

# La Campaña MILAGRO/INTEX-B

**Luisa T. Molina** *Molina Center for Energy and the Environment, La Jolla, CA y Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.* (ltmolina@mit.edu), **Sasha Madronich** *National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO.* (sasha@ucar.edu), **Jeffrey S. Gaffney** *University of Arkansas at Little Rock, AR.* (jsgaffney@ualr.edu), y **Hanwant B. Singh** *NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA.* (Hanwant.B.Singh@nasa.gov)

## Introducción

### La Contaminación del Aire en Megaciudades, su Transporte y Transformación.

Cerca de la mitad de la población mundial vive en áreas urbanas, de las cuales 70% vive en regiones subdesarrolladas (UNPD, 2006). Muchos de estos centros urbanos se están expandiendo rápidamente, lo cual tiene como consecuencia el crecimiento de ciudades y la formación de megaciudades (áreas urbanas con más de 10 millones de habitantes). Los asentamientos densamente poblados, pero bien planificados y administrados pueden reducir la necesidad de realizar cambios en el uso del suelo, a la vez que proporcionan infraestructura y servicios. Sin embargo, muchas áreas urbanas sufren de una expansión descontrolada, y sus actividades son la causa principal de los problemas ambientales. El crecimiento poblacional, el uso vehicular, y los mayores niveles de industrialización, han llevado inevitablemente a una mayor demanda de energía, a un mayor consumo de combustibles y al aumento de emisiones de contaminantes hacia la atmósfera. Este reto se torna particularmente serio en un mundo en desarrollo, donde el rápido crecimiento de las megaciudades está ocasionando contaminación atmosférica muy severa y sin precedentes (Molina y Molina, 2004; Molina et al., 2004).

Existe cada vez más mayor conciencia sobre la influencia que ejercen las emisiones contaminantes provenientes de áreas urbanas e industriales sobre la calidad del aire y el cambio climático a escala regional, continental y global. Las emisiones urbanas e industriales del mundo desarrollado, y ahora también de las megaciudades, tienden a cambiar la composición química de la troposfera vientos debajo de ellas. Las emisiones de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO) y compuestos orgánicos volátiles (COVs) conducen a la formación de smog fotoquímico y de muchos oxidantes asociados con él, degradando la calidad del aire y amenazando la salud, tanto humana como de los ecosistemas en general. En escalas mayores, estas mismas emisiones estimulan la producción de ozono, un poderoso gas de efecto invernadero dentro de la troposfera libre, contribuyendo significativamente al calentamiento global. Las áreas urbanas e industriales también son una fuente importante de gases de efecto invernadero por ellas mismas, incluyendo dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), y halocarbonos. Las emisiones de óxido de nitrógeno y óxido de azufre se convierten en ácidos fuertes a través de los procesos fotoquímicos de la atmósfera en escalas regional y continental, generando lluvia ácida que cae sobre ecosistemas sensibles. Las emisiones primarias de origen antropogénico de aerosoles carbonáceos, y de contaminantes precursores de aerosoles secundarios, tales como  $\text{NO}_x$ , COVs,  $\text{SO}_2$ , y  $\text{NH}_3$ , conducen a

en niveles muy elevados de aerosoles finos que afectan tanto a la calidad del aire de las localidades donde son emitidos, como a miles de kilómetros vientos abajo al modificar la microfísica de la formación de nubes.

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

MILAGRO (Megacity Initiative: Local And Global Research Observations) es el primer proyecto de colaboración internacional enfocado en caracterizar la exportación de contaminantes atmosféricos generados en megaciudades. La campaña de mediciones de campo fue auspiciada por la Fundación Nacional de la Ciencia (NSF), el Departamento de Energía (DOE) la Agencia Nacional de Aeronáutica y del Espacio (NASA) de los Estados Unidos, y por muchas instituciones mexicanas, incluyendo la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la Comisión Ambiental Metropolitana del Valle de México (CAM), el Consejo Nacional de la Ciencia y Tecnología (CONACYT) y Petróleos Mexicanos (PEMEX). En total incluyó la participación de más de 150 instituciones de México, Estados Unidos y Europa, reuniendo a más de 450 investigadores y técnicos de 30 nacionalidades diferentes.

### La Calidad del Aire en la Megaciudad de México

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), una de las megaciudades más grandes del mundo y la ciudad más poblada de Norteamérica, fue seleccionada como caso de estudio para la Campaña MILAGRO. Las investigaciones anteriores sobre la contaminación del aire en la ZMVM generaron el marco ideal para la planeación de MILAGRO, en particular la Campaña MCMA-2003, auspiciada por la Comisión Ambiental Metropolitana y coordinada por el Programa Integral sobre Contaminación del Aire Urbano, Regional y Global, programa interdisciplinario iniciado en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) para estudiar los problemas de contaminación del aire ocasionados por actividades humanas en ciudades grandes (Molina y Molina, 2002). Los primeros resultados de este programa tomaron como caso de estudio la Ciudad de México, fueron publicados en diversos artículos técnicos y científicos, y sirvieron de base para el programa de gestión de calidad del aire local para los próximos diez años, PROAIRE 2002-2010 (CAM, 2002). Una de las recomendaciones principales fue la necesidad de realizar un mayor número de mediciones de campo para actualizar y mejorar el inventario de emisiones, así como el conocimiento de los procesos químicos, de dispersión y transporte de los contaminantes emitidos hacia la atmósfera de la ZMVM (Molina y Molina, 2002).

La ZMVM se localiza en una cuenca a una altitud de 2240 m sobre el nivel medio del mar. La cuenca de la meseta mexicana está rodeada en tres lados por cordilleras, presentando dos aberturas, una en el norte relativamente amplia y una pequeña en el sursureste, como se puede observar en el mapa topográfico de la ZMVM mostrado en la Figura 1. Durante el siglo XX la ZMVM experimentó un gran incremento en la población y en el área urbanizada como resultado de los contingentes de migrantes provenientes de otras

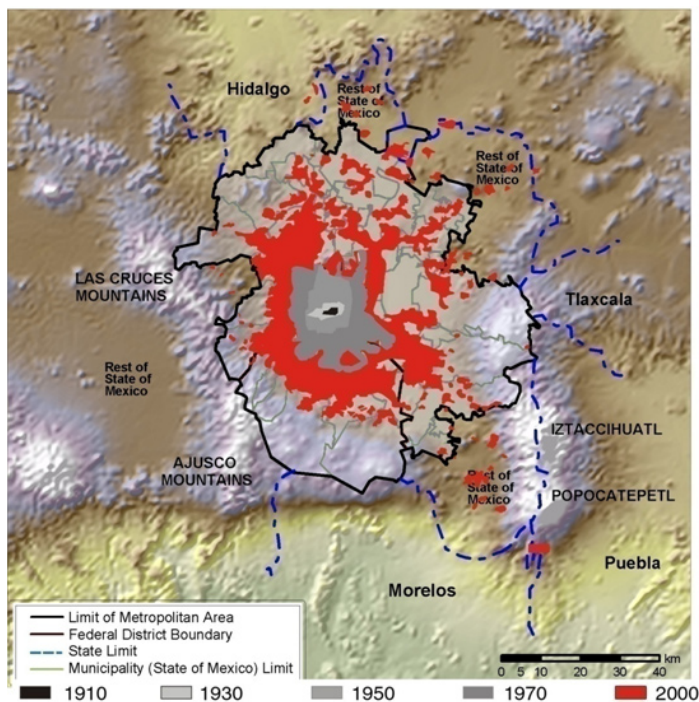


Figura 1. Mapa topográfico de la ZMVM mostrando el fenómeno de la expansión urbana (Molina y Molina, 2002)

partes del país atraídos por el crecimiento económico e industrial de la ciudad. La población del área metropolitana pasó de menos de 3 millones de habitantes en 1950 a más de 18 millones en el año 2000, cubriendo una extensión de ~1500 km<sup>2</sup>; lo que corresponde a un aumento aproximado de 10 veces en 50 años. Actualmente el área metropolitana con casi 20 millones de habitantes, 40,000 industrias y 4 millones de vehículos consume más de 40 millones de litros de combustible al día y produce miles de toneladas de contaminantes. La altitud elevada y el clima templado facilitan la producción de ozono y la formación de aerosoles secundarios durante todo el año. La contaminación del aire generalmente es peor durante la temporada de invierno debido a que las lluvias disminuyen y las inversiones térmicas son más frecuentes (Molina y Molina, 2002).

Las acciones emprendidas en la década pasada por el gobierno de la Ciudad de México produjeron avances significativos en el mejoramiento de la calidad del aire. Se registraron disminuciones importantes en las concentraciones de contaminantes criterio, tales como plomo, monóxido de carbono y dióxido de azufre. Esto se debió al desarrollo de exhaustivos programas de gestión y evaluación de la calidad del aire a través de la implementación de sistemas de monitoreo (Molina et al., 2002). La Figura 2 muestra las tendencias de la calidad del aire en la ZMVM respecto a diversos contaminantes. A pesar de estos avances, los habitantes de la ZMVM continúan expuestos a concentraciones peligrosas de contaminantes atmosféricos, especialmente de materia particulada (PM) y ozono, dos de los contaminantes más importantes desde el punto de vista de salud pública (Evans et al., 2002).

La Campaña MCMA-2003 se llevó a cabo en abril del 2003, cuando los procesos fotoquímicos son más intensos durante el año. En esta campaña se instrumentó un supersitio de medición en el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA), institución que forma parte del Instituto Nacional de Ecología

(INE) de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). Se emplearon instrumentos con tecnología de punta desarrollados por diversos investigadores de EUA y Europa. Se utilizó también un laboratorio móvil (Aerodyne Research Inc., ARI) para realizar mediciones en varios puntos de la ZMV. La Campaña MCMA-2003 generó una base de datos muy extensa con información científica muy valiosa que fue fundamental para la planeación de la campaña MILAGRO. Los detalles y principales resultados de la Campaña MCMA-2003 fueron publicados por Molina et al. (2007).

## La Campaña MILAGRO

La Campaña MILAGRO es un proyecto de colaboración internacional, donde diversas instituciones, universidades y agencias ambientales han evaluado los impactos regionales de la pluma de contaminantes de la Ciudad de México, y así comprender los impactos urbanos sobre el clima global producidos por una megaciudad. Los objetivos específicos de esta campaña incluyeron la cuantificación temporal y espacial de la pluma de contaminantes, analizando las transformaciones físicas y químicas de los contaminantes, y la interacción de la pluma con sus alrededores.

La fase inicial de MILAGRO se realizaron múltiples mediciones de contaminantes durante marzo del 2006. Se utilizaron una amplia gama de instrumentos en sitios a nivel de superficie, aeronaves y satélites. Se instrumentaron tres supersitios distanciados 30 km cada uno de ellos, con el fin de examinar la evolución de la pluma contaminante, el primer sitio se ubicó dentro del área urbana en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP, "T0"), el segundo en las afueras de la ciudad en la Universidad Tecnológica de Tecámac en el Estado de México ("T1"), y el tercero completamente fuera de la zona urbana en el Rancho La Bisnaga en el Estado de Hidalgo ("T2"). Las designaciones "T0", "T1", y "T2" hacen referencia al transporte de la pluma en diferentes puntos de espacio y tiempo. De manera adicional se emplearon otras plataformas de medición dentro y fuera de la Ciudad de México, incluyendo laboratorios móviles equipados con instrumentos para monitorear contaminantes y parámetros ambientales; entre estos instrumentos se utilizaron sistemas LIDAR, basados en la medición remota de la absorción de la luz a frecuencias específicas por diferentes contaminantes. También se emplearon siete aeronaves equipadas con diversos

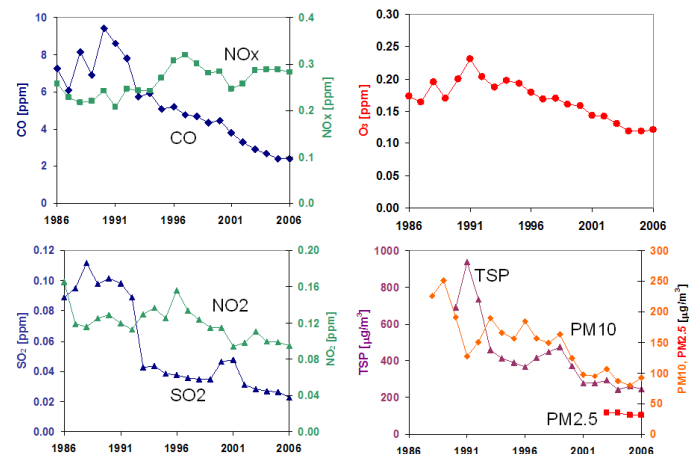


Figura 2. Las tendencias de la calidad del aire de la ZMVM (Ciudad de México, Gobierno del Distrito Federal 2006; [www.sma.df.gob.mx/simat](http://www.sma.df.gob.mx/simat)).

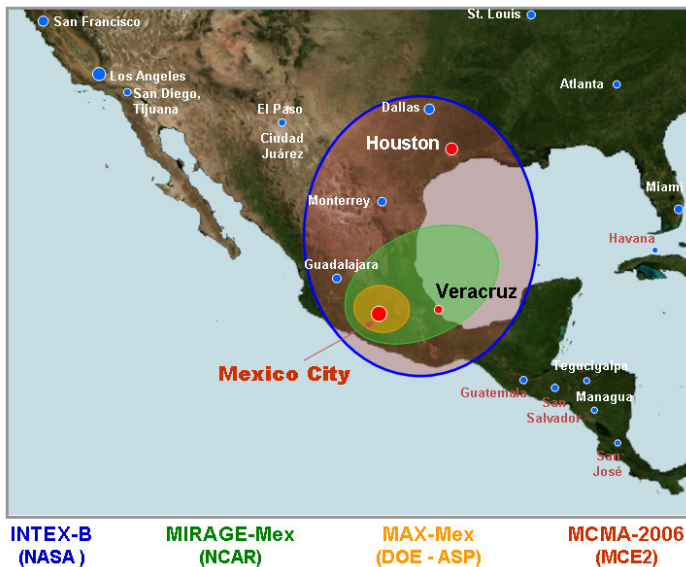


Figura 3. Cobertura geográfica de la Campaña MILAGRO.

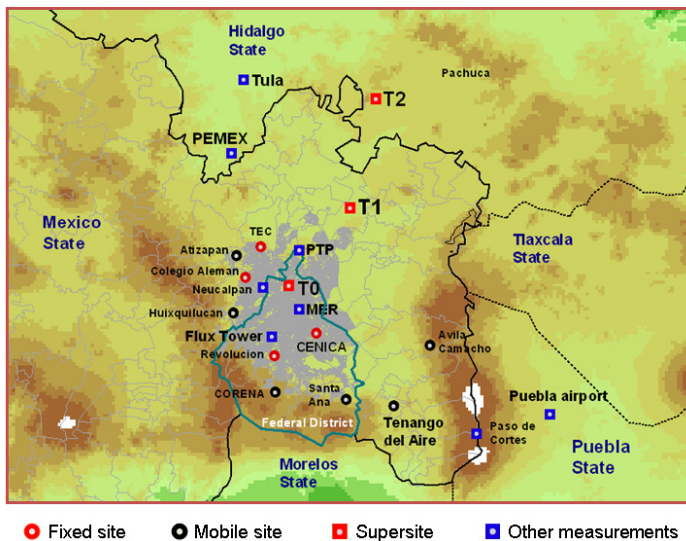


Figura 4. Sitios de medición a nivel superficie durante la Campaña MILAGRO.

instrumentos científicos, teniendo como base Veracruz, Puebla, México, Houston. Las mediciones proporcionaron información atmosférica a diversas altitudes sobre una vasta región. Asimismo, los instrumentos satelitales dirigidos cubrieron un área geográfica aún mayor. La Figura 3 muestra la cobertura geográfica de MILAGRO, y la Figura 4 los sitios fijos a nivel de superficie.

La campaña MILAGRO se dividió en cuatro componentes:

1) La campaña MCMA-2006 (Mexico City Metropolitan Area – 2006) investigó las emisiones y concentraciones de contaminantes dentro de la capa de mezclado en la cuenca de la Ciudad de México, así como su transporte y transformación, y sus efectos en la salud humana. MCMA-2006 fue dirigida por el Molina Center for Energy and the Environment (MCE2) con el apoyo del NSF y DOE de Estados Unidos, varias agencias de investigación mexicanas, incluyendo CAM, INE, CONACYT y PEMEX, y diversas instituciones europeas.

El propósito principal de MCMA-2006 fue fortalecer la base científica para la evaluación y el diseño de políticas para mejorar

de la calidad del aire en la ZMVM, mediante el desarrollo de conocimiento científico que nos ayude a entender mejor los procesos de generación de contaminantes, su dispersión, transporte y transformación en la atmósfera de la ZMVM; así como los patrones de exposición de la población a estos contaminantes y sus efectos sobre la salud. Los datos requeridos acerca de aerosoles, COVs y otros gases, la meteorología y radiación solar se obtuvieron a través de mediciones realizadas en el supersitio T0, en una torre de flujos ubicada cerca del centro de la ciudad, en la refinería de Tula y en la zona industrial de Naucalpan, incluyendo también mediciones con un laboratorio móvil altamente equipado, un avión ultraligero y diversas unidades fijas y móviles colocadas en sitios representativos urbanos y frontera de la ZMVM. Además, se llevaron a cabo dos estudios sobre la salud.

Con el objeto de contribuir a la educación y capacitación de jóvenes investigadores, y a la concientización de la sociedad sobre los problemas de la contaminación atmosférica, el Molina Center, en colaboración con el INE y otras instituciones locales, desarrolló una serie de actividades educativas y de difusión, incluyendo conferencias, talleres de trabajo, visitas guiadas, y un concurso de carteles y ensayos, realizados de manera paralela a las actividades científicas de medición (<http://mce2.org>).

2) El programa MIRAGE-Mex (Megacity Impacts on Regional and Global Environments - Mexico) investigó las transformaciones químicas y físicas de los gases y materia particulada en la pluma de contaminantes producida por la Ciudad de México, como caso de estudio para analizar los impactos de las megaciudades en el clima y en la composición atmosférica regional y global. MIRAGE-Mex fue dirigido por el National Center for Atmospheric Research (NCAR) en colaboración con investigadores y académicos patrocinados por el NSF. Los objetivos específicos fueron: (1) cuantificar la extensión de espacio y persistencia temporal de la pluma de contaminación emitida por la Ciudad de México; (2) identificar y cuantificar las transformaciones químicas y físicas de los gases y aerosoles en la pluma, en especial los procesos que conllevan a la eliminación de estos contaminantes en la atmósfera; (3) cuantificar los efectos que tiene la pluma en los oxidantes regionales, en el balance radiativo y el clima; y (4) examinar las interacciones de la pluma urbana con el aire de fondo y con contaminantes emitidos por otras fuentes, tales como contaminantes regionales antropogénicos, quema de biomasa, y emisiones provenientes de la vegetación. La aeronave C-130 del NCAR/NSF empleó instrumentos científicos con tecnología de punta para tomar muestras del aire a diferentes distancias y alturas sobre la Ciudad de México para estudiar cómo los gases y partículas “envejecen” durante su transporte, analizando las propiedades químicas, físicas y ópticas que tienen el potencial de afectar la calidad del aire, el sistema meteorológico y el clima en escalas geográficas mayores. Se utilizó un segundo avión (Twin Otter) para investigar los impactos en la composición local y regional de la atmósfera provocados por incendios forestales. Otros investigadores de MIRAGE-Mex colocaron sus instrumentos en el supersitio T1 para examinar la química y física del aire durante su salida de la Ciudad de México.

3) La campaña MAX-Mex (Megacity Aerosol Experiment) se enfocó en la formación y los cambios en la composición de los aerosoles de la megaciudad de México durante su transporte, y en cómo la naturaleza química y física de éstos afecta los coeficientes

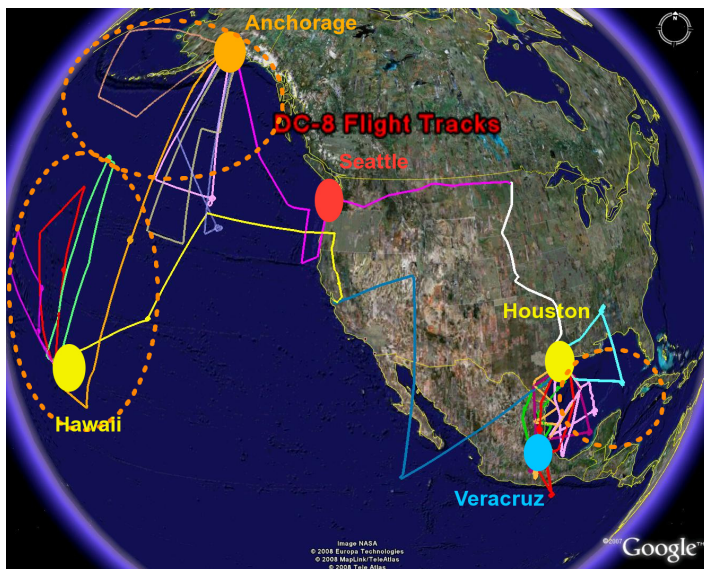


Figura 5. Trayectorias y bases de vuelo de la aeronave DC-8 de INTEX-B en Houston, TX (3/1-21/2006), Honolulu, Hawaii (4/17-30/2006), y Anchorage, Alaska (5/1-15/2006). También se muestran los sitios de operación para las aeronaves DC-8 (círculos amarillos); C-130 (círculo rojo); y C-130, J-31, B-200, G-1 (círculo azul).

radiativos de dispersión y de absorción. MAX-Mex fue dirigido del Programa de Ciencias Atmosféricas de la División de Investigación de Cambio Climático del Departamento de Energía de Estados Unidos (DOE) en colaboración con científicos auspiciados por el NSF, NASA, y diferentes instituciones mexicanas. Las mediciones de diversas propiedades de los aerosoles y gases precursores a través de la evolución de la pluma se realizaron con ayuda de un LIDAR instalada en la aeronave Gulfstream (G-1) del DOE operada por científicos de la NASA. También se utilizaron una gran cantidad de instrumentos instalados en los sitios T0 y T1, donde se puso particular interés en los aerosoles cuyo tamaño es menor a un micrómetro y que al tener una longevidad muy grande, afectan el forzamiento radiativo a nivel regional y global.

4) La campaña INTEX-B (Intercontinental Chemical Transport Experiment–Phase B) fue una campaña completamente integrada y diseñada para estudiar el transporte y transformación de gases y aerosoles en escalas transcontinentales e intercontinentales, así como para analizar su impacto en la calidad del aire y el clima. Para poder lograr este objetivo era necesario relacionar las observaciones realizadas desde el espacio con las realizadas en aeronaves y a nivel de superficie. Los objetivos específicos de INTEX-B/MILAGRO fueron: (1) investigar la extensión y la persistencia del flujo de salida de la contaminación en México; (2) estudiar el transporte y la evolución de la contaminación proveniente de Asia y sus efectos en la calidad del aire y el clima en la región oeste de Norteamérica; (3) trazar un mapa de las emisiones antropogénicas y biogénicas, y relacionar la composición atmosférica con las fuentes y sumideros; (4) caracterizar los efectos de los aerosoles sobre la radiación solar; y (5) validar las observaciones realizadas en el espacio sobre la composición troposférica.

Las contribuciones de INTEX-B para la Campaña MILAGRO y la fase del Pacífico de INTEX-B realizadas de manera conjunta con el NSF/IMPEX están incluidas en este artículo. Tres aeronaves equipadas con tecnología de punta en química y radiación, un (DC-

8 y J-31 de la NASA, y un C-130 del NSF/NCAR) constituyeron las plataformas principales para las mediciones aéreas dentro de este estudio, mismas que se mantuvieron en constante coordinación y comunicación con las estaciones a nivel de superficie y con los satélites (<http://cloud1.arc.nasa.gov/intex-b>; <http://www.joss.ucar.edu/milagro/>). La Campaña INTEX-B/MILAGRO se llevó a cabo en dos partes durante la primavera del 2006. La primera parte se enfocó en la contaminación sobre la Ciudad de México (1 al 21 de marzo) y la segunda parte, en la contaminación procedente de Asia (17 de abril al 15 de mayo). Durante la primera parte, la aeronave DC-8 fue operada desde Houston, Texas con vuelos sobre México y el Golfo de México, mientras que el J-31 y el C-130 del NSF/NCAR operaron desde Veracruz, México. Durante la segunda parte, la aeronave DC-8 tuvo su base en Honolulu, Hawaii (17 al 30 de abril) y en Anchorage, Alaska (1 al 15 de mayo); mientras que la aeronave C-130 del NSF/NCAR en Seattle, Washington (17 de abril al 15 de mayo). El experimento contó con el apoyo de pronósticos proporcionados por modelos meteorológicos y químicos, observaciones de satélite, redes de monitoreo a nivel de superficie y ozonosondas. La Figura 5 muestra las trayectorias que voló la aeronave DC-8 durante INTEX-B/MILAGRO y las ubicaciones de las plataformas aéreas clave. A través de estos sitios in situ y remotos se obtuvo una gran cantidad de datos relacionados con la composición atmosférica sobre México y el Pacífico. Asimismo, se corrieron modelos globales y regionales como apoyo en el análisis de datos, proporcionando simulaciones de los procesos físicos y químicos a lo largo de las trayectorias aéreas de las aeronaves.

## Resultados Preliminares de la Campaña MILAGRO

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

### Meteorología (Urbana/Regional)

La Campaña MILAGRO proporcionó mediciones meteorológicas de una de las áreas urbanas más grandes del mundo. La situación meteorológica durante MILAGRO ha sido examinada por Fast et al. (2007). Durante la Campaña MILAGRO se presentaron seis tipos de episodios meteorológicos, representando diferentes regímenes de transporte de la pluma de contaminantes (de Foy et al., 2008). Esto contrasta con los tres tipos de episodios identificados durante la campaña MCMA-2003 (de Foy et al., 2005). El mes de marzo vaticina el final de la época de secas, y el año 2006 no fue la excepción en relación con campañas anteriores. Durante la primera parte del mes, el clima se mantuvo despejado y seco en la meseta central de México, pero con humedad creciente y convectividad hacia el final del mes. En la mayoría de los días, los flujos a gran escala fueron relativamente débiles y se dirigieron principalmente hacia el Golfo de México, pese a que también hubo un poco de recirculación a escala regional. De acuerdo con estudios anteriores, la altitud de

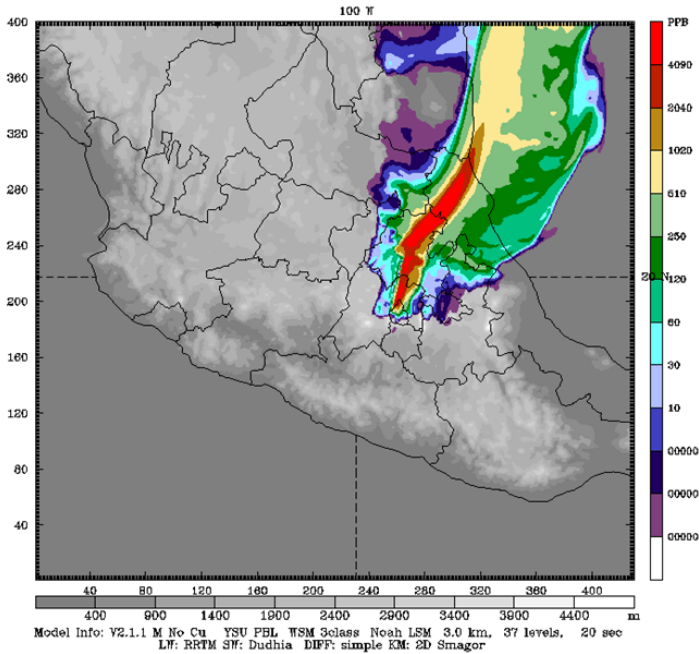


Figura 6. Distribución del gas trazador (CO<sub>2</sub>) de la Ciudad de México emitido el día 18 de marzo y mostrado el 19 de marzo del 2006 (18:00 hora local), utilizando el modelo WRF de NCAR. (Figura cortesía de W. Skamarock).

la capa límite planetaria (en adelante, PBL), medida a través de radiosondas, perfiladores, y sensores LIDAR a nivel superficie y en aeronaves, registró aumentos rápidos durante las últimas horas de la mañana y, excediendo en algunos días 4 km sobre el nivel del suelo (Shaw et al., 2007), con inversiones térmicas frecuentes (Burton et al., 2007). La profundidad observada de la PBL durante la noche fue variable y su tendencia fue mayor a la pronosticada por los modelos, tal vez debido a las diversas perturbaciones urbanas. La orografía del área circundante de la ZMVM produce vientos de superficie complejos; no obstante, la cuenca se ventila diariamente con poca acumulación de contaminantes día tras día (de Foy et al., 2006; de Foy et al., 2008). El rápido crecimiento de la PBL y su declive en las últimas horas de la tarde conlleva a la incorporación de aire contaminado dentro del flujo a escala sinóptica en la troposfera libre. Esto fue evidente en los días 18 y 19 de marzo, cuando vientos fuertes del suroeste transportaron contaminantes de la Ciudad de México hacia la frontera costera México-Texas (Figura 6). Esto permitió un muestreo cuasi-Langragiano del aire cerca de la ZMVM por la aeronave G-1 el 18 de marzo, y el 19 de marzo viento abajo por la aeronave C-130. Los globos controlados a diferentes altitudes confirmaron estas trayectorias (Voss et al., 2007).

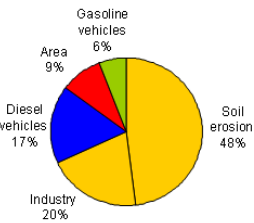
## Medición de Emisiones

La caracterización y cuantificación de las emisiones de contaminantes primarios PM y en forma de gas es una tarea difícil en cualquier área urbana. Sin embargo, cuando se trata de una megaciudad en rápido crecimiento como la ZMVM, puede ser una tarea un tanto abrumadora. La Figura 7 presenta el inventario de emisiones de la ZMVM del 2004 para PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, COV y NO<sub>x</sub>. Las fuentes de emisiones móviles representan una fracción significativa de la carga total de las emisiones antropogénicas. Las observaciones del estudio de 2003 revelaron que los vehículos automotores de la ZMVM producen cantidades abundantes de PM primarios, carbono elemental, hidrocarburos aromáticos policíclicos adheridos a partículas (PAHs), CO y una gran variedad de contaminantes tóxicos atmosféricos, tales como formaldehído, acetaldehído, benceno, tolueno, y xilenos (Molina et al., 2007).

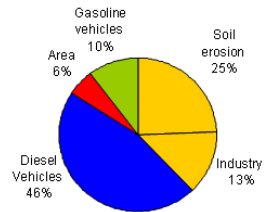
Tanto en la Campaña MCMA-2003 como en MILAGRO se han desarrollado técnicas nuevas para evaluar los inventarios de emisiones utilizados en los modelos de calidad de aire. A continuación presentamos brevemente dos de estas técnicas.

Durante la Campaña MCMA-2003 se demostró por vez primera la viabilidad de utilizar técnicas de covarianza turbulenta en combinación con sensores de respuesta rápida para medir flujos de compuestos volátiles orgánicos (COVs) y CO<sub>2</sub> dentro de un distrito urbano (Velasco et al. 2005; 2007a). Los resultados de estas mediciones indicaron que las emisiones estimadas por el inventario eran esencialmente correctas para ese sector de la ciudad. Durante la Campaña MILAGRO, se instaló un segundo sistema de flujos en un nuevo distrito ubicado cerca del centro de la Ciudad de México (ver Figura 8). A pesar de que estas mediciones consideraron solo un número determinado de especies de COVs y representan las emisiones de un solo sitio de la ciudad, sirvieron de nueva cuenta para evaluar las emisiones reportadas por las autoridades locales (Velasco et al., 2007). En MILAGRO, se midieron de manera paralela flujos de aerosoles utilizando un Espectrómetro de Masas

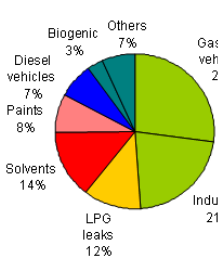
### PM<sub>10</sub> (20,600 tons/yr)



### PM<sub>2.5</sub> (6,600 tons/yr)



### VOC (532,000 tons/yr)



### NO<sub>x</sub> (180,000 tons/yr)

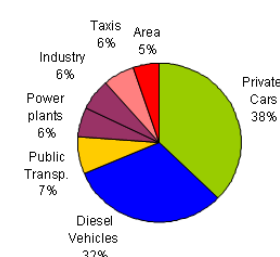


Figura 7. Fuentes emisoras dentro de la Ciudad de México en 2004 (CAM, 2006).

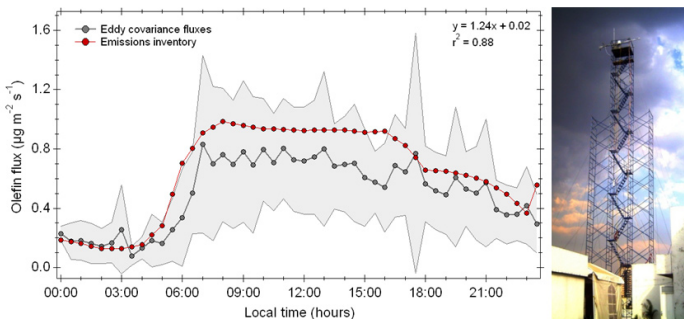


Figura 8. Comparación entre las mediciones de flujos de olefinas y las estimaciones de las emisiones presentadas en el inventario de emisiones locales (Velasco et al., 2007b).

para Aerosoles de Aerodyne (Grivicke et al., 2007).

Durante las Campañas MCMA-2002 & 2003 y MILAGRO 2006, el laboratorio móvil de Aerodyne realizó mediciones de los índices de emisión de las flotas vehiculares en condiciones reales de movimiento para diversas clases de vehículos y a diferentes velocidades en la Ciudad de México (Zavala et al., 2006). Se midió la composición de las emisiones vehiculares incluyendo contaminantes tales como:  $\text{NO}_x$ , CO, de los principales COVs y partículas finas (PM1). Las emisiones totales de cada contaminante se determinaron usando mediciones paralelas de la cantidad de  $\text{CO}_2$  en la pluma de los vehículos, lo que permitió estimar la cantidad de combustible quemado y así el total de las emisiones. La Figura 9 presenta las tasas de emisión observadas en la Campaña MILAGRO 2006, incluyendo también las tasas de emisión utilizadas en los inventarios de emisiones y tasas obtenidas en estudios previos. De manera adicional, en el 2006 se midieron las tasas de emisión de HCHO durante los trayectos de traslado del laboratorio móvil ARI entre los sitios fijos de monitoreo dentro de la ciudad (Zavala et al., 2007).

Durante la Campaña MILAGRO se observaron concentraciones elevadas de aerosoles en los sitios a nivel de superficie y en las aeronaves. Estas partículas están formadas en su mayor parte por compuestos orgánicos, aun cuando también se observaron contribuciones significativas de carbono negro, materia crustal, sulfatos y nitratos. La quema de biomasa agrícola, de bosque y tiraderos de basura, contribuye fuertemente a la contaminación urbana y regional de la ZMVM (Yokelson et al., 2007; Moffet et al., 2007; Stone et al., 2008; Querol et al., 2008).

## Efectos Fotoquímicos Urbanos y Regionales

**Producción Urbana de Ozono.** La producción fotoquímica de ozono en la Ciudad de México es muy alta debido a las emisiones de  $\text{NO}_x$  y COVs que generan una formación muy fuerte de radicales, constituyendo la causa principal de la reactividad fotoquímica en la ciudad. Se realizaron mediciones de los radicales OH,  $\text{HO}_2$ , y  $\text{RO}_2$  en los sitios fijos de medición T0 y T1, y en la aeronave C-130. La producción de radicales en superficie es particularmente fuerte durante las horas matutinas, y las mediciones de OH concuerdan con los pronósticos de los modelos químicos, mientras que los radicales de peróxido exceden de manera consistente las estimaciones modeladas con niveles altos de  $\text{NO}_x$  (Case Hanks et al., 2007; Dusanter et al., 2007; Cantrell y Anderson, 2007). Zheng et al. (2008) observó que el  $\text{HNO}_3$  producido principalmente por la reacción OH con  $\text{NO}_2$  es regulado por la partición de gases y partículas.

Ambas, mediciones y simulaciones numéricas de transporte sugieren que la producción de  $\text{O}_3$  en la región fuente se encuentra limitada por COVs durante los periodos de actividad fotoquímica. Por ejemplo, las mediciones de superficie en la Campaña MCMA-2003 mostraron que el depósito primario de HOx yace en la reacción entre OH y  $\text{NO}_2$  (Shirley et al., 2006); las observaciones realizadas con las aeronaves durante MILAGRO-2006 mostraron abundantes productos de oxidación de  $\text{NO}_x$ , pero de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , relativamente bajo (Nunnermacker et al., 2008), siendo estas especies indicativas para la sensibilidad de producción de  $\text{O}_3$ . Estas mediciones revelaron una tasa de reactividad de  $\text{COV}/\text{NO}_x$  mayor en la ZMVM que en

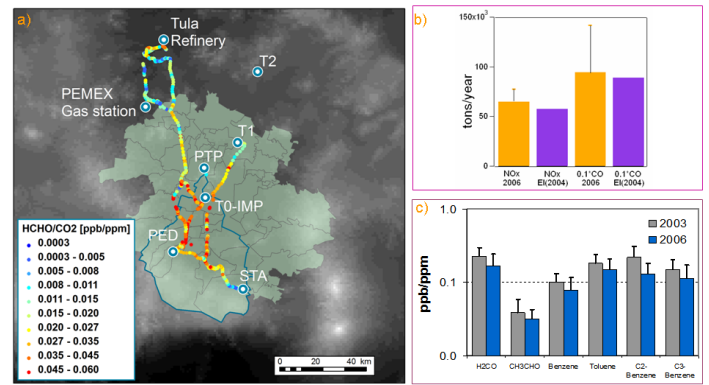


Figura 9. Información utilizada para caracterizar las emisiones de fuentes móviles en la Ciudad de México proveniente de datos colectados durante las Campañas MCMA-2003 y MCMA-2006. a) Se observaron distribuciones espaciales altamente heterogéneas, b) la comparación de mediciones realizadas en condiciones de movimiento (naranja) y las del inventario de emisiones locales (morado); c) la reducción observada en la tasa de emisiones de COVs en la ZMVM (Zavala et al., 2007).

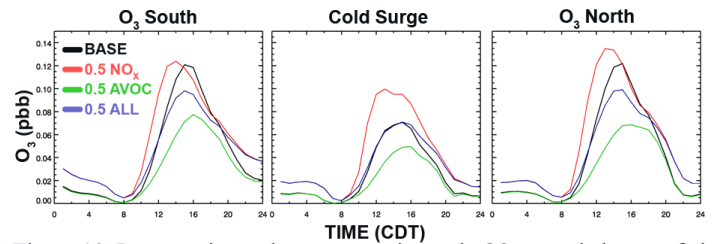


Figura 10. Las reacciones de concentraciones de  $\text{O}_3$  cerca de la superficie ante diferentes escenarios enfocados hacia la reducción de emisiones dentro de la ZMVM como región-fuente, y bajo diferentes condiciones meteorológicas identificadas durante la Campaña MCMA-2003, producidas con un modelo de transporte químico: 0.5  $\text{NO}_x$  representa una reducción de 50% en  $\text{NO}_x$ ; 0.5 COV representa una reducción de 50% en COV; 0.5 en todo representa reducciones del 50% en emisiones de  $\text{NO}_x$  y COV (Lei et al., 2008).

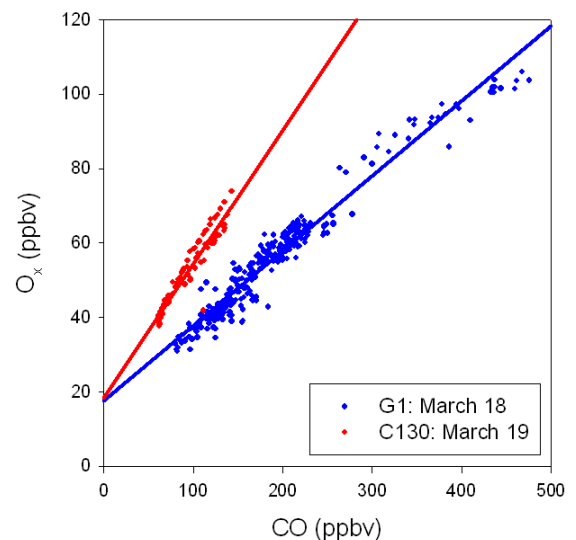


Figura 11. La evolución del  $\text{O}_x$  ( $= \text{O}_3 + \text{NO}_2$ ) versus las correlaciones de CO en la pluma de contaminantes de la Ciudad de México. El avión G-1 tomó muestras del aire en regiones cercanas a la Ciudad de México el día 18 de marzo (azul); asimismo, el C130 interceptó la pluma de contaminantes a 1000 km viento abajo (rojo) el 19 de marzo. (Zaveri et al., 2007).

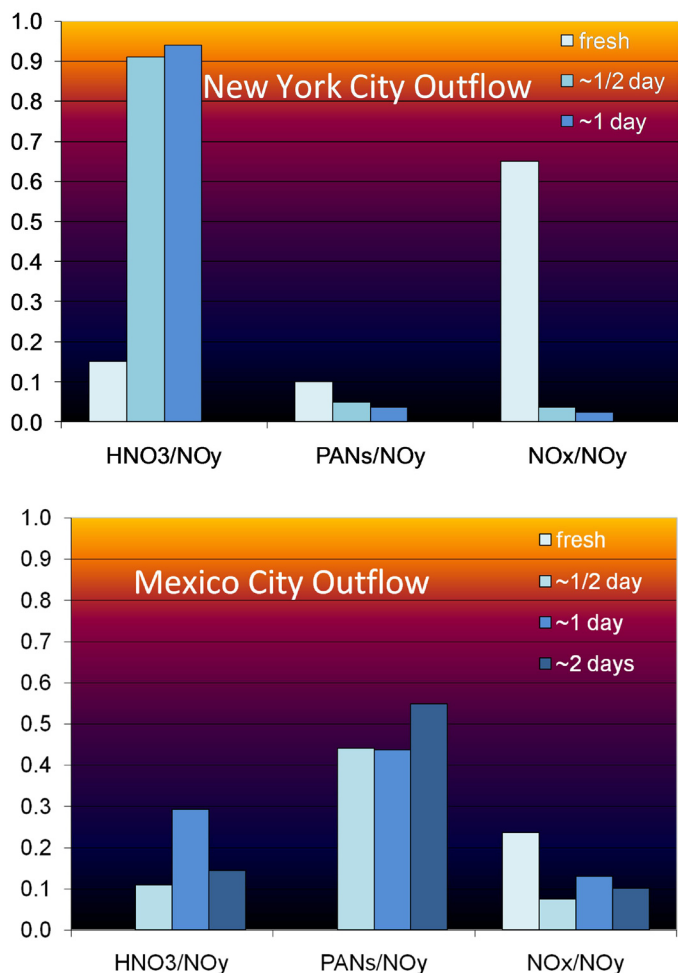


Figura 12. Niveles de nitrógeno reactivo en los flujos de salida de la Ciudad de México (panel inferior) y de la Ciudad de Nueva York (panel superior). Viento abajo de la Ciudad de México, una elevada fracción de PANs mantienen niveles de NO<sub>x</sub> que posibilitan la producción continua de O<sub>3</sub> (Flocke et al., 2007).

otras ciudades. La modelación y simulación del transporte químico presentó indicaciones de que la formación de O<sub>3</sub> estuvo limitada por COVs durante la campaña MCMA-2003 (Lei et al., 2007; Tie et al., 2007), y que la sensibilidad en la formación de O<sub>3</sub> depende de manera pequeña de las condiciones meteorológicas (Figura 10) (Lei et al, 2008). La tasa de producción de O<sub>3</sub> está dominada por la tasa de producción de radicales, la cual no sólo se atribuye a la fotólisis del O<sub>3</sub> y al formaldehído, sino también al procesamiento químico de O<sub>3</sub> y alcanos, y a fuentes heterogéneas de HONO (Volkamer et al., 2007; Sheehy et al., 2008). Esta sensibilidad tiene importantes implicaciones para las políticas ambientales dirigidas a la reducción del ozono.

Química regional. Es posible distinguir fácilmente los impactos regionales de las emisiones de la ZMVM, especialmente en las zonas del sureste, sur, y oeste donde la ZMVM presenta una influencia dominante. La presencia constante de contaminación sobre el Golfo de México aparentemente tiene su origen en diversas fuentes del sureste de los Estados Unidos, México y Centroamérica. Además de los contaminantes urbanos, existe evidencia clara de la propagación de gases y materia particulada generada por la quema de biomasa. Aun cuando no siempre es fácil estimar la contribución de contaminantes de la ZMVM en la región del Golfo, fueron pronosticados diversos encuentros con la pluma de contaminantes de la ZMVM y medidos con instrumentos a bordo de la aeronave C-130. Esto fue particularmente evidente en los días 18 y 19 de marzo durante el episodio cuasi-Langragiano donde se observó una razón de O<sub>3</sub>:CO elevada (Figura 11) aproximadamente 1000 km viento abajo, lo cual es indicativo de una producción continua de O<sub>3</sub> en los flujos de salida de la Ciudad de México.

Las observaciones realizadas por las aeronaves muestran que los aldehídos son los COVs más reactivos tanto en la PBL urbana como en el flujo regional de salida (Apel et al., 2007). Esto también fue pronosticado por el modelo WRF-Chem (Tie et al., en prep.). Los nitratos de peroxiacetil (PAN) constituyen las especies reactivas principales de nitrógeno en el flujo de salida (Flocke et al., 2007), manteniendo pequeños niveles de NO<sub>x</sub> que posibilitan la producción continua de O<sub>3</sub> a nivel regional. El papel sustancial que juegan los PAN en la ZMVM es contrastante con lo observado en otras megaciudades (Figura 12). Las actividades de modelación actuales están enfocadas en determinar hasta que punto se debe esto a los niveles iniciales altos de COV-NO<sub>x</sub> en la ZMVM, bajas temperaturas en la altitud del flujo de salida, y/o contribuciones de aldehídos a nivel regional. Por otro lado, el HNO<sub>3</sub> representó una fracción relativamente pequeña (5 a 20%) del NO<sub>y</sub> en aire “envejecido”, con menor evidencia por su pérdida en partículas de polvo (ver Figura 13, Hodzic et al., 2007).

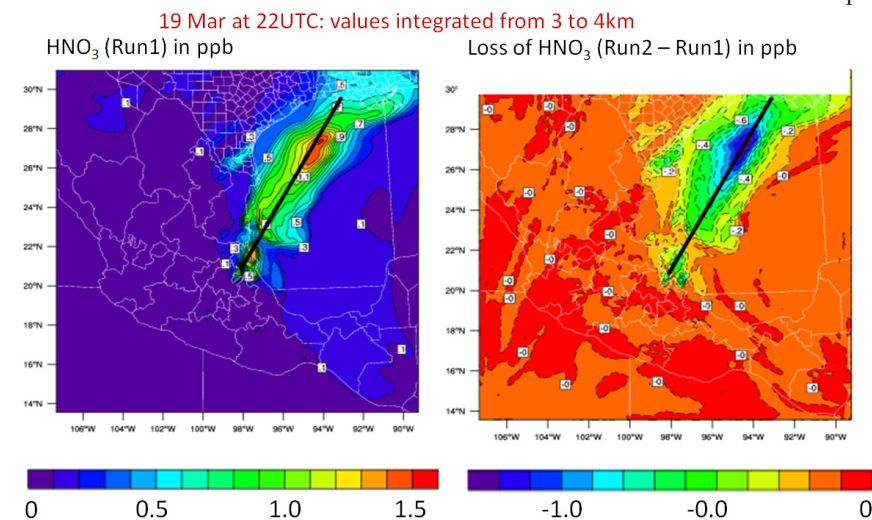


Figura 13. Simulaciones del modelo WRF-Chem para medir niveles de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) en la pluma de contaminantes de la Ciudad de México, presentadas con y sin su pérdida heterogénea en partículas de polvo encontradas viento abajo. El panel de la izquierda (Run 1) muestra el nivel de HNO<sub>3</sub> sin pérdida en las partículas de polvo. El panel de la derecha muestra la remoción de 2/3 partes del nivel de HNO<sub>3</sub> en la pluma de contaminantes utilizando este proceso (Hodzic et al., 2007).

Una gran cantidad de datos sobre ozono y sus precursores (COV, COVO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>y</sub>), radicales libres (OH/HO<sub>2</sub>), gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O), aerosoles, y una variedad de gases trazadores de la contaminación urbana (CO, halocarbonos) y quema de biomasa (HCN, CH<sub>3</sub>C) fueron colectados por la aeronave DC-8 de la NASA sobre escalas geográficas extensas. Actualmente

estos datos están siendo analizados e interpretados utilizando una variedad de modelos atmosféricos que a su vez están siendo validados a través de la comparación con las diferentes observaciones (Arellano et al., 2008). Se están preparando también diversos artículos científicos en relación a este tema para la Edición Especial MILAGRO/INTEX-B en la revista científica Atmospheric Chemistry and Physics (ACP).

**Evolución Química de Aerosoles.** Se ha observado que las partículas finas (PM1) de la Ciudad de México están dominadas en general por especies orgánicas (Salcedo et al., 2006). Durante la Campaña MCMA-2003 se observó que crecen rápidamente durante las horas de sol, mucho más rápido de lo que los modelos atmosféricos actuales o experimentos de simulación en el laboratorio pueden explicar con los gases precursores esperados (Volkamer et al., 2006). Durante la Campaña MILAGRO-2006 se utilizaron los datos colectados de un sitio de medición ubicado en una montaña en la zona noreste de la ZMVM para diferenciar los aerosoles orgánicos secundarios (SOA) ricos en oxígeno formados por procesos fotoquímicos a partir de aerosoles orgánicos primarios que se asemejan más a hidrocarburos, asociados con las emisiones hollín de los vehículos de la ZMVM, para demostrar la correlación entre aerosoles orgánicos secundarios y oxígeno impar ( $O_3 + NO_2$ ), como se ilustra en la Figura 14. La correlación observada entre  $O_x$  y SOA puede utilizarse para estimar los niveles de contaminación de SOA en diversas condiciones climatológicas y escenarios de emisiones (Herndon et al., 2008).

Las mediciones de carbono 14 y carbono 13 estable indican que entre el 45 y 78% del total de los aerosoles carbonaceos provienen de fuentes recientes de carbono, i.e., actividades de quema agrícola y de biomasa (incluyendo la quema de basura) en la ZMVM. Se detectaron mayores cantidades de aerosoles en el sitio T1 que en el sitio T0 como producto de la quema de biomasa, lo cual es consistente con la entrada significativa de combustibles fósiles a la megaciudad. Sin embargo, ambos sitios experimentaron fuertes impactos recientes de carbono atmosférico que podría derivarse de la quema local y regional, así como del transporte de aerosoles carbonaceos.

Recientemente se desarrolló un nuevo método para cuantificar la razón entre los átomos de oxígeno y carbono (O/C) en los aerosoles orgánicos usando un Espectrómetro de Masas de Aerosoles de Alta Resolución y a Tiempo de Vuelo (HR-ToF-AMS) (Aiken et al., 2008). Esta es la primera vez que este método se aplica a datos colectados durante vuelos de aeronaves instrumentadas para medir aerosoles. Los datos correspondieron a las mediciones del AMS a bordo del C-130 durante la Campaña MILAGRO 2006 (DeCarlo et al., 2007). En la Figura 15 se destacan dos de los resultados principales; el diagrama de la izquierda muestra un mapa con diversas trayectorias de vuelo de la aeronave C-130 coloreadas en función

del valor de la razón O/C de los aerosoles contaminantes de la Ciudad de México en función de la edad fotoquímica definida mediante la razón orgánicos. Se observa un claro incremento de  $NO_x$  a  $NO_y$  a manera de reloj. La disolución de la pluma se explica normalizando la concentración en los valores al irse alejando de la ciudad de aerosoles a los niveles de CO. Panel de la izquierda: concentraciones; panel de la derecha: concen-

a 0.9. Aún sobre la Ciudad de México, la razón O/C alcanza valores de  $\sim 0.4$  y más, lo cual es indicativo de aerosoles altamente oxigenados. Esto podría deberse a los vientos que cruzan la ciudad durante las horas de la tarde, cuando la formación fotoquímica de aerosoles orgánicos secundarios ha estado activa por varias horas

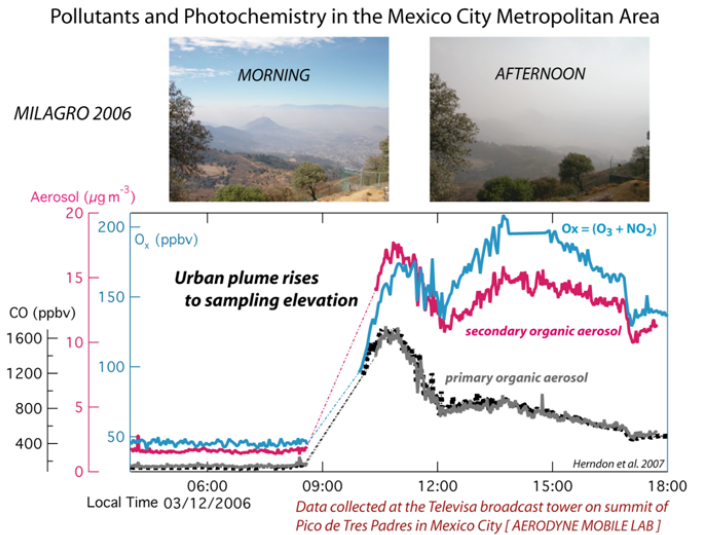


Figura 14. Procesos fotoquímicos y formación de aerosoles orgánicos secundarios en la ZMVM (Rendón et al., 2007).

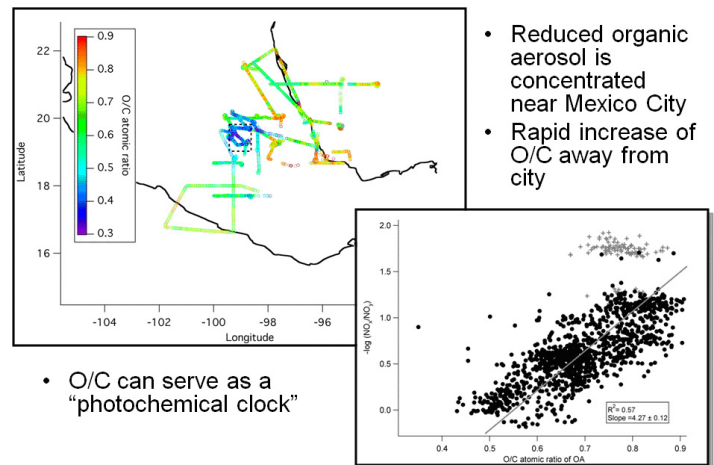
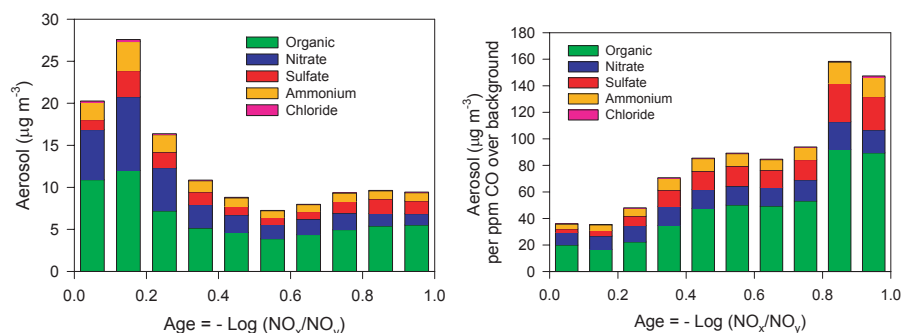


Figura 15. Los aerosoles orgánicos se oxigenan rápidamente en las masas de aire originadas dentro de la ZMVM (DeCarlo et al., 2007).



traciones normalizadas (Kleinman et al., 2008).



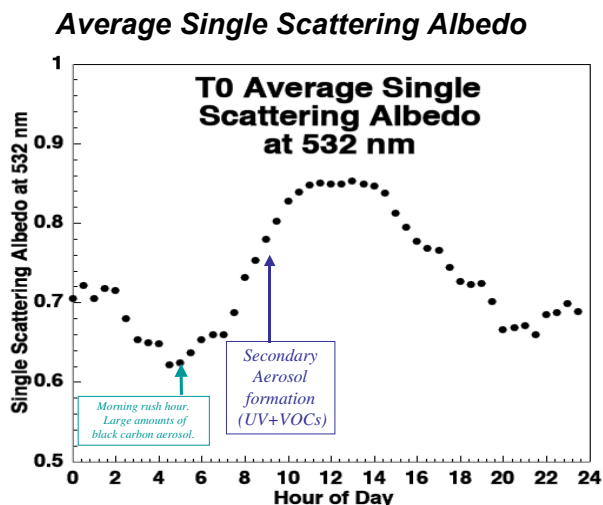


Figura 17. Promedio de variaciones diurnas de aerosoles de albedo de dispersión simple (SSA) medidos a 532 nm en el sitio T0. El tráfico vehicular es el probable causante del mínimo observado durante tempranas horas del día con un incremento dramático después de la salida del sol causado por reacciones fotoquímicas que convierten a los gases en materia particulada. Al llegar el medio día se logra un estado de producción y remoción constante en la capa límite atmosférica, ahora plenamente desarrollada, con la mezcla y movimiento causados por la radiación solar. Las variaciones de SSA se reducen durante la noche (Paredes-Miranda et al., 2008).

#### Aerosol Chemistry and Aerosol Light Scattering in Mexico City

Aerosol Mass Spec. Chemistry from Jose Jimenez and Allison Aiken, CU Boulder.

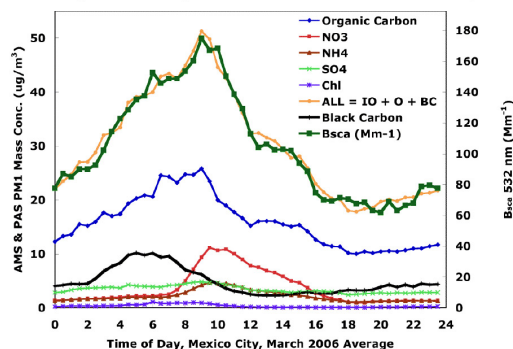


Figura 18. La variación diurna de los aerosoles ópticos y la química en el sitio T0 muestra una fuerte correlación entre la concentración total de aerosoles y la dispersión de luz por aerosoles. La concentración de carbono negro (BC) se obtuvo al dividir el coeficiente de absorción de luz de los aerosoles a 532 nm con un factor de eficiencia de absorción de 8.8 m<sup>2</sup>/g. La variación diurna de BC es un marcador útil para definir la capa límite atmosférica durante el día. Es factible que las especies químicas emitidas de manera constante sigan la misma tendencia diurna que el BC, mientras que especies tales como NO<sub>3</sub>, y NH<sub>4</sub> presentan variaciones diurnas fuertes que se asocian más con las transformaciones fotoquímicas (Paredes-Miranda et al., 2008).

(Volkamer et al., 2006; Kleinman et al., 2008). El diagrama a la derecha de la Figura 15 presenta la dispersión entre la razón O/C de los aerosoles orgánicos y la edad fotoquímica calculada mediante la razón NO<sub>x</sub>/NO<sub>y</sub>.

La Figura 16 muestra la concentración de aerosoles en la pluma de contaminantes de la Ciudad de México que fue medida con

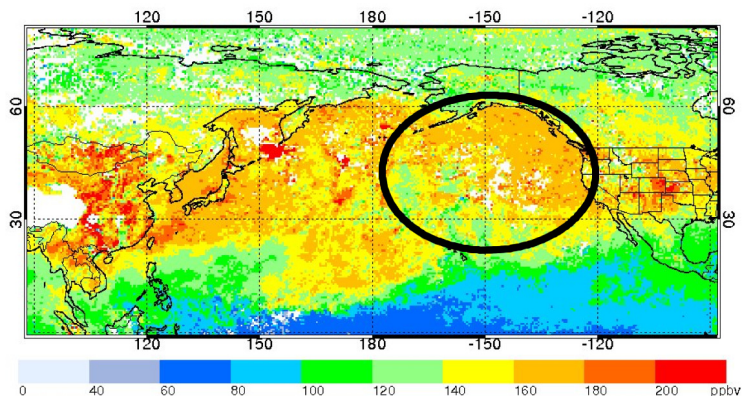


Figura 19. La columna de CO observada por el sensor MOPITT a 700 hPa (1-31 de marzo del 2006). Las mejores condiciones para evaluar el modelo de transporte y transformación química se presentan durante el flujo de salida hacia el Pacífico y con amplio rango altitudinal. Tales condiciones fueron registradas por los aviones DC-8 y C-130 en días posteriores durante la Campaña INTEX-B. (Figura cortesía de L. Emmons).

la aeronave G-1 en función de la edad fotoquímica definida mediante la razón de NO<sub>x</sub> a NO<sub>y</sub> (Kleinman et al., 2008). Las concentraciones ambiente se reducen con la edad debido a la disolución de la pluma de contaminantes. Después de encargarse de la disolución al utilizar el CO como un trazador conservador de las emisiones urbanas, se observa que el nivel total de aerosoles de tipo no-refractario y sus componentes orgánicos incrementan en factores de 5 y 7 debido a la formación de aerosoles secundarios durante el curso aproximado de un día. Tal como se mostró en un estudio anterior (Volkamer et al., 2006) solo ~10% de los SOA pueden atribuirse a precursores aromáticos.

Los resultados de las mediciones de los sitios de superficie y de las aeronaves confirman que las plumas de contaminantes de las megaciudades constituyen fuentes significativas de aerosoles tanto primarias como secundarias en escala regional. El carbono negro y los aerosoles orgánicos secundarios contribuyen a los niveles de albedo de dispersión simple en la ZMVM y viento abajo en donde son substancialmente más pequeños que en otras áreas (como en la zona este de Estados Unidos). La carga regional de aerosoles orgánicos (ajustada para la disolución utilizando correlaciones de CO) y su razón de contenido O/C continua en aumento por varios días con el avance de edad de la masa de aire, y rebasa por mucho los pronósticos de los modelos actuales (Kleinman et al., 2008; DeCarlo et al., 2007). El aerosol de sulfato también aumenta en relación al nitrato que se encuentra en aire contaminado más “viejo”, lo cual es indicativo de la partición de partículas de HNO<sub>3</sub> a fase gas.

Efectos Radiativos de los Aerosoles Se estudió la evolución de las propiedades ópticas de los aerosoles a través de muestreo in situ en sitios fijos de superficie (específicamente T0, T1 y T2) y con el avión C-130. También se utilizaron radiómetros de filtro y espectrales en sitios de superficie y aéreos, y de manera remota los sensores LIDAR de superficie y en aeronaves, así como instrumentos satelitales. Las mediciones de dispersión y absorción de luz realizadas en los sitios T0 y T1 mostraron valores de aerosoles de albedo de dispersión simple (SSA) oscilando entre 0.65 y 0.85, con algunos incidentes de SSA aún menores. El promedio de 532 nm de los SSA diurnos en T0 se pueden ver en la

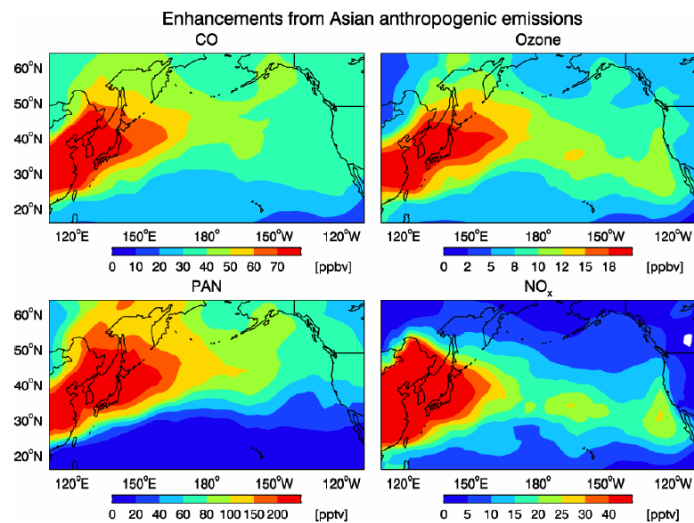


Figura 20. Se calcularon incrementos en la media del ozono, CO, NO<sub>x</sub> y PAN a 800 hPa debido a la influencia de contaminación asiática durante el periodo INTEX-B (17 de abril al 15 de mayo del 2006), utilizando el modelo GEOS-Chem. Los aumentos en la contaminación asiática fueron determinados por la diferencia entre la simulación estándar y una simulación de sensibilidad excluyendo las emisiones antropogénicas asiáticas. (Figura cortesía de L. Zhang).

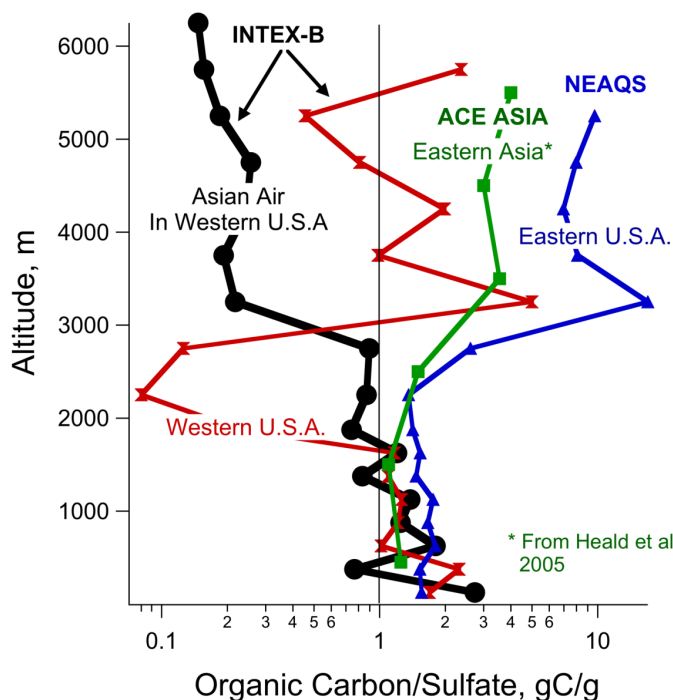


Figura 21. Los perfiles verticales de aerosoles PM OC/SO<sub>4</sub>= de diversas campañas de campo (ACE-Asia, 2001; NEAQS, 2004; e INTEX-B). En muchas regiones, el nivel de carbono orgánico (OC) en la troposfera libre es equivalente o mayor a los niveles de SO<sub>4</sub>=; sin embargo, las masas de aire asiáticas medidas con la aeronave C-130 durante INTEX-B muestran que la tasa de OC se desintegra con respecto a SO<sub>4</sub>= dentro de la troposfera libre. (Figura cortesía de von Donkelaar).

Figura 17 mientras que la Figura 18 muestra la variación diurna de los aerosoles ópticos y la química (Paredes-Miranda et al., 2008). Estos resultados indicaron que los coeficientes de aerosoles de dispersión y absorción de luz pueden utilizarse para comprender los impactos radiativos locales de los aerosoles. Asimismo, existe una fuerte correlación entre la concentración total de masa de

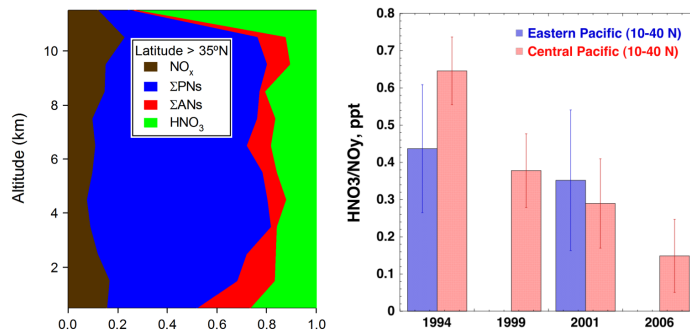


Figura 22. La partición de NO<sub>y</sub> en áreas lejanas del Pacífico. El panel de la izquierda muestra que los PANs conforman la fracción dominante de nitrógeno reactivo en la troposfera libre sobre el Pacífico. El panel de la derecha muestra datos colectados en los niveles superiores de la troposfera sobre el Pacífico durante diversas misiones, lo cual es indicativo de que la relativa abundancia de HNO<sub>3</sub> decrece con el tiempo. Datos similares también muestran que los niveles de PANs están incrementándose. (Figura cortesía de R.C. Cohen y H.B. Singh).

aerosoles y la dispersión de luz de los mismos. La comparación de datos con los instrumentos satelitales se discuten a continuación. Los resultados de las operaciones realizadas con los sensores LIDAR, las mediciones aéreas, y los espectrómetros de masa de aerosoles apuntan hacia un transporte significativo de aerosoles, la mayoría en la capa inferior de la atmósfera. Sin embargo, ésta pudiera ascender hacia la troposfera libre por medio de patrones de ventilación pronosticados en estudios de modelación preliminares a las campañas (Fast et al., en prep.). De igual forma, se descubrieron niveles significativos de capas verticales de aerosoles y diferencias regionales en la dispersión y extinción de aerosoles en el Valle de México. Actualmente se encuentra en proceso el análisis de estas mediciones para conocer mejor la evolución de las propiedades ópticas de los aerosoles y las diversas técnicas de intercomparación y validación (Doran et al., 2007a,b; Ferrare et al., 2007; Gaffney et al., 2007; Livingston et al., 2007; Madronich et al., 2007; Shinozuka et al., 2007; Zhang et al., 2007).

## Resultados de la Misión INTEX-B del Pacífico

Las observaciones satelitales del sensor OMI sobre emisiones de dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) pueden utilizarse para restringir las emisiones antropogénicas de NO<sub>x</sub> provenientes de Asia, indicando dos factores de incremento en las emisiones provenientes de China del 2000 al 2006. Las observaciones concurrentes realizadas por el Espectrómetro de Emisión Troposférica (TES) sobre los niveles de monóxido de carbono (CO) y de ozono muestran la contaminación Trans-Pacífica de ozono y su correlación con el CO. La Figura 19 presenta imágenes de la columna de CO observada por el sensor MOPITT en marzo del 2006, distinguiendo claramente el transporte de contaminantes sobre el Pacífico. Los sistemas de presión semi-permanentes de Pacífico Alto y Baja Aleutiana provocan la división de la pluma de contaminantes Trans-Pacífica sobre el Pacífico Noreste. Las mediciones de las aeronaves y los resultados de los modelos revelaron una producción sostenida de ozono ocasionada por la descomposición del nitrato de peroxiacetil (PAN) en la sucursal sur, que contribuye al aumento del ozono producido en la capa límite continental asiática (Figura 20). El modelo de simulación de las observaciones de ozono sugiere que en la primavera del 2006 la contaminación asiática incrementó de 5 a 7 ppb la concentración de ozono sobre la superficie en la región oeste de Norteamérica (Zhang et al., 2008).

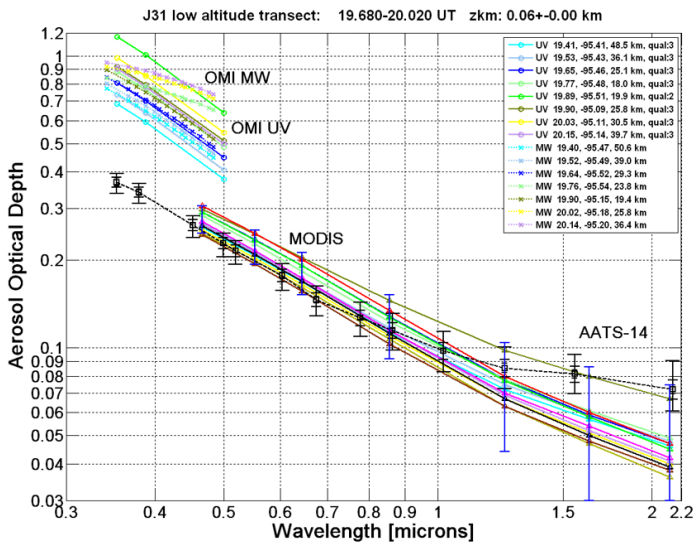


Figura 23. Comparaciones de las mediciones de los espesores ópticos de los aerosoles (AOD) sobre el Golfo de México durante INTEX-B/ MILAGRO (10 de marzo del 2006). Los AOD detectados por los sensores OMI en el satélite Aura y MODIS en el satélite Aqua (líneas rectas y, para MODIS, barras de error azules) son comparadas con los AODs detectados utilizando un fotómetro solar aéreo (AATS-14; recta con guiones negros y barras de errores). (Figura cortesía de P. Russell).

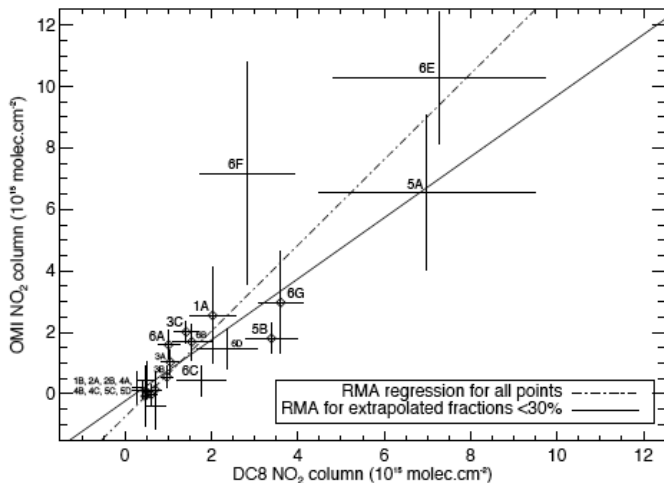


Figura 24. Una comparación de las columnas de NO<sub>2</sub> detectadas por el sensor OMI con observaciones coincidentes y aéreas in situ. (Figura cortesía de K.F. Boersma).

Se han detectado grandes cantidades de sulfato en la contaminación importada de Asia. Los análisis de los niveles de sulfato tomados desde las aeronaves DC-8 de la NASA sobre el Pacífico Central, C-130 de la NFS sobre el Pacífico Este, y Cessna sobre la Columbia Británica revelan que la mayoría del sulfato asiático sobre el océano se encuentra en la parte baja de la troposfera libre (800-600 hPa). Se calcula que el 60% del sulfato medido a 600 hPa sobre la Columbia Británica proviene de fuentes de Asia del Este. Las simulaciones promedio de la campaña indican que durante la primavera las emisiones antropogénicas de azufre del Este de Asia elevan la media del sulfato de 25 a 30% sobre la superficie en la región oeste de Canadá y son responsables por 40% de la carga general del sulfato regional entre 1 y 5 km de distancia (van

Donkellar et al., 2008; Peltier et al., 2008). En muchas regiones la masa de materia orgánica particulada es mayor o igual a la masa de sulfato (Figura 21).

La Figura 22 muestra la distribución del nitrógeno reactivo observado por la aeronave DC-8 durante la fase del Pacífico de INTEX-B. Es evidente que una fracción dominante de nitrógeno reactivo se encuentra en la forma de nitrato de peroxiacetil (PAN) transportado. La comparación con observaciones previas sugiere que la fracción relativa de PAN ha incrementado con el tiempo mientras que la de HNO<sub>3</sub> ha disminuido. La reserva creciente de PAN permite un mayor transporte de nitrógeno reactivo. Se sostiene que estas tendencias son ocasionadas en su mayor parte por cambios en las emisiones de superficie de COV, NO<sub>x</sub> y aerosoles sobre la región asiática (Wolf et al., 2008).

Kim et al. (2008) proporciona mediciones de HCl en fase gas tomadas por la aeronave DC-8 de la NASA entre la capa límite marina (MGL) y la estratosfera baja durante la campaña del Pacífico. Un caso de estudio sugiere que el HCl puede producirse en la troposfera media a través de la declorinación de aerosoles y partículas de polvo. Se han utilizado modelos globales en 3-D de transporte químico para interpretar nuevas observaciones de INTEX-B sobre los niveles de metanol para restringir aun más el balance de metanol en la atmósfera (Millett et al., 2008). Actualmente se están analizando mayores datos y se esperan nuevos resultados.

## Validación de Satélites

En décadas recientes, se han comenzado a utilizar diversos sensores en satélites para medir la composición de la troposfera. El enfoque principal ha sido medir las columnas troposféricas de CO, O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> y aerosoles. Es necesario que estos sensores sean continuamente validados y que los procesos de recuperación sean mejorados durante la obtención de los conjuntos de datos globales útiles a través de campañas de medición intensivas como la Campaña MILAGRO. Las plataformas principales de INTEX-B utilizadas para la validación satelital fueron el DC-8 y J-31 de la NASA aunque el C-130 de NSF/NCAR también realizó actividades específicas útiles para la validación de NO<sub>2</sub>. Para lograr esto se requirieron mediciones coincidentes in situ tomadas desde aeronaves en forma de espirales verticales dentro de las franjas de los sensores satelitales. La validación de instrumentos contenidos en el satélite Aura (TES, OMI, MLS, HIRDLS) lanzado en el verano del 2004 fue un objetivo clave de la campaña INTEX-B; por consiguiente, casi todos los vuelos incluyeron el componente de validación satelital. La Figura 23 muestra una comparación de los aerosoles detectados por los sensores OMI y MODIS (en el satélite Aqua) y un fotómetro solar aéreo sobre el Golfo de México. Actualmente se están investigando diversos aspectos del procesamiento de datos del sensor OMI, incluyendo las radianzas y algoritmos, para comprender las diferencias suscitadas. La Figura 24 compara las mediciones de las columnas de NO<sub>2</sub> troposférico del sensor OMI con observaciones aéreas sobre la región sur de los Estados Unidos, México, y el Golfo de México durante la Campaña INTEX-B. Se presenta una buena correlación sin tendencia significativa (R<sup>2</sup>=0.67, pendiente=0.99±0.17) para el conjunto de comparaciones realizadas al momento que la aeronave pudo girar en espiral suficientemente bajo para tomar muestras de



#### Fotos:

Izquierda: A.M. Schmoltner (NSF), B. Doddridge (NASA), y R. Petty (DOE), visitaron el sitio T0 durante la Campaña MILAGRO 2006.

Parte Inferior: El equipo de INTEX-B.

la mayoría de la columna de NO<sub>2</sub> (Boersma et al., 2008; Bucsele et al., 2008). También se llevó a cabo una extensa validación de los niveles de CO y O<sub>3</sub> a través de TES y de CO por AIRS y MOPITT.

Durante la Campaña MILAGRO/MCMA-2006 se midieron los espesores ópticos de los aerosoles (AOD) utilizando fotómetros solares en 5 sitios del área urbana, y el fotómetro solar CIMEL de la Red Robótica de Aerosoles (AERONET) en los tres supersitios principales. Los datos fueron comparados al producto de AOD obtenido por el sensor MODIS a bordo de los satélites Terra y Aqua de la NASA. Este proceso resultó en una correlación mejorada entre los AOD medidos en la superficie y aquellos obtenidos vía satélite (Castaño et al., 2007).

## Estudios de la Salud

Como parte de la Campaña MILAGRO/MCMA-2006, dos equipos de la Universidad Nacional Autónoma de México, con la participación de científicos internacionales en temas atmosféricos y de salud, realizaron dos estudios relacionados a la contaminación del aire y a sus efectos biológicos adversos.

El primer estudio, dirigido por A. Osornio, tomó muestras de PM10 en los sitios T0 y T1 con el objeto de comparar y relacionar la composición, el potencial oxidativo y los patrones de ventilación con los efectos celulares in vitro. La hipótesis actual sobre los mecanismos mediadores de la toxicidad del material particulado (PM) reside en su capacidad de inducir estrés oxidativo en las células; las partículas de metales y compuestos orgánicos tienen el potencial de producir este estrés. A través del análisis de componentes principales, se redujo un conjunto de 46 variables a 7 componentes. Tres componentes se correlacionaron con efectos biológicos relevantes: la hemólisis se asoció con Si, Al, P, S y OC; el potencial oxidativo con Cu, Zn y Ba; y la degradación del DNA con V y Cr. El V y Cr mostraron una tendencia positiva con relación a los patrones de ventilación de la capa límite atmosférica como único indicador de que los contaminantes de la ciudad habían alcanzado el sitio receptor. El análisis de resonancia paramagnética electrónica de PM10 no pronosticó el potencial oxidativo observado sobre las células.

El segundo estudio, dirigido por H. Tovalín, tuvo como objetivo evaluar la exposición personal de niños (edad 9 a 12) de la ZMVM y sus padres a contaminantes atmosféricos transportados regionalmente durante la Campaña. Este estudio incluyó la colección de muestras



personales y microambientales de contaminantes del aire (ozono, partículas finas y ultrafinas, CO, COVs) en tres sitios específicos seleccionados en áreas urbanas, suburbanas y rurales, así como la comparación de las concentraciones en interiores y en el exterior, y las exposiciones personales a los contaminantes del aire en los tres sitios; la determinación de la asociación entre la exposición y el nivel de marcadores de estrés oxidativo entre los voluntarios; y el análisis de la relación entre la exposición y la salud respiratoria de los voluntarios. Los resultados preliminares mostraron que los niños que se encontraban cerca del sitio T0 presentaron niveles reducidos en sus funciones respiratorias y olfatorias, y de igual forma sus indicadores de respuesta en cuestión del estrés oxidativo e inflamación. Esto posiblemente podría ser una manifestación de la exposición crónica a los contaminantes. Se está trabajando en el análisis de la correlación de estos indicadores con los niveles de contaminantes del aire.

## Conclusiones

La fase de observación de MILAGRO/INTEX-B generó una base de datos extremadamente grande cuyo análisis y evaluación posiblemente tomará dos años más. Los resultados preliminares han sido presentados en las reuniones científicas de MILAGRO y en diversas conferencias internacionales, entre ellas la Unión de Geofísica Americana (AGU) de otoño del 2007 en San Francisco, California, donde se organizaron cinco sesiones especiales. Los principales hallazgos de estas campañas han sido publicados en una edición especial de MILAGRO/INTEX-B en la revista científica Química y Física Atmosférica (ACP), así como en otras revistas arbitradas sobre ciencias atmosféricas y ambientales.

Como se describió anteriormente, muchos grupos han realizado análisis exhaustivos, en algunos casos incluyendo modelación

numérica empleando las diferentes bases de datos obtenidas. Han surgido muchos aspectos nuevos e interesantes sobre la química atmosférica dentro y en áreas aledañas de la ZMVM que han aumentando de manera considerable nuestro conocimiento sobre las propiedades químicas y físicas de la atmósfera contaminada y altamente reactiva de la ciudad, como también sus impactos a nivel regional. Es importante señalar que las bases de datos se pondrán a disposición de la comunidad científica para su uso posterior.

Podemos anticipar que muchos hallazgos nuevos seguirán apareciendo de los resultados de MILAGRO/INTEX-B, y que contribuirán a mejorar nuestro conocimiento sobre la contaminación del aire en megaciudades y sus impactos potenciales en la salud humana, en la viabilidad de los ecosistemas, y en el cambio climático, tanto en una escala urbana, como regional y hasta hemisférica. Esta información proveerá el conocimiento científico necesario para que los tomadores de decisiones mexicanos puedan diseñar políticas efectivas, así como también servirá para ayudar a resolver los problemas de contaminación del aire de otras megaciudades del mundo.

**Reconocimientos.** La Campaña MILAGRO/INTEX-B ha sido un esfuerzo de colaboración por parte de un gran número de participantes y agencias multinacionales. Los participantes de MILAGRO/INTEX-B agradecen a los gobiernos del Distrito Federal, Estado de México, Hidalgo y Veracruz su apoyo logístico, así como también a las Secretarías del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Relaciones Internacionales, Defensa, y Economía de México y la Embajada de EE.UU. en México; al IMP, U-Tecámac, y Rancho La Bisnaga, sedes de los supersitios, así como a muchas otras instituciones mexicanas por su apoyo. Los participantes de MILAGRO/INTEX-B agradecen a la Comisión Ambiental Metropolitana y a la Secretaría del Medio Ambiente de México, CONACYT, PEMEX, el Programa de Química Atmosférica de NSF y el Programa de Ciencias Atmosféricas de DOE y a los Programas de Química Troposférica y Ciencias de Radiación de la NASA de EE.UU.

## Referencias

Aiken, A.C. et al., O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* in press, 2008.

Apel, E.C. et al., Observations of volatile organic compounds downwind of Mexico City during MIRAGE- MEX, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A41F-02, 2007.

Arellano Jr., A., K. Raeder, J. Anderson, P. Hess, L. Emmons, D. Edwards, G. Pfister, T. Campos, and G. Sachse, Evaluating model performance of an ensemble-based chemical data assimilation system during INTEX-B field mission, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2008.

Boersma, K.F. et al., Validation of OMI tropospheric NO<sub>2</sub> observations during INTEX-B and application to constrain NO<sub>x</sub> emissions over the eastern United States and Mexico, *Atmos. Environ.* in press, 2008.

Bucselo, E.J. et al., A comparison of NO<sub>2</sub> in situ aircraft measurements with data from the Ozone Monitoring Instrument, submitted to *J. Geophys. Res.*, 2008.

Burton, S.P., R.A. Ferrare, C.A. Hostetler, J.W. Hair, A. Cook, D. Harper, M.D. Obland, and R.R. Rogers, Planetary boundary layer (PBL) heights derived from NASA Langley airborne high spectral resolution lidar (HSRL) data acquired during TexAQS/GoMACCS, CHAPS, and MILAGRO, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A51B-0342, 2007.

CAM: Inventario de emisiones de la atmósfera. Zona Metropolitana del

Valle de México 2004, Comisión Ambiental Metropolitana, Mexico, 2006.

CAM: Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México 2002-2010, Comisión Ambiental Metropolitana, Mexico, 2002.

Cantrell, C.A. and R.S. Anderson, Behavior of tropospheric peroxy radicals during several recent airborne measurement campaigns, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A11C-0596, 2007.

Castanho, A.D., R. Prinn, V. Martins, M. Herold, C. Ichoku, and L.T. Molina, Analysis of visible/SWIR surface reflectance ratios for aerosol retrievals from satellite in Mexico City urban area, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5467-5477, 2007.

Case Hanks, A.T., L. Huey, D. Tanner, O. Vargas, S. Sjostedt, J. R. Olson, G. Chen, B. Lefer, and D. R. Blake, Photochemical activity in Mexico City during MILAGRO 2006: results from the T1 site, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A33D-1541, 2007.

de Foy, B., E. Caetano, V. Magaña, A. Zitácuaro, B. Cárdenas, A. Retama, R. Ramos, L.T. Molina, M.J. Molina, Mexico City Basin Wind Circulation during the MCMA-2003 Field Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2267-2288, 2005.

de Foy, B., J.R. Varela, L.T. Molina, and M.J. Molina, Rapid Ventilation of the Mexico City Basin and Regional Fate of the Urban Plume, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2321-2335, 2006.

de Foy, B., J. Fast, S.J. Paech, D. Phillips, J.T. Walters, R.L. Coulter, T.J. Martin, M.S. Pekour, W.J. Shaw, P.P. Kastendeuch, N.A. Marley, A. Retama, L.T. Molina, Basin-Scale Wind Transport during the MILAGRO Field Campaign and Comparison to Climatology using Cluster Analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1209-1224, 2008.

DeCarlo, P.F. et al., Fast airborne aerosol size and chemistry measurements with the high resolution aerosol mass spectrometer during the MILAGRO Campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 18269-18317, 2007.

Doran, J.C. et al., The T1-T2 study: evolution of aerosol properties downwind of Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1585-1598, 2007a.

Doran, J.C., J.D. Fast, J.C. Barnard, A. Laskin, Y. Desyaterik, M.K. Gilles, and R.J. Hopkins Applications of Lagrangian dispersion modeling to the analysis of changes in the specific absorption of elemental carbon, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 14989-15023, 2007b.

Dusanter, S., D. Vimal, P.S. Stevens, R. Volkamer, and L.T. Molina, Hydroxyl and hydroperoxy radical chemistry during the MCMA-2006 field campaign: Measurement and model comparison, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A22C-06, 2007.

Evans, J., J. Levy, J. Hammitt, C. Santos-Burgoa, M. Castillejos, M. Caballero-Ramirez, M. Hernandez-Avila, H. Riojas-Rodriguez, L. Rojas-Bracho, P. Serrano-Trespalacios, J.D. Spengler, and H. Suh, Health benefits of air pollution control, in *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Molina, L.T., Molina, M.J., Eds., Kluwer Academic Publishers, 103-136, 2002.

Fast, J.D. et al., A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2233-2257, 2007.

Ferrare, R. et al., Airborne high spectral resolution lidar aerosol measurements and comparisons with transport models, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A14D-06, 2007.

Flocke, F. et al., Reactive nitrogen chemistry in Mexico City outflow: a unique case, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A31E-05, 2007.

Gaffney, J.S., N.A. Marley, W.P. Arnott, L. Paredes-Miranda, and J.C. Barnard, Aerosol absorption measurements in MILAGRO, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A31E-05, 2007.

Grivicke, R., S. Pressley, J. Jimenez, L. Alexander, E. Nemitz, E. Velasco, T. Jobson, H. Westberg, R. Ramos, L.T. Molina, B. Lamb, Eddy Covariance Flux Measurements of Urban Aerosols During the MILAGRO Mexico City Field Campaign, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A23C-1471., 2007.

Herndon, S., T.B. Onasch, E.C. Wood, J. H. Kroll, M.R. Canagaratna,

- J.T. Jayne, M.A. Zavala, W. Berk Knighton, C. Mazzoleni, M.K. Dubey, I.M. Ulbrich, J.L. Jimenez, R. Seila, J.A. de Gouw, B. de Foy, J. Fast, L.T. Molina, C.E. Kolb and D.R. Worsnop, The correlation of secondary organic aerosol with odd oxygen in a megacity outflow, *Geophys. Res. Lett.*, submitted, 2007.
- Hodzic, A. et al, Contribution of dust particles to the heterogeneous removal of acidic gases from the atmosphere during the MIRAGE experiment, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A23C-1476, 2007.
- Jiang, J., L.C. Marr, E.J. Dunlea, S.C. Herndon, J.T. Jayne, J. T., C.E. Kolb, W.B. Knighton, T.M. Rogers, M. Zavala, L.T. Molina, M.J. Molina, Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3377-3387, 2005.
- Kim, S., L. Huey, R. Stickel, R. Pierce, G. Chen, A. Avery, E. Dibb, S. Diskin, W. Sachse, S. McNaughton, and INTEX-B\_Kim Team, Airborne measurements of HCl from the marine boundary layer to the lower stratosphere over the North Pacific Ocean during INTEX-B, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2008.
- Kleinman, L.I. et al., The time evolution of aerosol composition over the Mexico City plateau, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1559-1579, 2008.
- Lei, W., B. de Foy, M. Zavala, R. Volkamer, and L.T. Molina, Characterizing ozone production in the Mexico City Metropolitan Area: a case study using a chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1347-1366, 2007.
- Lei, W., B. de Foy, M. Zavala, R. Volkamer, and L.T. Molina, Characterizing ozone production and response and their evolution under different meteorological conditions in Mexico City. To be submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, 2008.
- Livingston, J.M. et al., Comparison of airborne sunphotometer and satellite retrievals of aerosol optical depth during MILAGRO/INTEX-B, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A12A-01, 2007.
- Madronich, S., R. Shetter, S. Hall, B. Lefer, and J. Slusser, Ultraviolet characteristics of PBL aerosol in Mexico City, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A32A-06, 2007.
- Millet et al., New constraints on terrestrial and oceanic sources of atmospheric methanol, submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, 2008.
- Moffet, R.C., B. de Foy, L.T. Molina, M.J. Molina, and A. Prather, Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 6413-6457, 2007.
- Molina, L.T. and M.J. Molina, *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 384 pp, 2002.
- Molina, L.T., M.J. Molina, R. Favela, A. Fernandez-Bremauntz, R. Slott and M. Zavala. *Cleaning the Air: A Comparative Study*, in *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*, Molina, L.T., Molina, M.J., Eds., Kluwer Academic Publishers, 21-59, 2002.
- Molina, L.T., M.J. Molina, R. Slott, C.E. Kolb, P.K. Gbor, F. Meng, R. Singh, O. Galvez, J.J. Sloan, W. Anderson, X.Y. Tang, M. Shao, T. Zhu, Y.H. Zhang, M. Hu, B.R. Gurjar, P. Artaxo, P. Oyola, E. Gramsch, P. Hidalgo, and A. Gertler, 2004 Critical Review Supplement: Air Quality in Selected Megacities, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 2004. (<http://www.awma.org>)
- Molina, L.T., C.E. Kolb, B. de Foy, B.K. Lamb, W.H. Brune, J.L. Jimenez, R. Ramos-Villegas, J. Sarmiento, V.H. Paramo-Figueroa, B. Cardenas, V. Gutierrez-Avedoy, and M.J. Molina, Air quality in North America's most populous city – overview of MCMA-2003 Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2447-2473, 2007.
- Molina, M.J. and L.T. Molina, 2004 Critical Review: Megacities and atmospheric pollution, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 54, 6, 644-680, 2004.
- Nummermacker, L., J. Weinstein-Lloyd, L. Kleinman, S. Springston, P. Daum, B. Hillery, and B. Giebel, Aircraft and ground-based measurements of hydroperoxides during the 2006 MILAGRO field campaign, submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, 2008.
- Paredes-Miranda, G., W. P. Arnott, J. L. Jimenez, A. Aiken, J. S. Gaffney, and N. A. Marley, Primary and secondary contributions to aerosol light scattering and absorption in Mexico City during the MILAGRO 2006 Campaign, to be submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, 2008
- Peltier, R., A. Hecobian, R. Weber, A. Stohl, E. Atlas, D. Riemer, D. Blake, E. Apel, T. Campos, and T. Karl, Investigating the sources and atmospheric processing of fine particles from Asia and the Northwestern United States measured during INTEX B, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2008.
- Querol, X., Pey, J., Minguillon, M. C., Perez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabe, R. M., Blanco, S., Cardenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., Artiñano, B., PM Speciation and Sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 111-128, 2008.
- Salcedo, D., et al., Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 925-946, 2006.
- Shaw, W.J., M.S. Pekour, R.L. Coulter, T.J. Martin, and J.T. Walters, The daytime mixing layer observed by radiosonde, profiler, and lidar during MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 15025-15065, 2007.
- Sheehy, P. M., R. Volkamer, L. T. Molina, and M. Molina, Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere, Part 2: A ROx radical cycling perspective, submitted to *Atmos. Chem. Phys.*, 2008.
- Shinozuka, Y., A.D. Clarke, V.N. Kapustin, S.G. Howell, H. Zhou, C.S. McNaughton, G. Roberts, P. DeCarlo, and J. Jimenez, Relations between cloud condensation nuclei and aerosol optical properties: Their sensitivities to size, composition and hygroscopicity observed from aircraft for biomass burning, urban pollution, dust and sea-salt particles over North America, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A33C-1423, 2007.
- Shirley, T.R., W.H. Brune, X. Ren, J. Mao, R. Leshner, B. Cardenas, R. Volkamer, L.T. Molina, M.J. Molina, B. Lamb, E. Velasco, T. Jobson, M. Alexander, Atmospheric oxidation in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA) during April 2003, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2753-2765, 2006.
- Stone, E.A., D.C. Snyder, R.J. Sheesley, A.P. Sullivan, R.J. Weber, and J.J. Schauer, Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1249-1259, 2008.
- Thornhill, D. A., Herndon, S. C., Onasch, T. B., Wood, E. C., Zavala, M., Molina, L. T., Gaffney, J. S., Marley, N. A., and Marr, L. C.: Particulate polycyclic aromatic hydrocarbon spatial variability and aging in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 15693-15721, 2007.
- Tie, X., S. Madronich, G. Li, Z. Ying, R. Zhang, A. Garcia, J. Lee-Taylor, and Y. Liu, Characterization of chemical oxidants in Mexico City: A regional chemical dynamical model (WRF-Chem) study, *Atmos. Environ.*, 41, 1989-2008, 2007.
- UNPD (UN Population Division), *World Urbanization Prospect: The 2005 Revision*, 2006.
- van Donkelaar, and INTEX-B Co-authors, Analysis of aircraft and satellite measurements from the Intercontinental Chemical Transport Experiment (INTEX-B) to quantify long-range transport of East Asian sulfur to Canada, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2008.
- Velasco, E., B. Lamb, S. Pressley, E. Allwine, H. Westberg, T. Jobson, M. Alexander, P. Prazeller, L. Molina, and M. Molina, Flux measurements of volatile organic compounds from an urban landscape, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L20802, doi:10.1029/2005GL023356, 2005.
- Velasco, E., et al., Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 and 2003 Field Campaigns, *Atmos.*

- Chem. Phys., 7, 329-353, 2007a.
- Velasco, E, R. Grivicke, S. Pressley, G. Allwine, T. Jobson, H. Westberg, B. Lamb, and L. Molina, Eddy covariance flux measurements of pollutant gases in the Mexico City urban area: A useful technique to evaluate emissions inventories, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A131-02, 2007b.
- Volkamer, R., J.L. Jimenez, F. San Martini, K. Dzepina, Q. Zhang, D. Salcedo, L.T. Molina, D.R. Worsnop, and M.J. Molina, Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17811, doi:10.1029/2006GL026899, 2006.
- Volkamer, R., P.M. Sheehy, L.T. Molina, and M.J. Molina, Oxidative capacity of the Mexico City atmosphere – Part 1: A radical source perspective, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 5365-5412, 2007.
- Voss, P. et al., Reconstruction of trajectories, mixing, and dispersion of a Mexico City pollution outflow event using in-situ observations from free-floating altitude-controlled balloons, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A41F-07, 2007.
- Wolfe, G.M., J.A. Thornton, V.F. McNeill, A. Jaffe, D. Reidmiller, D. Chand, J. Smith, P. Swarzenruber, F. Flocke, and W. Zheng, Influence of trans-Pacific pollution transport on acyl peroxy nitrate abundance and speciation at Mt. Bachelor Observatory during INTEX-B, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2008.
- Yokelson, R. J. Yokelson, R., Urbanski, S., Atlas, E., Toohey, D., Alvarado, E., Crounse, J., Wennberg, P., Fisher, M., Wold, C., Campos, T., Adachi, K., Buseck, P. R., Hao, W. M., Emissions from forest fires near Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5569-5584, 2007.
- Zavala M., S. C. Herndon, R. S. Slott, E. J. Dunlea, L. C. Marr, J. H. Shorter, M. Zahniser, W. B. Knighton, T. M. Rogers, C. E. Kolb, L. T. Molina, M. J. Molina. Characterization of on-road vehicle emissions in the Mexico City Metropolitan Area Using a Mobile Laboratory in Chase and Fleet Average Measurement Modes during the MCMA-2003 Field Campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 5129-5142, 2006.
- Zavala, M., S. Herndon, E. Wood, T. Onasch, B. Knighton, M.J. Molina, C.E. Kolb, L.T. Molina, What does the future hold for Mexico City? Trends in Emissions from Combustion Sources, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A23C-1478, 2007.
- Zhang, L., Transpacific ozone pollution mechanisms and the effect of recent Asian emission increases on air quality in North America, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2008.
- Zaveri, R. A., E. G. Chapman, R. C. Easter, J. D. Fast, F. Flocke, L. I. Kleinman, S. Madronich, S. R. Springston, P. B. Voss, and A. Weinheimer, Modeling gas-aerosol processes during MILAGRO 2006, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A33D-1570, 2007.
- Zhang, Q., J. Redemann, J.M. Livingston, P.B. Russell, R.R. Johnson, L.A. Remer, R. Kahn, Comparison of airborne sunphotometer to MODIS and MISR retrievals of aerosol optical depth during MILAGRO/INTEX-B, *Eos Trans. AGU*, 88(52), Fall Meet. Suppl., Abstract A23A-0883, 2007.
- Zheng, J., R. Zhang, E.C. Fortner, L.T. Molina, A.C. Aiken, J.T. Jimenez, K. Gäggeler, J., Dommen, S. Dusanter, P.S. Stevens, X. Tie, Measurements of HNO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> using Ion Drift – Chemical Ionization Mass Spectrometry during the MCMA – 2006 Campaign, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 4877-4909, 2008.