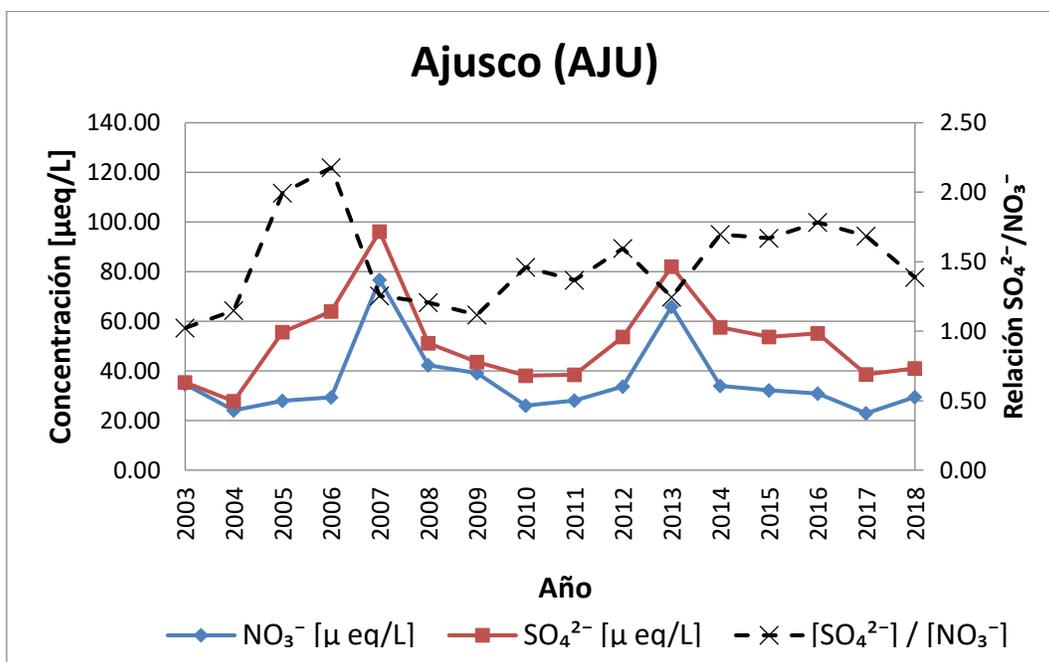


Figura A4. 1. Variación temporal de NO_3^- , SO_4^{2-} y su relación en la estación Ajusco (AJU)

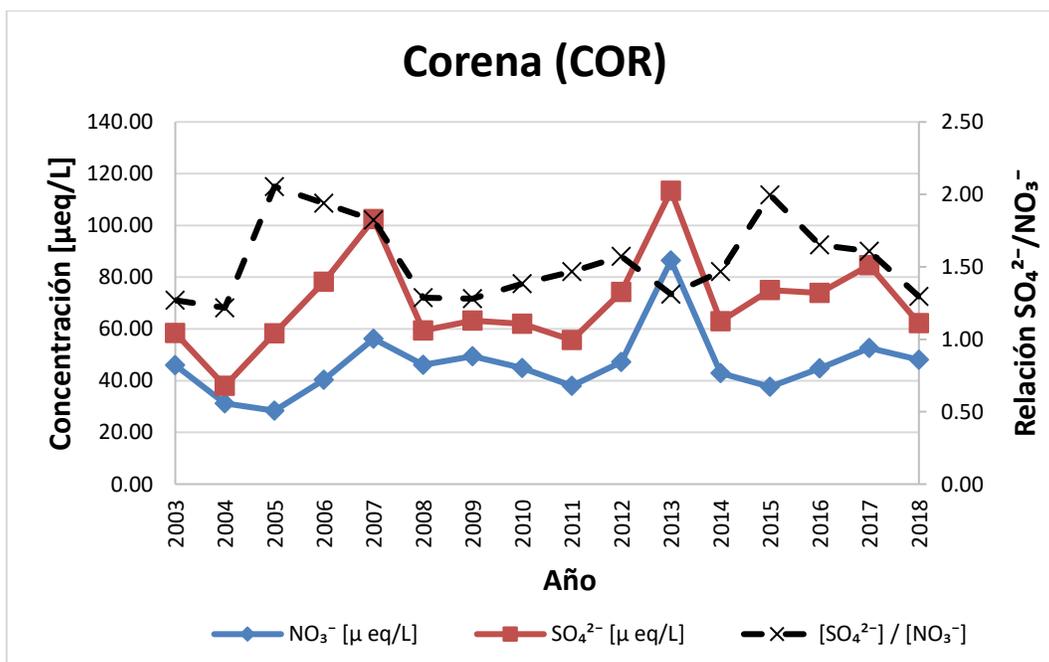


Figura A4. 2. Variación temporal de NO_3^- , SO_4^{2-} y su relación en la estación Corena (COR)

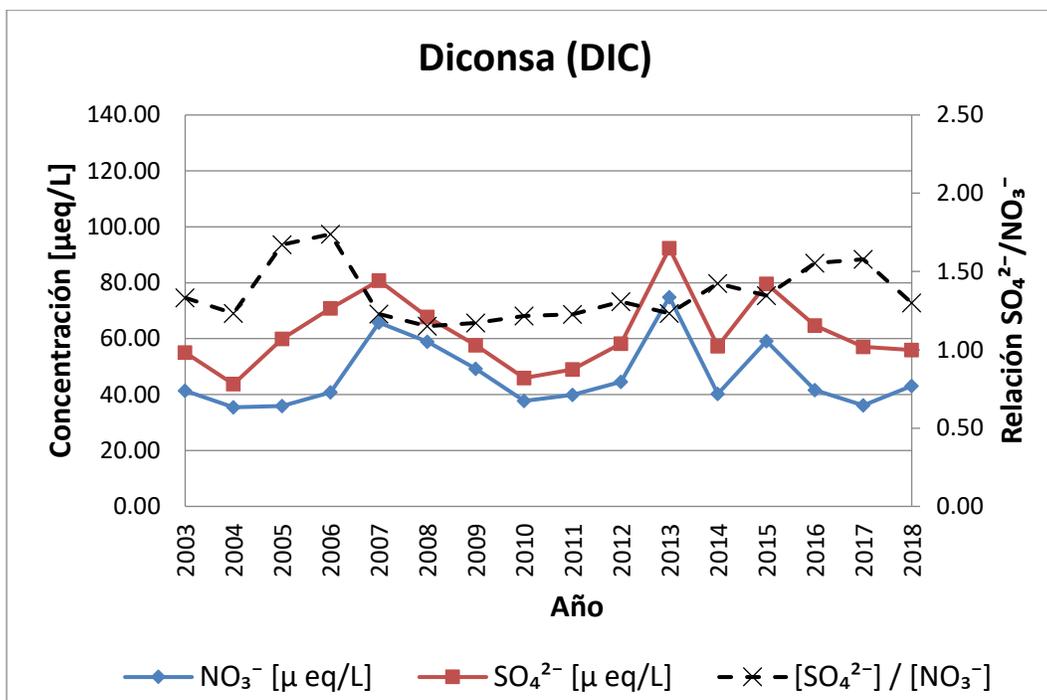


Figura A4. 3. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Diconsa (DIC)

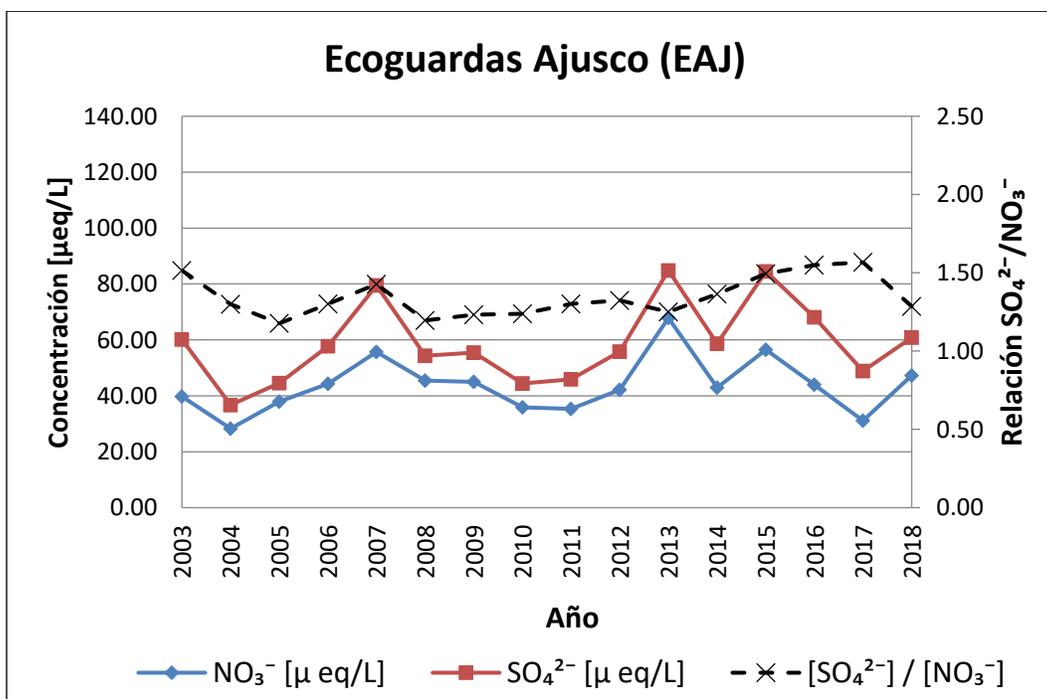


Figura A4. 4. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Ecoguardas Ajusco (EAJ)

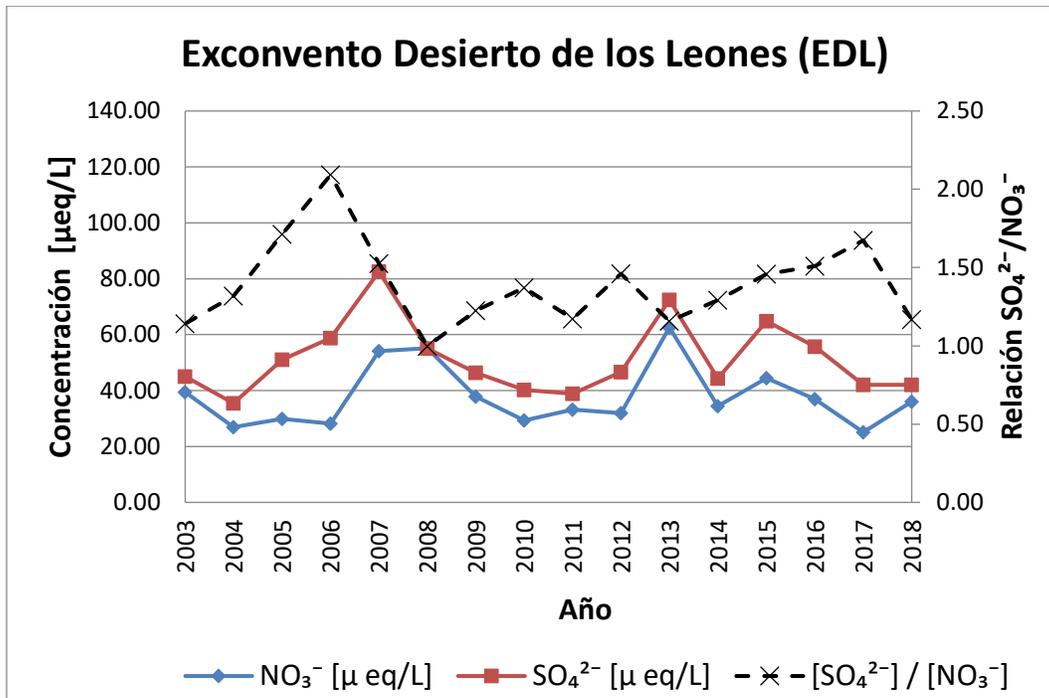


Figura A4. 5. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Exconvento Desierto de los Leones (EDL)

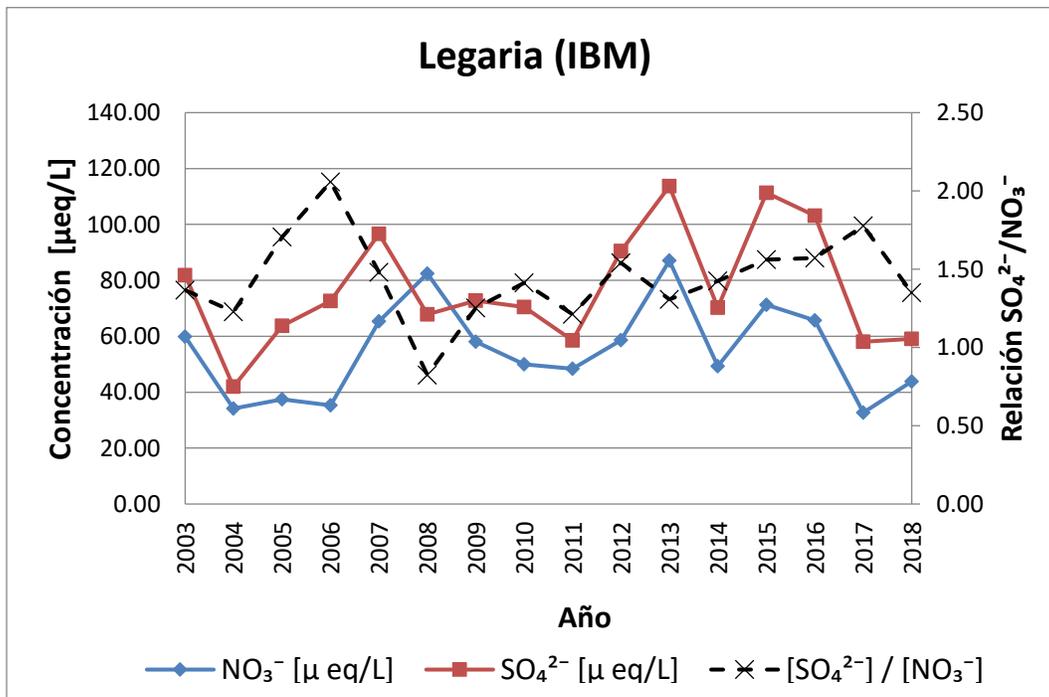


Figura A4. 6. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Legaria (IBM)

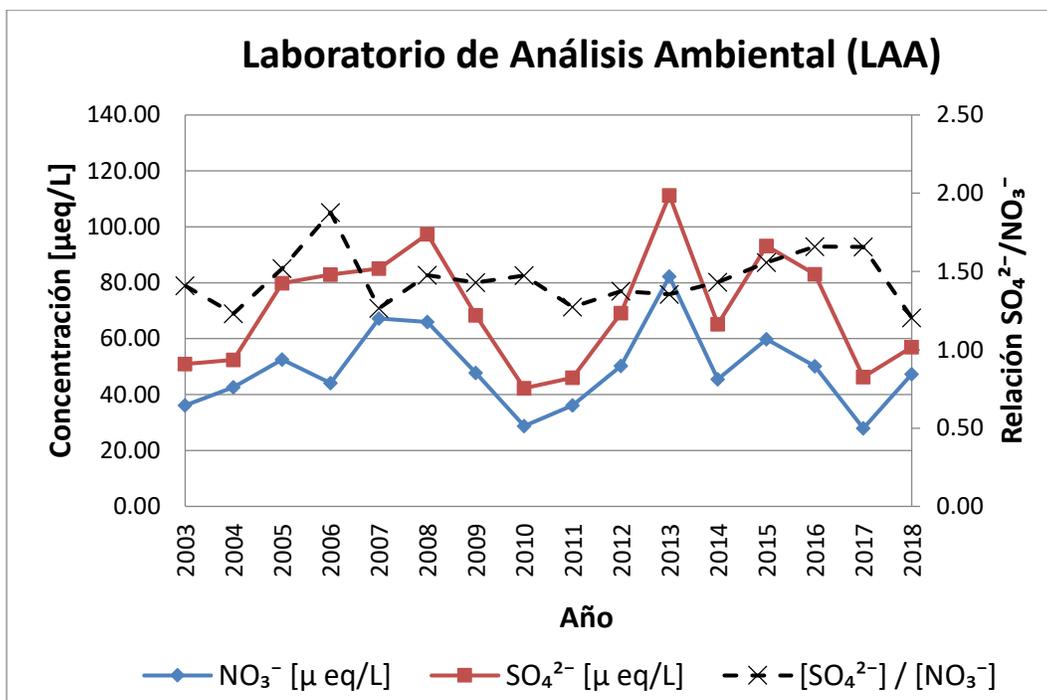


Figura A4. 7. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA)

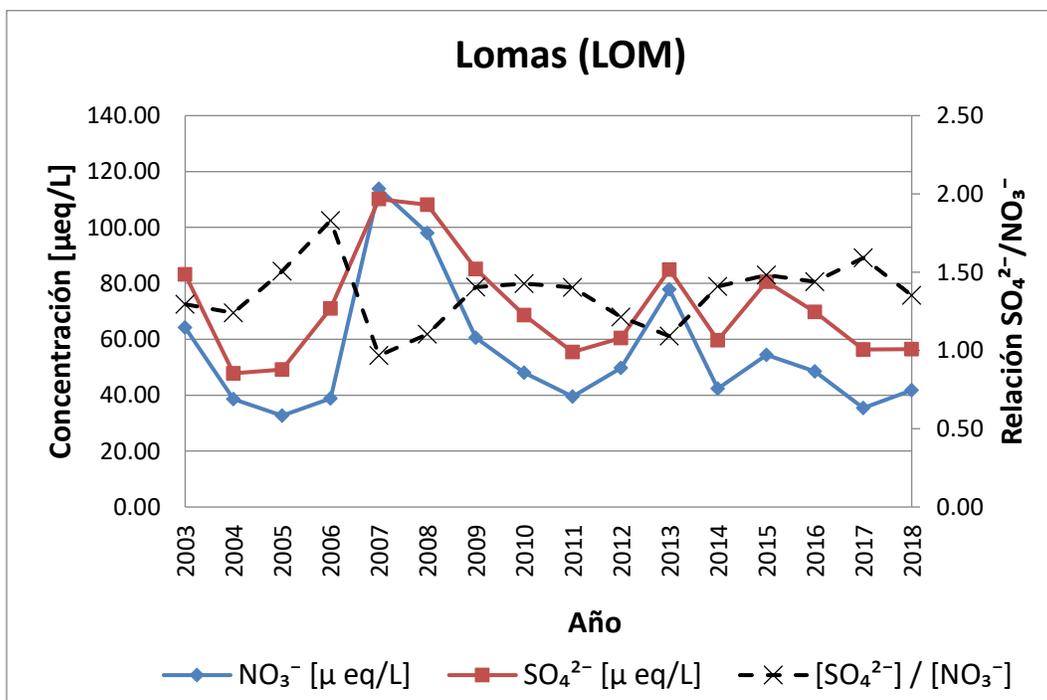


Figura A4. 8. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Lomas (LOM)

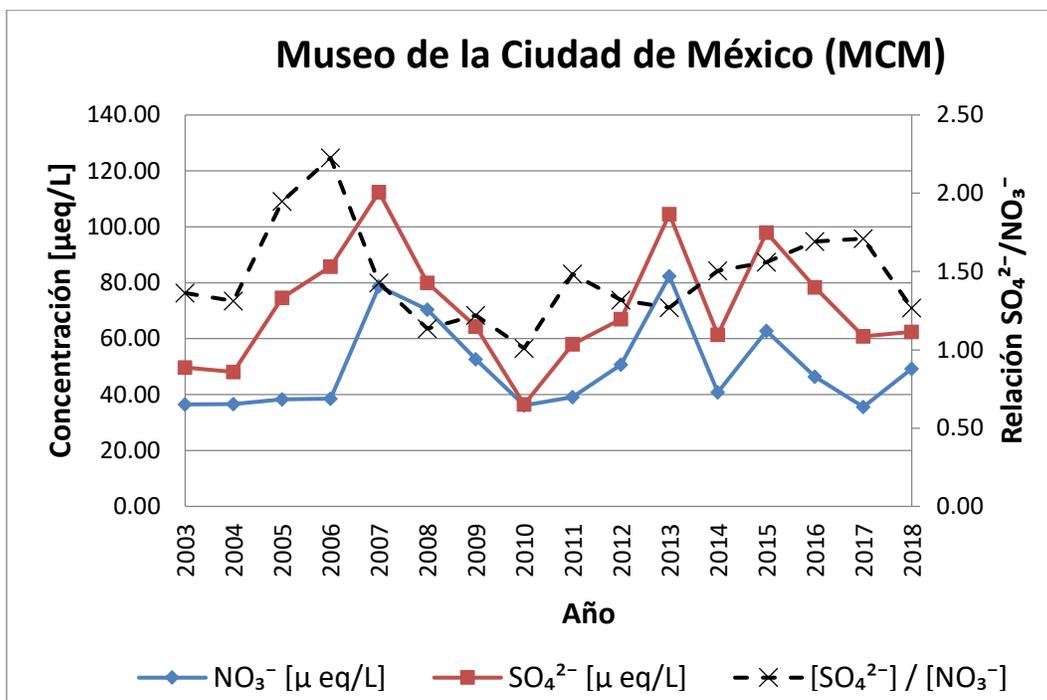


Figura A4. 9. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Museo de la Ciudad de México (MCM)

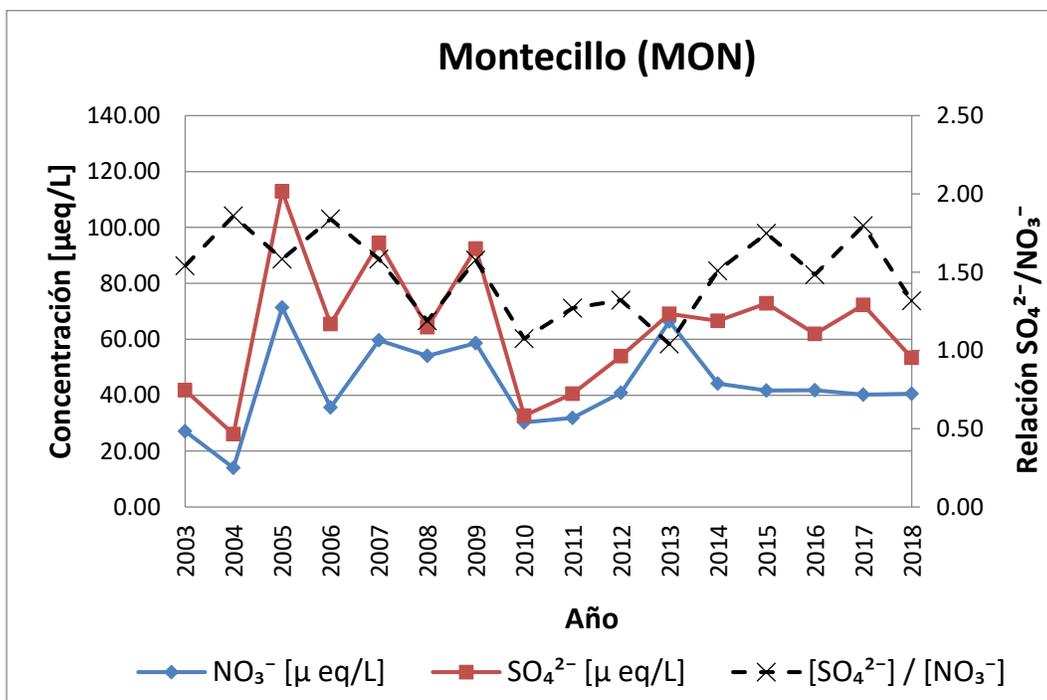


Figura A4. 10. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Montecillo (MON)

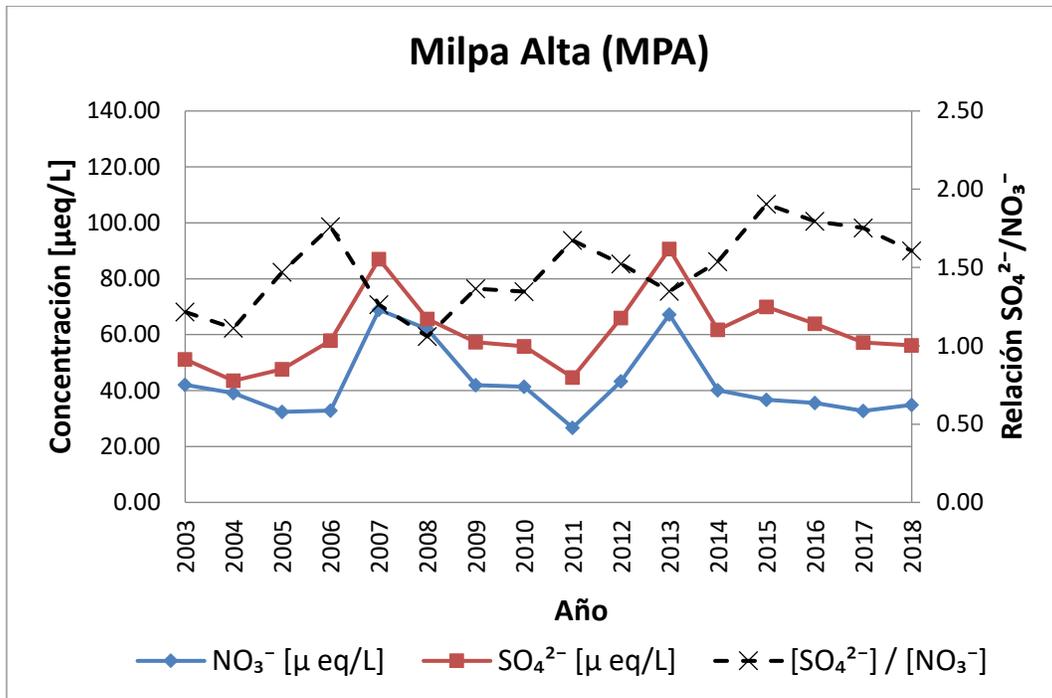


Figura A4. 11. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Milpa Alta (MPA)

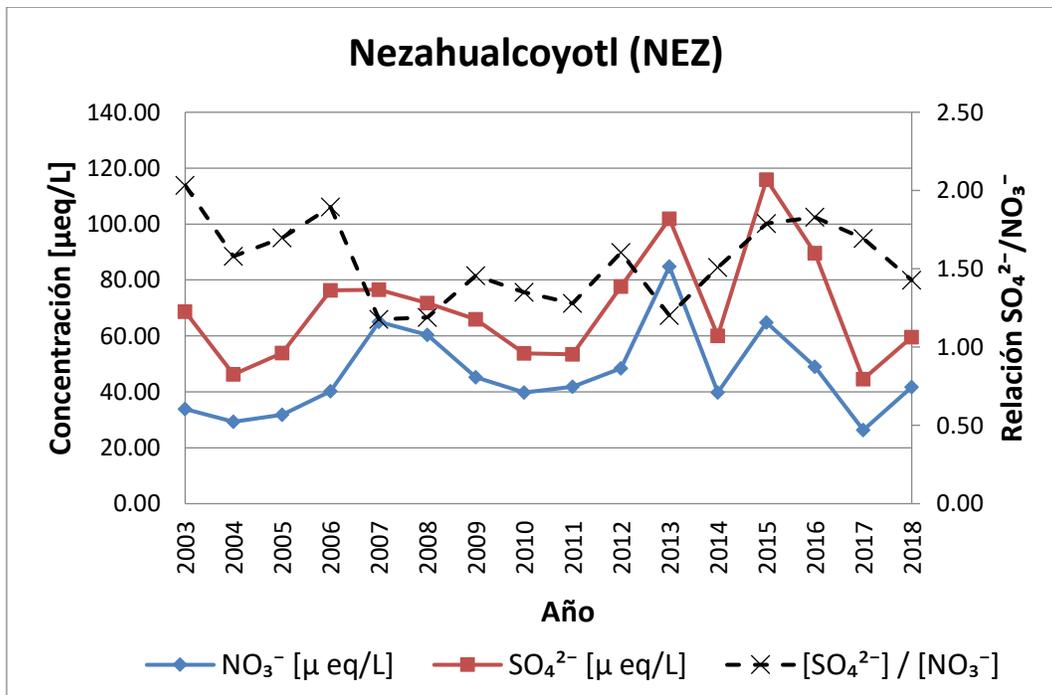


Figura A4. 12. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Nezahualcoyotl (NEZ)

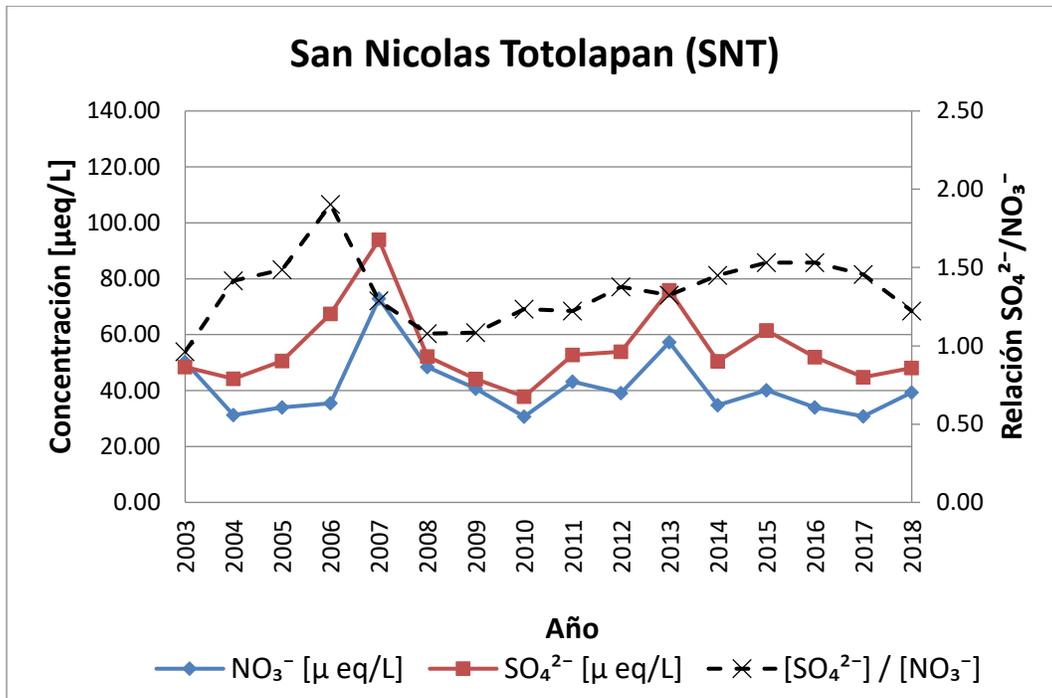


Figura A4. 13. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación San Nicolás Totolapan (SNT)

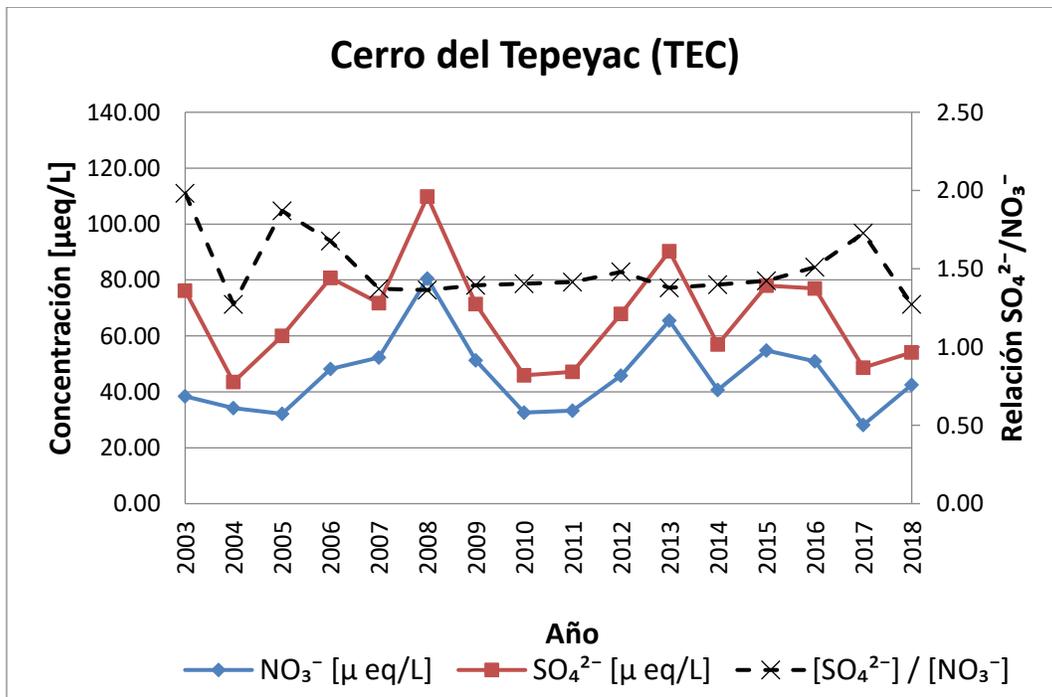


Figura A4. 14. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Cerro del Tepeyac (TEC)

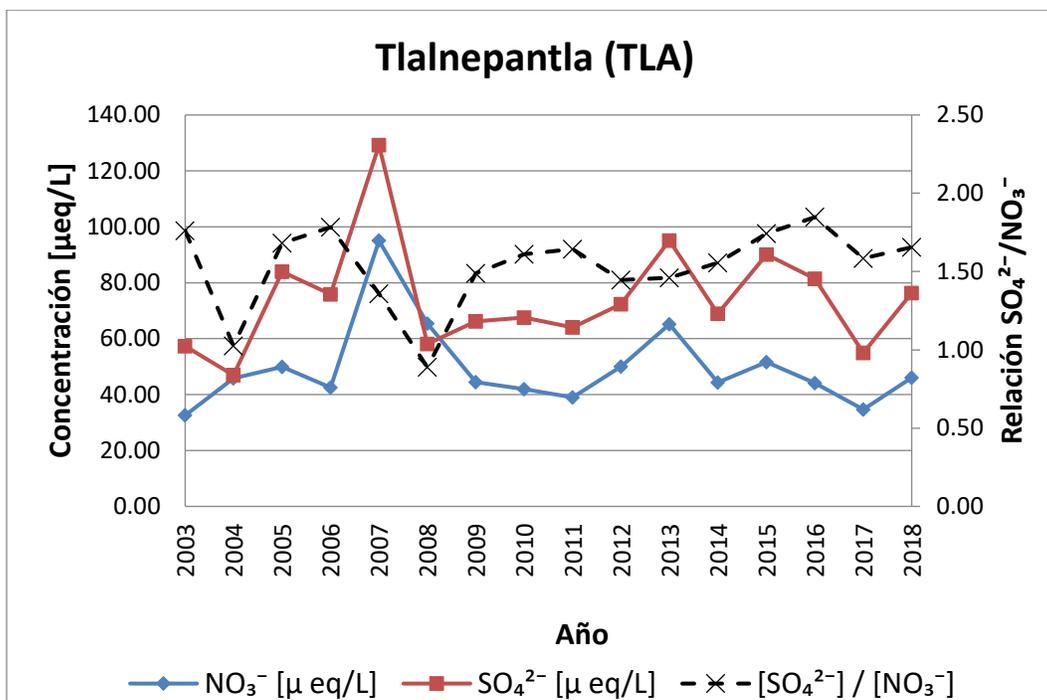


Figura A4. 15. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Tlalnepantla (TLA)

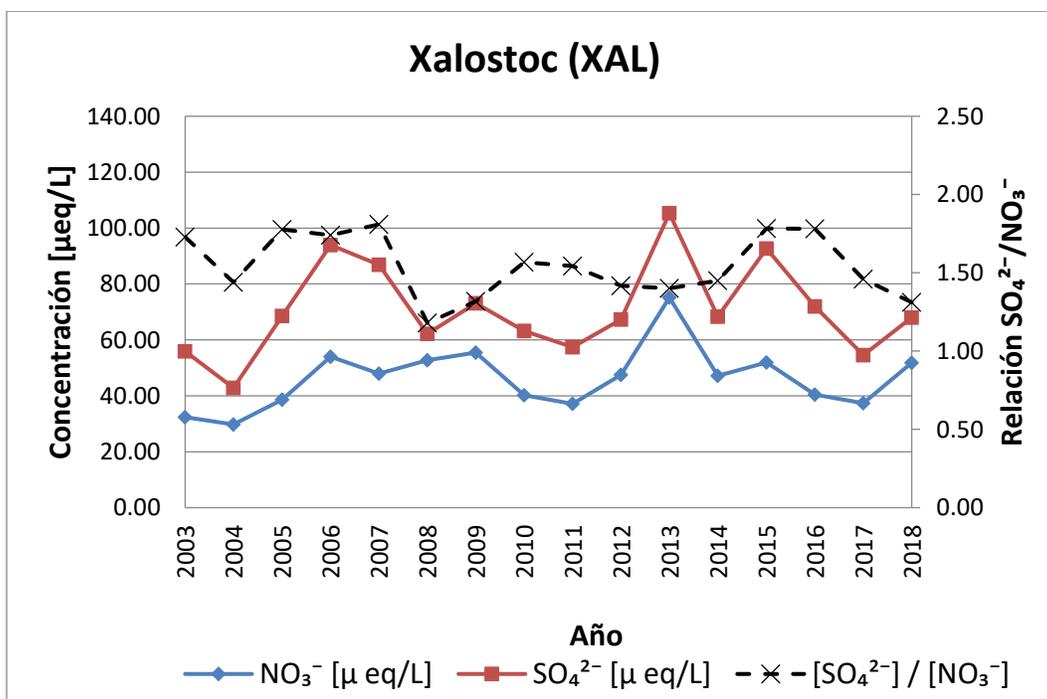


Figura A4. 16. Variación temporal de NO₃⁻, SO₄²⁻ y su relación en la estación Xalostoc (XAL)