

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

INFLUENCIA DEL POLVO MINERAL Y LA QUEMA DE BIOMASA EN LA FORMACIÓN DE NUBES MIXTAS EN LA PENÍNSULA DE YUCATÁN

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE Maestra en Ciencias de la Tierra

Presenta: María Carolina Ramírez Romero

DIRECTOR DE TESIS: Dr. Luis Antonio Ladino Moreno Centro de Ciencias de la Atmósfera. UNAM

Ciudad de México, Ciudad Universitaria, Septiembre del 2019



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

- Al Dr. Luis Antonio Ladino Moreno por el apoyo incondicional en todo mi proceso académico en la maestría. Por siempre impulsarme a ser mejor cada día y por enseñarme la importancia de los pequeños detalles que pueden marcar la diferencia. Por el apoyo económico que, a través de sus proyectos, me dieron la oportunidad de desenvolverme en congresos y en eventos académicos internacionales. También agradezco su compromiso en formar estudiantes críticos, autónomos e íntegros.
- A mi familia, que ha sido, es, y será el apoyo más grande que he tenido en todos mis proyectos, sueños y anhelos. A mi mamá por no dudar ni un segundo en mí, a mi papá por su apoyo en momentos difíciles. A mis hermanos, que siempre me han ayudado a tener una mejor versión de mí. A Majo, Amelis y Maru, que, a pesar de la distancia, con su amor y ternura las siento cerca de mi corazón.
- A Sol y a Yetzi que, con sus consejos, cariño y amor, me demostraron que no necesito ser mexicana para sentirme en casa.
- A Diego, Mafe, Joshua, Javi, Orlando, Bere, Fabi, Sandrita, Montse, Trujo y Cheche, quienes me alegraron y apoyaron todos mis días de mi maestría.
- También quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Posgrado de Ciencias de la Tierra por abrirme las puertas para realizar mis estudios de maestría.
- Al Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) por brindarme el espacio y las condiciones óptimas para la generación de conocimiento e investigación, imprescindibles en mi formación académica.
- Al apoyo financiero de los proyectos otorgados por el CONACyT (Fronteras de la Ciencia I000/781/2016) y PAPIIT (IA108417) que hicieron posible el desarrollo investigativo de mi proyecto de grado.
- Al CONACyT por brindarme el apoyo económico en todo mi proceso académico de la maestría.

- A la Dra. Graciela Raga, al Dr. Fernando García, al Dr. Giovanni Carabalí, al Mtro. Daniel Rosas y al Dr. Luis Ladino por sus correcciones y recomendaciones hechas a mi proyecto de grado.
- Al Lic. Talib Amador y al Mtro. Daniel Rosas por el apoyo en las campañas de mediciones en la Ciudad de Mérida.
- A la Universidad Autónoma de Yucatán por brindarnos el espacio y las instalaciones necesarias para realizar las mediciones.
- A la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) "Sitio Mérida" por brindarnos los datos y el apoyo logístico para la instalación y monitoreo de nuestros equipos en la estación.
- A Alfredo Rodríguez responsable del taller de instrumentación y observación atmosférica,
 Wilfrido Gutiérrez y Manuel García responsables del taller de electrónica del CCA, por su colaboración en la construcción de la parte eléctrica y mecánica del equipo DFT.
- A la Dra. Graciela Binimelis de Raga, por su liderazgo y apoyo en el grupo de Investigación de Interacción Micro y Mesoescala del Centro de Ciencias de la Atmósfera.
- Al Dr. Javier Miranda y Juan Carlos Pineda del Instituto de física (UNAM), por su apoyo con la técnica de fluorescencia de rayos X.
- Al Dr. Jong Kim y la Universidad de Dalhousie por utilizar el Partisol para las mediciones hechas en la Ciudad de Mérida.
- Al Dr. Harry Álvarez Ospina de la Facultad de Ciencias (UNAM), a la Dra. Telma Gloria Castro, a la Química María Isabel Saavedra y al Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales del CCA por su apoyo con la técnica de cromatografía de intercambio iónico.
- Al personal del almacén y compras del CCA.
- A Sinsa México por la donación de la pasta lubricante Krytox.
- Al National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), por el modelo HYSPLIT.

Resumen

Varios estudios sugieren que la península de Yucatán está fuertemente influenciada por el polvo mineral proveniente del desierto de Sahara y la quema de biomasa proveniente de Centroamérica y el sur de México. Por sus propiedades, estas partículas pueden actuar como eficientes núcleos de glaciación o INPs (por sus siglas en inglés: *Ice Nucleating Particles*), y, por tanto, contribuir en la formación de nubes de fase mixta en la región. Para comprobar la llegada de las partículas tanto de polvo mineral como de quema de biomasa, se realizó un análisis de estadística descriptiva, seguido de una caracterización elemental por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y de iones por medio de la técnica de Cromatografía de Intercambio Iónico (HPLC). Además, se consideraron variables meteorológicas como la dirección y la velocidad del viento, así como el modelo de retro-trayectorias HYSPLIT de la NOAA para inferir sus posibles fuentes de emisión. Finalmente, se midió la concentración y la variabilidad de INPs en presencia de polvo mineral y quema de biomasa usando el equipo MOUDI-DFT (*Microorifice Uniform Deposit Impactor -Droplet Freezing Technique*), el cual, fue construido para las mediciones de esta tesis.

Se comprobó la presencia de polvo mineral y quema de biomasa en los períodos de estudio. Además, se demostró que las partículas de polvo mineral son mejores INPs que las de quema de biomasa, y que es probable que exista una contribución biológica que favorezca la formación de nubes de fase mixta en la región. La presencia de las partículas biológicas se evidencia en el estudio, del cual soy coautora (Rodríguez et al., 2019, artículo sometido el 17 de agosto del 2019 a Atmospheric Environment) mismo que se incluye al final de la tesis. Finalmente, se estima que las partículas de quema de biomasa podrían ser una importante fuente regional de INPs, especialmente durante períodos de ausencia de otros INPs como el polvo mineral proveniente de desiertos, dado que se encontró que en algunos casos específicos presentan una concentración de INPs similar a la del polvo mineral.

Tabla de contenido

1. Int	troduc	ción	1
1.1.	Aer	osol atmosférico	1
1.2.	1.2. Influencia del aerosol en el forzamiento radiativo		2
1.2	2.1.	Interacción Aerosol-Radiación	3
1.2	2.2.	Interacción Aerosol-Nubes	5
1.3.	Nub	es	6
1.3	3.1.	Importancia de las nubes frías en el forzamiento radiativo	6
1.3	3.2.	Importancia de las nubes frías en el ciclo del agua	7
1.4.	Mic	rofísica de Nubes frías	8
1.4	ł.1.	Formación primaria del hielo	9
	1.4.2.	Nucleación Homogénea	9
	1.4.3.	Nucleación Heterogénea	9
	1.4.4.	Relación entre los cuatro modos de nucleación del hielo	11
	1.4.5.	Requerimientos para ser un buen INP	12
1.4	ł.6.	INPs más eficientes	15
1.4	ł.7.	Formación secundaria del hielo	19
1.5. Incertidumbres de las nubes frías		19	
1.6.	Sist	emas que generan la precipitación en México y en el estado de Yucatán	21
1.7. Objetivos		22	
1.8. Hipótesis		23	
1.9. Motivación y justificación		23	
2. Me	etodol	ogía	28
2.1.	Área	a de estudio	28
2.2.	Carr	pañas de mediciones 2017 y 2018	31
2.3.	Mét	odos	32
2.3	3.1.	Equipos	32
	2.3.1.1	. Estación Meteorológica RUOA	32
	2.3.1.2	. Monitor continuo de material particulado	33
	2.3.1.3	. Mini-Vol	35
	2.3.1.4	. Partisol	36
	2.3.1.5	. MOUDI	37
	2.3.1.6	. Contador de partículas totales	42
	2.3.1.7	. Contador óptico de partículas	44
	2.3.1.8	. Fotómetro de absorción	45

	2.3.2.	Métodos	_46
	2.3.2.1	. Droplet Freezing Technique (DFT)	_46
	2.3.2.2	. Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X	_55
	2.3.2.3	. Análisis de OC/EC	_57
	2.3.2.4	. Cromatografía Liquida de Intercambio Iónico	_ 59
3.	Resultad	os y discusión	_61
	3.1. Perí	odo de la Quema de Biomasa	_61
	Evento México	s de la posible llegada de las masas de aire provenientes de Centroamérica y el su o a la Ciudad del Mérida:	r de _ 61
	3.1.1.	Análisis de las series de tiempo	_61
	3.1.2.	Rosas de viento y retro-trayectorias	_64
	3.1.3.	Análisis químico	_69
	3.1.3.1	. Análisis OC/EC	_70
	3.1.3.2	. Fluorescencia de Rayos X	_71
	3.1.4. aerosol e	Análisis de la concentración numérica y el coeficiente de absorción las partículas n el período de quema de biomasa	de _74
	3.2. Perí	odo de la llegada del Polvo del Sahara	_78
	Evento Mérida	s de la posible llegada de las masas de aire provenientes de África a la Ciudad del ::	_78
	3.2.1.	Análisis de las series de tiempo	_78
	3.2.2.	Rosas de viento y retro-trayectorias	_81
	3.2.3.	Análisis químico	_86
	3.2.3.1	. Fluorescencia de Rayos X	_86
	3.2.3.2	. Cromatografía de intercambio iónico	_91
	3.3. Cono Sahara en la	centración y variabilidad de INPs en el período de Quema de Biomasa y Polvo del Península de Yucatán	_93
4.	Conclusi	ones	103
5.	Recomer	ndaciones	108
6.	Referenc	tias	109
7.	Anexos _		127
8.	Producto	DS	135

Lista de Figuras

Figura 1.1. Nueva terminología usada por el IPCC en el AR5 para las interacciones aerosol-radiació			
y aerosol-nubes (modificado de Boucher et al., 2013)			
Figura 1.2 . Efecto directo o RFari de las partículas de aerosol a) dispersión b) absorción. (Boucher et al., 2013)4			
			Figura 1.3. Interacción de las nubes con la radiación de onda larga y corta en el Sistema Terrestre.
a) Nubes de hielo, b) Nubes convectivas. (modificado de NASA, 1999)7			
Figura 1.4. Fracción de precipitación en nubes frías (2006-2011) (modificado de Mülmenstädt et			
al., 2015)			
Figura 1.5. Tipos de nucleación de partículas de hielo primarias (modificado de Köhler et al. 2009).			
Figura 1.6. Relación de los cuatro modos de nucleación heterogénea con respecto a la cantidad de			
agua disponible y el tiempo (modificado de Young, 1993)11			
Figura 1.7. Estudios de campo reportados por Kanji et al. (2017) de las concentraciones de INPs en			
función de la temperatura (modificado de Kanji et al., 2017)16			
Figura 1.8. Estimaciones del forzamiento radiativo en 2011 en relación con 1750 y las			
incertidumbres agregadas para los principales impulsores del cambio climático (IPCC, 2013)20			
Figura 1.9. La relación entre la profundidad óptica del aerosol de polvo (AOD) y el AOD de todas las			
demás especies de aerosoles, con base en los datos de MERRAero a 10 años (julio de 2002 - junio de			
2012) (modificado de Kishcha et al., 2014)24			
Figura 1.10. Cantidad de biomasa quemada en cada estado de la república mexicana en el año			
2006 (modificado de Yokelson et al., 2011)			
Figura 1.11. Ciclo anual del área quemada (Km²) durante el período (2001-2014) en México y			
Centroamérica, en función de los diversos tipos de cobertura terrestre (modificado de Ríos & Raga,			
2018)			
Figura 1.12. Imágenes satelitales de la NASA de los incendios en Centroamérica y sur de México.			
Las imágenes satelitales corresponden al 18 de mayo del 2017 y 6 de mayo del 2015			
Figura 2.1. Ubicación geográfica de Mérida Yucatán (Google Earth, 2018)			
Figura 2.2. Sensores meteorológicos ubicados en la estación de la RUOA en la Facultad de Química			
de la UADY en Mérida (RUOA, 2018)			
Figura 2.3. Analizadores de PM ₁₀ y PM _{2.5} , respectivamente34			
Figura 2.4. Mini-Vol. Modelo 3380, Airmetrics			

	~ -
Figura 2.5. Partisol 2025. Thermo Fisher Scientific	37
Figura 2.6. MOUDI (modelo 100R, MSP Corp., Minneapolis, Minn)	38
Figura 2.7. Plantillas de aluminio que sujetan los cubreobjetos en los platos negros	40
Figura 2.8. Cubreobjetos de las etapas 6 y 7 del MOUDI. A cada uno de los cubreobjetos se les o	coloca
una pequeña cinta con el fin de que queden pegado a la caja Petri de 60 mm y no se pierda part	e de
la muestra	41
Figura 2.9. CPC 3010 TSI	42
Figura 2.10. Esquema de funcionamiento del CPC 3010 TSI.	43
Figura 2.11. LasAir III. Particle Measuring Systems.	44
Figura 2.12. Particle Soot Absorption Photometer PSAP, fabricado por Radiance Researsh	45
Figura 2.13. Partes del Droplet Freezing Technique construido en esta tesis	47
Figura 2.14. Celda fría donde se analiza la muestra tomada por el MOUDI, a) parte inferior de l	а
celda donde se coloca el cubreobjetos, b) parte superior de la celda aislada con un cubreobjetos	S
circular, c) celda completamente aislada	48
Figura 2.15. Partículas depositadas en los cubreobjetos muestreados por el MOUDI vistas deso	de el
microscopio óptico Axiolab Zeiss con el objetivo 5×	49
Figura 2.16. Gotas formadas por el aire húmedo dentro de la celda fría, a) gotas formadas sin l	а
presencia de partículas, y b) gotas formadas con partículas de aerosol presentes en el cubreobj	etos.
Imágenes tomadas desde el microscopio óptico Axiolab Zeiss con el objetivo 5×	49
Figura 2.17. a) Antes, y b) después de la evaporación parcial de las gotas formadas por el aire	
húmedo dentro de la celda fría. Imágenes tomadas desde el microscopio óptico Axiolab Zeiss co	on el
objetivo 5×	50
Figura 2.18. Sistema de válvulas que distribuyen el nitrógeno en la celda fría	50
Figura 2.19. Gotas congeladas a -40°C en la celda fría, vista desde el microscopio óptico Axiola	b
Zeiss con el objetivo 5×	51
Figura 2.20. Sistema del DFT con el bloque frío, el bloque caliente y la celda donde se encuentr	a el
cubreobjetos aislado	52
Figura 2.21. Conglomerado de partículas a 20°C, vista desde microscopio óptico Axiolab Zeiss	con
el objetivo 5×	53
Figura 2.22. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X.	55
Figura 2.23. Analizador de carbono CM5014.	57
Figura 2.24. Diagrama del proceso del analizador de carbono CM5014.	58
Figura 2.25. Cromatógrafo de intercambio iónico ICS-1500 de Dionex	60

Figura 3.1. Concentraciones másicas de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el período de quema de biomasa en el año
a) 2017 y b) 2018. Los recuadros verdes representan los picos encontrados en el período de interés.
Las líneas punteadas representan los promedios de $ ext{PM}_{10}$ y $ ext{PM}_{2.5}$ en el resto del año, con una
$\sigma PM10 = 10.65 \ \mu g \ m - 3, \ \sigma PM2.5 = 5.02 \ \mu g \ m - 3 en \ el \ año \ 2017 \ y \ una \ \sigma PM10 = 13.05 \ \mu g \ m - 3,$
$\sigma PM2.5 = 6.24 \ \mu g \ m - 3 \ en \ el \ año \ 2018.$
Figura 3.2. Concentraciones numéricas reportadas por el CPC en el período de quema de biomasa
del a) año 2017 y b) del 2018. Los recuadros azules representan los picos reportados por el CPC y
los verdes reportados por los analizadores de material partículado, mostrados en la Figura 3.1 63
Figura 3.3. Concentraciones numéricas reportadas por el OPC en el período de quema de biomasa
en el año 2017. Los recuadros verdes representan los picos reportados por los analizadores de
material partículado, mostrados en la Figura 3.1, los azules los reportados por el CPC, mostrados en
la Figura 3.2, y los rojos reportados por el OPC64
Figura 3.4. Rosa de vientos de la velocidad media de los picos encontrados en el período de quema
de biomasa en el año 201765
Figura 3.5. Rosa de vientos de la velocidad media de los picos encontrados en el año 2018 en el
período de quema de biomasa
Figura 3.6. Retro-trayectorias para 24 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el
período de quema de biomasa el año 201767
Figura 3.7. Retro-trayectorias para 24 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el
período de quema de biomasa el año 201868
Figura 3.8. Concentraciones de carbono orgánico, elemental, y total de los filtros de cuarzo
muestreados en el año 2017
Figura 3.9. Composición elemental por FRX de los filtros de $PM_{2.5}$ en el período de quema de
biomasa en el 2018. El 2 de abril es la línea base71
Figura 3.10. Correlación de la concentración másica de $PM_{2.5}$ (24 horas) y el potasio analizado por
FRX en el año 2018
Figura 3.11. Concentración numérica (CPC) y el coeficiente de absorción en la campaña de
medición de Quema de Biomasa en el año 201774
Figura 3.12. Concentración numérica (CPC) y el coeficiente de absorción en la campaña de
medición de Quema de Biomasa en el año 201876
Figura 3.13. a) Concentraciones másicas de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el año 2017 y b) el 2018. Las líneas
punteadas indican la línea base del promedio de PM_{10} y $\mathrm{PM}_{2.5}$. Los recuadros amarillos claros y
oscuros representan los picos encontrados en el período de interés. Las líneas punteadas

representan los promedios de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el resto del año, con una $\sigma PM10 = 10.65 \ \mu g \ m - 3$,
σ PM2.5 = 5.02 µg m - 3en el año 2017 y una σ PM10 = 13.05 µg m - 3, σ PM2.5 = 6.24 µg m - 3
en el año 2018
Figura 3.14. Concentraciones numéricas detectadas por el CPC en el período de la posible llegada
del Polvo del Sahara en el año 2017. Los recuadros azules representan los picos reportados por el
CPC y los amarillos reportados por los analizadores de material partículado, mostrados en la Figura
3.13
Figura 3.15. Concentraciones numéricas detectadas por el OPC en el período de la posible llegada
del Polvo del Sahara en el año 2017
Figura 3.16. Rosa de vientos de la velocidad media de los picos encontrados en el año 2017
Figura 3.17. Rosa de vientos de la velocidad media de los picos encontrados en el año 2018
Figura 3.18. Retro-trayectorias para 312 horas (13 días) a 50m (roja), 250m (azul) y 500m (verde)
para el período de la posible llegada del polvo del Sahara en el año 2017
Figura 3.19. Retro-trayectorias para 312 horas (13 días) a 50m (roja), 250m (azul) y 500m (verde)
para el período de la posible llegada del polvo del Sahara en el año 2018
Figura 3.20. Composición elemental por FRX de los filtros de PM _{2.5} en el período de la posible
llegada del polvo del Sahara en el 2017. El 11 de julio representa la línea base
Figura 3.21. Concentración másica PM _{2.5} por cada elemento analizado por FRX que obtuvo una
correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.7 en el 201789
Figura 3.22. Composición elemental por FRX de los filtros de $PM_{2.5}$ en el Período de la posible
llegada del polvo del Sahara en el 2018
Figura 3.23. Concentración másica PM $_{2.5}$ por cada elemento analizado por FRX que obtuvo una
correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.8 en el 201891
Figura 3.24. Concentración másica PM _{2.5} por cada ion analizado por HPLC que obtuvo una
correlación de Pearson y Spearman ≥ a 0.7 en el 201792
Figura 3.25. Concentración másica PM _{2.5} por cada ion analizado por Cromatografía de intercambio
iónico que obtuvo una correlación de Pearson y Spearman ≥ a 0.7 en el 201893
Figura 3.26. Fracción congelada de las muestras analizadas en el período de a) Quema de biomasa
2017, b) Polvo del Sahara 2017, c) Quema de biomasa 2018, y d) Polvo del Sahara 2018
Figura 3.27. Concentración de INPs a diferentes rangos de temperatura (-15 °C y 0 °C, -20 °C y -15 °C,
-25 °C y -20 °C, -30 °C y -25 °C) para el período de quema de biomasa de a) 2017 y b) 2018. Los
números arriba de las columnas representan las temperaturas a las que la primera gota se congeló
en cada uno de los intervalos

Figura 3.28. Concentración de INPs diferentes rangos de temperatura (-15 °C y 0 °C, -20 °C y -15 °C, -
25 °C y -20 °C, -30 °C y -25 °C), para el período del Polvo del Sahara en el a) 2017 y b) 2018. Los
números arriba de las columnas representan las temperaturas a las que la primera gota se congeló
en cada uno de los intervalos
Figura 3.29. Concentración de INPs de acuerdo con su tamaño de corte del a) Período de quema de
biomasa del 2017, b) Período de quema de biomasa del 2018, c) Período del polvo del Sahara del
2017, d) Período del polvo del Sahara del 2018. Los números arriba de las columnas representan las
temperaturas a las que la primera gota se congeló en cada uno de los intervalos
Figura 3.30. Concentración promedio de INPs en el período de: QB2017 (Quema de biomasa en el
2017), PS2017 (polvo del Sahara 2017), QB2018 (Quema de biomasa en el 2018) y PS2018 (polvo
del Sahara 2018). Los números arriba de las columnas representan las temperaturas a las que la
primera gota se congeló en cada uno de los intervalos101
Figura 7.1. Retro-trayectorias para 48 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el
período de quema de biomasa el año 2017127
Figura 7.2. Retro-trayectorias para 24 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el
período de quema de biomasa el año 2017128
Figura 7.3. Hot-spots detectados por los sensores del MODIS y VIIRS en los picos encontrados por
los analizadores de PM10 PM2.5, CPC y el OPC en el período de quema de biomasa en el año 2017. a)
Pico del 5-7 abril, b) Pico del 16-18 abril, c) Pico del 28-30 abril, d) Pico del 1-3 mayo, e) Pico del 21-
22 mayo y f) Pico del 27-29 mayo129
Figura 7.4. Hot-spots detectados por los sensores del MODIS y VIIRS en los picos encontrados por
los analizadores de PM ₁₀ , PM _{2.5} , CPC y el OPC en el período de quema de biomasa en el año 2018. a)
Pico del 3 abril, b) Pico del 11 abril, c) Pico del 15-16 abril, d) Pico del 17 abril y e) Pico del 21 23
abril130
Figura 7.5. Espesor óptico del aerosol detectado por el satélite AQUA/TERRA MODIS, del mes de
julio del 2017
Figura 7.6Espesor óptico del aerosol detectado por el satélite AQUA/TERRA MODIS, del mes de
julio del 2018
Figura 7.7 .Composición elemental por FRX de los filtros de PM_{10} en el Período de la posible llegada
del polvo del Sahara en el 2017132
Figura 7.8. Concentración másica PM $_{ m 10}$ por cada elemento analizado por FRX que obtuvo una
correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.7 en el 2017132

Figura 7.9. Concentración másica $PM_{2.5}$ por cada ion analizado por HPLC en el período de la pos	ible
llegada del polvo del Sahara en el año 2017	.133
Figura 7.10. Concentración másica PM_{10} por cada ion analizado por HPLC en el período de la pos	sible
llegada del polvo del Sahara en el año 2017	.133
Figura 7.11. Concentración másica PM $_{10}$ por cada ion analizado por HPLC que obtuvo una	
correlación de Pearson y Spearman ≥ a 0.7 en el 2017	.134
Figura 7.12. Concentración másica PM_{10} por cada ion analizado por HPLC en el período de la	
posible llegada del polvo del Sahara en el año 2018	.134

Lista de Tablas

Tabla 2.1. Equipos y métodos empleados en el proyecto de tesis.	30
Tabla 2.2. Inventario de filtros y muestras del MOUDI para las campañas de medición realizadas	en
el 2017 y 2018	31
Tabla 2.3. Cumplimiento de las normas Oficiales Mexicanas en Mérida Yucatán (2014-2016) de l	la
estación de calidad de aire del SEDUMA, (ProAire, 2018)	35
Tabla 2.4. Tamaños colectados en cada etapa del MOUDI	39
Tabla 2.5. Elementos analizados y detectados por la técnica de FRX	56

Lista de Acrónimos

AMS	American Meteorological Society
AOD	Aerosol Optical Depth
AR5	Quinto Informe de Evaluación del IPCC
ATD	Arizona Test Dust
CCA	Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CE	Carbono Elemental
CFDC	Continuous Flow Diffusion Chamber
CO	Carbono Orgánico
CPC	Condensation Particle Counter
СТ	Carbono Total
DFT	Droplet Freezing Technique
DHS	Dynamic Heating System
DMS	Dimetilsulfuro
EC	Elemental Carbon
ЕМА	Extracto Malta de Agar
EU-EPA	United States-Environmental Protection Agency
ERFari	<i>Effective Radiative Forcing due to Aerosol–Radiation</i> Interactions
ERFaci	Effective Radiative Forcing due to Aerosol–Cloud Interactions
FRX	Fluorescencia de rayos X
GOES	Geostationary Operational Environmental Satellite
GYM	GYM Streptomyces Agar
HR	Humedad Relativa
HPLC	Cromatografía de intercambio iónico

IMM	Grupo de Interacción Micro y Mesoescala, CCA
INP	Ice Nucleating Particle
IPCC	Panel Intergubernamental del Cambio Climático
LWC	Liquid Water Content
MED	Mérida
MODIS	Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer
MOUDI	Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NIST	National Institute of Standards and Technology
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NOM	Normas Oficiales Mexicanas
OC	Organic Carbon
OPC	Optical Particle Counter
PAS	Photoelectric Aerosol Sensor
PAX	Photoacoustic Extinctiometer
PINC	Portable Ice Nucleation Chamber
PM ₁₀	Material Particulado menor a 10 μm
PM _{2.5}	Material Particulado menor a 2.5 μm
PM_1	Material Particulado menor a 1 μm
PSAP	Particle Soot Absorption Photometer
PST	Partículas Suspendidas Totales
RF	Radiative Forcing
RFaci	Radiative Forcing (Interacción aerosol-nubes)
RFari	Radiative Forcing (Interacción aerosol-radiación)
RHi	Relative Humidity with respect to ice

RTD	Resistance Temperature Detector
RUOA	Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos
SCM	Sistemas Convectivos de Mesoescala
SEDUMA	Secretaria de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente
SEMARNAT	Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SOA	Secondary Organic Aerosol
ТОА	Top Of the Atmosphere
TSA	Agar de Soya Tripticaseina
UADY	Universidad Autónoma de Yucatán
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
VIIRS	Visible Infrared Imaging Radiometer Suite
ZCIT	Zona de Convergencia Intertropical

1. Introducción

En este capítulo se realiza una descripción general acerca del aerosol atmosférico, su influencia en el forzamiento radiativo y su importancia en la formación de nubes. Para un mejor entendimiento de la interacción aerosol-nubes, se realizará una descripción, especialmente para nubes frías, resaltando su importancia en el balance radiativo y ciclo hidrológico; además de los procesos microfísicos que se involucran en su formación. Posteriormente, se discutirá brevemente acerca de las incertidumbres que representan la interacción aerosol-nubes y, finalmente, se describirá cómo algunas partículas de aerosol pueden alterar la formación de nubes de fase mixta en la Península de Yucatán.

1.1. Aerosol atmosférico

El aerosol se define como suspensiones estables de partículas sólidas o líquidas en un gas (Boucher et al., 2013). Estas partículas pueden ser primarias o secundarias de acuerdo con su fuente de emisión. Las partículas primarias son aquellas que se emiten directamente a la atmósfera, mientras que las secundarias se forman por reacciones químicas o procesos físicos en la atmósfera, tales como el aerosol orgánico secundario (SOA por sus siglas en inglés: *Secondary Organic Aerosol*). Las partículas primarias pueden ser de origen natural (e.g., polvo mineral, sal marina, emisiones volcánicas, entre otros) o antropogénico (e.g., quema de biomasa o de combustibles fósiles, entre otros) (Demott et al., 2015; Lazaridis, 2011). También se clasifican de acuerdo con su tamaño, que pueden ir desde nanómetros (nm) hasta decenas de micrómetros (μ m) (Zolles et al., 2015). Las partículas gruesas poseen un diámetro equivalente inferior a 2.5 μ m y las partículas gruesas poseen un diámetro equivalente superior a 2.5 μ m (Lazaridis, 2011).

Los principales mecanismos de remoción del aerosol en la atmósfera se dan por depósito seco o húmedo (Goudie & Middleton, 2006). El depósito seco ocurre cuando una partícula se sedimenta por acción de la gravedad en la superficie terrestre, y el depósito húmedo ocurre por la colisión-coalescencia de partículas de aerosol con diferentes hidrometeoros (i.e., gotas de lluvia, copos de nieve, o granizo) durante la precipitación. El depósito húmedo puede ocurrir debajo de una nube, cuando los hidrometeoros arrastran el aerosol al caer, o dentro de una nube, cuando las partículas de aerosol son atrapadas por los hidrometeoros y descienden a la superficie terrestre en forma de precipitación (Figueruelo & Dávila, 2004; Goudie & Middleton, 2006). El tiempo de permanencia de dichas partículas en la atmósfera dependerá de diferentes características morfológicas (tamaño) o de emisión (altitud que alcanza la partícula en la atmósfera) (Goudie & Middleton, 2006). Las partículas de aerosol pueden durar días o semanas en la troposfera, e incluso años en la estratosfera (Boucher et al., 2013; Figueruelo & Dávila, 2004).

Dependiendo de las características físicas y químicas de las partículas de aerosol, estas pueden alterar de forma positiva o negativa la salud de los seres humanos, el clico del agua y el sistema climático (Shindell et al., 2018; Boucher, 2013). A continuación, se discute la importancia del aerosol en el forzamiento radiativo.

1.2. Influencia del aerosol en el forzamiento radiativo

El aerosol atmosférico es un factor determinante en el sistema climático y en procesos fisicoquímicos que se presentan en la Tierra, dado que pueden influir en la atmósfera, criósfera, biosfera y el océano. Además, pueden interactuar con el ciclo hidrológico y los procesos biogeoquímicos (Boucher, 2013).

A pesar de su pequeña masa o fracción volumétrica, el aerosol presente en la atmósfera influye considerablemente en el sistema climático, ejerciendo efectos radiativos directos, semidirectos, e indirectos sobre el mismo (Lohmann & Feichter, 2005). Sin embargo, existe una nueva terminología usada por el Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) de las Naciones Unidas en el Quinto Informe de Evaluación (AR5) para referirse a estos forzamientos (Boucher et al., 2013). El forzamiento radiativo (RF por sus siglas en inglés: *Radiative Forcing*) cuantificado en Wm⁻², se define como el cambio neto en el balance de energía del sistema Tierra debido a alguna perturbación impuesta (Boucher, 2013) y generalmente se establece en términos de cambios de flujo en la parte superior de la atmósfera (TOA por sus siglas en inglés: *Top Of the Atmosphere*). El RF positivo indica un calentamiento del sistema, mientras que un RF negativo indica un enfriamiento (Boucher et al., 2013). El RF para el aerosol atmosférico se divide en dos grandes grupos: La interacción aerosolradiación (RFari), anteriormente llamada efecto directo; y la interacción aerosol-nubes (RFaci), también conocida como los efectos indirectos del aerosol (Figura 1.1). El efecto semi-directo se considera un ajuste rápido del estado de la atmósfera que sigue a las interacciones aerosolradiación, como se explica más adelante.





1.2.1. Interacción Aerosol-Radiación

El efecto directo o RFari está relacionado con la capacidad que tiene el aerosol de dispersar, absorber o emitir radiación solar o terrestre, alterando, por ende, la temperatura superficial media global, la dinámica atmosférica y el clima (Boucher et al., 2013; Rogers & Yau, 1996). Dado que existen diferentes partículas en la atmósfera, la absorción y dispersión de la radiación de onda corta y larga dependerá de sus propiedades (i.e., tamaño, composición química o estados de mezcla-Lohmann et al., 2016). La dispersión y absorción de la radiación de onda corta, en condiciones de cielo despejado, reduce la cantidad de radiación absorbida por la superficie terrestre, es decir, una pérdida de energía, produciendo así un enfriamiento (Andreae et al., 2005; Boucher, 2013; Lohmann et al., 2016). Sin embargo, la absorción de la radiación de la radiación de onda larga o terrestre aumenta el efecto de invernadero, dado que calienta la atmósfera, pero también enfrían la superficie (Andreae et al., 2005).

Por ejemplo, los sulfatos emitidos por actividades humanas (Figura 1.2a), pueden enfriar la superficie de la Tierra, reduciendo la radiación solar entrante, lo que conlleva a una disminución de la temperatura (Boucher et al., 2013). Sin embargo, algunas partículas de aerosol como el carbono negro tienen un efecto contrario (Boucher et al., 2013) (Figura 1.2b). Se considera que el carbono negro es el segundo compuesto más importante en el calentamiento global después del CO_2 (Gustafsson & Ramanathan, 2016; Jacobson, 2001). A pesar de esto, la media global anual del forzamiento radiativo del aerosol atmosférico es negativa, es decir, el efecto radiativo del aerosol es de enfriamiento y éste, a su vez, puede contrarrestar parcialmente el calentamiento global generado por los gases de efecto de invernadero (Andreae et al., 2005; Ren et al., 2012).



Figura 1.2. Efecto directo o RFari de las partículas de aerosol a) dispersión b) absorción. (Boucher et al., 2013).

El efecto semi-directo (conocido actualmente como un ajuste rápido del estado de la atmósfera que sigue a las interacciones aerosol-radiación) es una consecuencia del FRari, ya que la absorción de la radiación por el aerosol atmosférico en longitudes de onda corta modifica el perfil de temperatura vertical de la atmósfera, afectando la humedad relativa, la estabilidad atmosférica, y, por lo tanto, la formación de nubes; dado que puede contribuir a un calentamiento en los alrededores de la nube y, por ende, aumentar la evaporación de las gotas de nube cercanas a ésta (Ackerman et al., 2000; Huang et al., 2006; Koren, et al., 2004; Krüger et al., 2004).

Finalmente, a la suma de RFari y el ajuste rápido asociado se le conoce como forzamiento radiativo efectivo debido a las interacciones radiación-aerosol o ERFari (por sus siglas en inglés: *Effective Radiative Forcing due to Aerosol–Radiation Interactions*) (Boucher et al., 2013).

1.2.2. Interacción Aerosol-Nubes

El efecto indirecto se refiere a la interacción del aerosol con las nubes (Lohmann & Feichter, 2005). Algunas partículas de aerosol pueden actuar como núcleos de condensación de nube (CCNs) o núcleos de glaciación (INPs), esenciales en la formación y precipitación de nubes cálidas y frías, respectivamente (Houze, 2014; Lohmann & Feichter, 2005; Vali et al., 2015). La presencia de CCNs e INPs afecta la vida media de las nubes, las distribuciones de tamaño de las gotas y cristales de hielo, tasas de glaciación y la distribución de masa de agua en diferentes capas atmosféricas (Lohmann & Lesins, 2002; Sun et al., 2006).

El primer efecto indirecto, también conocido como el albedo de la nube o RFaci, está relacionado con las concentraciones de CCNs e INPs (Lohmann & Lesins, 2002; Lohmann et al., 2016). Considera que un aumento de las concentraciones del aerosol atmosférico da lugar a mayores concentraciones de CCNs o INPs, lo que conlleva a un mayor número de gotitas o cristales de hielo en la nube, pero de menor tamaño (Feingold et al., 2003; Lohmann & Feichter, 2005; Wang et al., 2008). Este incremento en el número de gotitas o cristales de hielo hace que aumente el aérea de la sección transversal del total de los hidrometeoros, lo que genera una mayor reflectividad de la radiación de onda corta de la nube que regresará al espacio teniendo un RF negativo en el sistema superficie terrestre-atmósfera (Lamb & Verlinde, 2011; Lohmann & Feichter, 2005; Lohmann et al., 2016).

El segundo efecto indirecto corresponde al tiempo de vida de la nube (Sekiguchi, 2003). La reducción del tamaño de los hidrometeoros afecta la eficiencia de precipitación ya que no tienen el tamaño suficiente para caer en forma líquida o sólida a la superficie de la Tierra por acción de la gravedad, lo que provoca un aumento significativo en el tiempo de vida y el contenido de agua liquida (LWC por sus siglas en inglés: *Liquid Water Content*) (Albrecht, 1989). De acuerdo con la nueva terminología del IPCC, este efecto se considera como un ajuste rápido resultante de la modificación de la microfísica relacionada con la interacción del aerosol con las nubes (Boucher et al., 2013). A la suma de estos dos efectos se le conoce como ERFaci (por sus siglas en inglés: *Effective Radiative Forcing due to Aerosol–Cloud Interactions*).

1.3. Nubes

De acuerdo con el glosario de la Sociedad Meteorológica Américana (AMS por sus siglas en inglés: *American Meteorological Society*), las nubes se definen como "Un agregado visible de diminutas gotas de agua o partículas de hielo en la atmósfera sobre la superficie de la tierra." (AMS, 2019). Las nubes pueden estar compuestas por agua líquida (nubes cálidas), de hielo o ambas (nubes frías) (Lohmann et al., 2016). Las partículas de nube lo suficientemente grandes se convertirán en hidrometeoros que caerán a la superficie de la tierra en forma de gotas de llovizna, gotas de lluvia, copos de nieve o granizo, según su fase, tamaño y forma (Boucher, 2013).

El desarrollo y el tiempo de vida de la nube involucran una serie de procesos dinámicos, microfísicos y radiativos (Lohmann et al., 2016). El desarrollo de la precipitación influye en el tiempo de vida de la nube, como se menciono anteriormente. Este puede ser influenciado por la distribución de la humedad, concentraciones de las partículas de aerosol, entre otros factores (Boucher, 2013).

Las nubes frías (nubes de hielo y de fase mixta) son de suma importancia dado que proporcionan la mayor precipitación en la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT), en los océanos de latitudes medias y, en general, en todos los continentes (Mülmenstädt et al., 2015). Es decir, las nubes frías influyen directamente en las actividades humanas, como la agricultura, la industria y, por ende, el desarrollo socioeconómico a nivel mundial. Además, son de suma importancia en el balance radiativo terrestre y en el ciclo hidrológico del agua, sin mencionar su papel fundamental en los ecosistemas continentales. A continuación, se menciona el papel de las nubes frías en el balance radiativo terrestre y en el ciclo del agua.

1.3.1. Importancia de las nubes frías en el forzamiento radiativo

En general, las nubes influyen directamente en el balance radiativo terrestre ya que tienen la capacidad de absorber, dispersar y reemitir la radiación solar y/o terrestre. Sin embargo, depende también de las propiedades de la nube, como su microfísica, profundad, extensión horizontal, altitud, composición, entre otros (Cotton et al., 2011). Por ejemplo, las nubes altas y delgadas (nubes de hielo), a pesar de que reflejan principalmente la radiación de onda corta

proveniente del sol, pueden atrapar parte de la radiación de onda larga emitida por la Tierra y reemitirla de regreso a la superficie terrestre produciendo un calentamiento a nivel superficial como se muestra en la Figura 1.3a (NASA, 1999). Por otro lado, las nubes de amplia extensión vertical pueden reflejar la radiación de onda corta proveniente del sol impidiendo el paso de los flujos de energía a la superficie terrestre (NASA, 1999). En el caso de los sistemas convectivos profundos (Figura 1.3b), característicos por su amplio desarrollo vertical con su base cerca de la superficie terrestre; emiten poca radiación de onda larga en la parte superior de la nube, pero mucha en su base, generando así un efecto de invernadero (NASA, 1999). Sin embargo, por su profundidad reflejan gran parte de la radiación entrante de onda corta, lo que genera un equilibrio en el sistema, es decir, que el efecto de las nubes convectivas profundas es neutral en el balance radiativo terrestre (NASA, 1999). Cabe resaltar que el albedo de la nube puede ser influenciado directamente con la interacción de la nube y el aerosol atmosférico. Esta alteración, puede modificar el albedo planetario y, por ende, afectar el clima global (Lee et al., 1997; Stephens et al., 1990).



b)





1.3.2. Importancia de las nubes frías en el ciclo del agua

De acuerdo con Mülmenstädt et al. (2015) la precipitación fría domina la ZCIT, los océanos de latitudes medias y en general en todos los continentes como se muestra en la Figura 1.4. Siendo las nubes frías fundamentales en el desarrollo socioeconómico a nivel mundial. La precipitación en forma líquida transporta gran variedad de oligopéptidos de la atmósfera hacia los ecosistemas terrestres (Boucher, 2013). El depósito húmedo de compuestos traza y partículas

de aerosol aportan nutrientes, ácidos débiles y en algunas ocasiones, compuestos tóxicos a los diferentes ecosistemas acuáticos y terrestres (Boucher, 2013), influenciando directamente en la biota y los procesos que la involucran. Por otro lado, la precipitación sólida en zonas montañosas proporciona suministros de agua tanto para el ecosistema como para la recreación humana (Lamb & Verlinde, 2011).



Figura 1.4. Fracción de precipitación en nubes frías (2006-2011) (modificado de Mülmenstädt et al., 2015).

1.4. Microfísica de Nubes frías

Los cristales de hielo son esenciales en la precipitación de nubes estratiformes y en las partes superiores de los sistemas convectivos profundos como en tormentas eléctricas (Cantrell & Heymsfield., 2005).

La formación primaria de cristales de hielo se produce mediante nucleación homogénea y heterogénea a temperaturas menores a 0°C una vez que el vapor agua alcanza la saturación con

respecto al hielo (Lamb & Verlinde, 2011). A continuación, se describe con más detalle los tipos de nucleación de hielo.

1.4.1. Formación primaria del hielo

1.4.2. Nucleación Homogénea

La nucleación homogénea es el proceso por el cual una gota líquida superenfriada se congela sin la ayuda de una partícula o INP que catalice su congelación (Houze, 2014; Levin & Cotton, 2008). Este mecanismo de nucleación es importante principalmente en la troposfera superior donde las temperaturas son consistentemente inferiores a -38°C y en condiciones de sobresaturación con respecto al hielo (Pruppacher & Klett, 1997). Las condiciones mencionadas anteriormente son las requeridas para que una gota líquida superenfriada se congele espontáneamente y, por lo tanto, ocurra la nucleación homogénea (Rogers & Yau, 1996).

1.4.3. Nucleación Heterogénea

La formación de hielo mediante la nucleación heterogénea ocurre a temperaturas más cálidas (i.e., superiores a -38°C) y requiere la presencia de partículas de aerosol o INPs en ambientes saturados (RHi >100%) o agua superenfriada (Cantrell & Heymsfield, 2005; Lamb & Verlinde, 2011). Este tipo de nucleación de hielo domina en las nubes de fase mixta, pero también se produce en las nubes cirrus (Cziczo et al., 2013).

Existen diferentes modos de nucleación heterogénea, dado que la partícula de aerosol puede catalizar la formación del hielo de diferentes maneras, dependiendo de las condiciones ambientales y el tiempo de vida de la nube (Rogers & Yau, 1996). Puede hacerlo por: contacto, condensación, depósito, o inmersión (Vali et al., 2015), como se muestra en la Figura 1.5.



Figura 1.5. Tipos de nucleación de partículas de hielo primarias (modificado de Köhler et al. 2009).

La congelación por contacto se da cuando la partícula colisiona con una gota de nube súperenfriada y en la interfaz agua, aire y partícula se forma el embrión del cristal de hielo (Kanji et al., 2017), además es considerado el proceso más eficiente de nucleación de hielo (Ladino et al., 2013). La congelación por condensación se da cuando el vapor de agua se condensa en una partícula formando una gota de nube, la cuál se congela posteriormente (Vali et al., 2015; Kanji et al., 2017). A diferencia de la condensación, la nucleación por depósito ocurre cuando el vapor de agua sobresaturado con respecto al hielo (RHi>100%) directamente se deposita en la superficie de la partícula formado el cristal de hielo, es decir, que no hay una fase líquida durante este proceso de nucleación (Kanji et al., 2017). Este modo de nucleación se cree que no es importante para la formación de hielo en nubes de fase mixta, pero si para las nubes cirrus (Cziczo et al., 2013). Finalmente, la congelación por inmersión ocurre cuando la partícula de aerosol está sumergida en una gota de nube a una temperatura donde no hay cambio de fase, pero tan pronto la temperatura disminuye la partícula inmersa hace que se congele la gota de nube y forme así el cristal de hielo (Kanji et al., 2017; Murray et al., 2011). Este proceso de congelación es dominante en la formación de hielo en las nubes de fase mixta (De Boer et al., 2011; Hoose & Möhler, 2012; Lohmann & Diehl, 2006; Murray et al., 2011; Pruppacher & Klett, 1997).

A veces se cree que la congelación por inmersión es sinónimo de congelación por condensación; sin embargo, este modo de congelación está directamente relacionado con la temperatura. La congelación por inmersión considera que la gota se forma, posiblemente a temperaturas superiores a 0°C, actuando inicialmente como un CCN y al disminuir la temperatura se produce la nucleación de hielo; en cambio, la congelación por condensación considera que el proceso de activación de gotas ocurre por debajo de 0°C (Pruppacher & Klett, 1997).

1.4.4. Relación entre los cuatro modos de nucleación del hielo

Los modos de nucleación de hielo anteriormente mencionados están relacionados de acuerdo con la cantidad de agua disponible y el tiempo que tarda cada modo de nucleación (Figura 1.6). Por ejemplo, la formación de cristales de hielo por contacto y condensación debe ser rápida dado que la oportunidad para formar el cristal de hielo se perderá. En el caso de la nucleación del hielo por inmersión se requiere que una partícula esté sumergida dentro de una gota de agua en un tiempo suficiente para llegar a un equilibrio con el entorno y así convertirse en un cristal de hielo. Finalmente, la congelación por depósito ocurre en condiciones donde la disponibilidad de agua líquida es poca dado que el proceso se hace directamente de vapor de agua a hielo (Young, 1993).



Figura 1.6. Relación de los cuatro modos de nucleación heterogénea con respecto a la cantidad de agua disponible y el tiempo (modificado de Young, 1993).

En los últimos años se han propuesto otros modos de nucleación primaria del hielo; sin embargo, aún son inciertos (Kanji et al., 2017). Entre ellos se encuentra la nucleación por contacto de adentro hacia afuera (Durant & Shaw, 2005), el efecto memoria (Wagner et al., 2016) y la nucleación del hielo como congelación homogénea o por inmersión en poros y cavidades (Marcolli, 2014).

1.4.5. Requerimientos para ser un buen INP

Hasta el momento, no se conoce con suficiente detalle qué propiedades exactamente hacen que una partícula de aerosol sea un eficiente INP (Kanji et al., 2017). Sin embargo, se han propuesto algunas propiedades fisicoquímicas que pueden definir a un buen INP. Entre ellas se encuentra su estado físico, solubilidad, epitaxia, tamaño, y sus sitios activos (Lohmann et al., 2016; Pruppacher & Klett, 1997). Es necesario aclarar que no existe una propiedad única que determine la eficiencia del INP y tampoco es necesario que la partícula cumpla todos los requerimientos para lograrlo. Es probable que sea la combinación de estas propiedades las que ayudan a la partícula de aerosol a catalizar el cambio de fase, que serán descritas a continuación.

Estado/ solubilidad

Las partículas de aerosol que presentan una superficie sólida e insoluble tienen la capacidad de reducir drásticamente la barrera energética para la nucleación del hielo, dado que la superficie sólida permite que un embrión de hielo alcance el radio crítico con un menor número de moléculas de agua en la fase de hielo que si el hielo se forma sin una superficie sólida (Lohmann et al., 2016). Por ende, las partículas de aerosol como el polvo mineral y el hollín pueden actuar como INPs en las nubes frías ya que son partículas sólidas e insolubles (Hoose & Möhler, 2012).

Por ejemplo, DeMott et al. (2003) estudiaron la composición de los residuos de hielo de la formación de nubes cirrus y encontraron que las partículas presentes en el hielo eran predominantemente polvo mineral, cenizas y partículas metálicas, es decir, compuestos solidos e insolubles. Otros estudios dirigidos a los residuos de hielo en nubes orográficas demuestran que la composición más representativa en los residuos de hielo es el polvo mineral (Pratt et al., 2010).

No obstante, estudios recientes demuestran que la solubilidad no determina estrictamente a un INP. Este es el caso de las macromoléculas que son altamente solubles y pueden actuar como núcleos de hielo. Estas macromoléculas abarcan una amplia gama de especies biológicas y comprenden una variedad de estructuras químicas que incluyen proteínas, sacáridos y lípidos, además, pueden tener un diámetro de nanómetros (Pummer et al., 2015), siendo ésta una cualidad que pone en tela de juicio uno de los requisitos para ser un INP (tamaño), como se verá más adelante.

<u>Epitaxia</u>

Las partículas de aerosol que poseen una estructura cristalina similar a la del hielo también pueden actuar como INPs (Lohmann et al., 2016). Dado que, una estructura similar a la del hielo es preferible porque el agua puede formar con mayor facilidad el hielo en el sustrato (Edwards & Evans, 1961). Varios estudios han demostrado que algunos minerales como la caolinita, ilita, cuarzo y montmorilonita catalizan la nucleación del hielo (Hoose & Möhler, 2012; Salam et al., 2006; Zimmermann et al., 2007). En el caso particular de la caolinita, uno de los minerales más abundantes en la atmósfera (Iannone et al., 2011) está compuesto por aluminosilicatos estratificados que exponen una capa de grupos OH orientados con un patrón hexagonal. Esta disposición geométrica modela el plano del mineral para la formación del hielo (Glatz & Sarupria, 2018). A pesar del conocimiento de la nucleación del hielo en diferentes superficies, aún se tiene dificultad en proporcionar información acerca de las interacciones entre la superficie del aerosol y el agua (o vapor de agua) a nivel molecular (Glatz & Sarupria, 2018). Un estudio reciente hecho por Glatz & Sarupria (2018), donde realizaron simulaciones moleculares de la caolinita con diferentes orientaciones de la capa de hidroxilos, demostraron que la nucleación del hielo se presentaba cuando la orientación de los OH coincidía con las dimensiones reticulares de las del hielo. Lo que indica que la superficie del aerosol puede proporcionar una medida para determinar si el aerosol es un buen catalizador de hielo o no.

Otro caso es el yoduro de plata AgI, un compuesto artificial que posee unas dimensiones reticulares muy parecidas a las del hielo. Por ejemplo, Detwiler & Vonnegut (1981) comprobaron que el AgI puede nuclear el hielo incluso a -6°C. De hecho, se han realizado experimentos de siembra de nubes con este tipo de compuestos como el Schweizer

Grossversuche II-IV, que fueron diseñados para prevenir la formación de granizo (Federer et al., 1986).

Pese a que varios estudios han demostrado que la estructura cristalina puede ser importante para determinar si una partícula de aerosol es un buen INP, existen algunas dudas sobre ello. Varios estudios demuestran que el bioaerosol, por ejemplo, las bacterias (quienes no tienen una estructura cristalina) son eficientes INPs (Alpert et al., 2011; Augustin et al., 2013; Hiranuma, 2014; Hiranuma et al., 2015; Wilson et al., 2015). De hecho, existe una marca comercial llamada Snomax que es catalizador de la formación de nieve hecho con proteínas de la bacteria *Pseudomonas syringae*. Además, es muy utilizado por la comunidad científica dado que es un estándar de INP para la evaluación de métodos de la nucleación del hielo (Polen et al., 2016).

Sitios activos

De acuerdo con Marcolli (2014), la nucleación de hielo heterogénea tiene lugares o sitios preferidos en la superficie del INP, los cuales pueden ser imperfecciones de la partícula de aerosol como grietas, poros, cavidades o escalones. Los sitios activos actualmente se usan como una explicación del porqué en ciertas condiciones (temperatura, supersaturación, y tamaño) algunas partículas individuales de aerosol actúan como INP, pero otras no. Dado que los sitios activos son finitos (Niedermeier et al., 2015), las partículas más pequeñas (por ejemplo, menores a 500 nm) tienen menos posibilidad de actuar como INP (Kanji et al., 2017) dado que disminuye la probabilidad de encontrar más sitios activos en una partícula pequeña que en una grande. Por consiguiente, la densidad de los sitios activos dependerá del área superficial de la partícula como se muestra en la siguiente expresión (Kanji et al., 2017):

$$n_s = \frac{\ln(1 - AF)}{A}$$

Dónde, n_s (# cm^{-2}) es la densidad de sitios activos, AF es la fracción activada que representa la relación entre los cristales de hielo y el total de partículas muestreadas $\left(AF = \frac{N_{hielo}}{N_{total}}\right)$ y A (cm^2) es el área de la partícula.

Cabe mencionar que estas cavidades pueden pre-activar los INPs, es decir, mejorar las

capacidades de nucleación de la partícula en condiciones subsaturadas.

<u>Tamaño</u>

El tamaño por su parte, es determinante en la nucleación de hielo (Hoose & Möhler, 2012), dado que existe una mayor probabilidad de que el embrión se forme en un sitio activo dentro de un tiempo determinado en una superficie más grande como se mencionó anteriormente (Lohmann et al., 2016). De acuerdo con la teoría clásica de nucleación, que en su forma más simple asume superficies uniformes, la tasa de nucleación es proporcional al área superficial, lo que supone, que la nucleación ocurre estocásticamente con la misma probabilidad en todas partes de la superficie uniforme (Fletcher, 1958) como se muestra en la siguiente ecuación:

$$P = 1 - \exp(-JA\Delta t)$$

Dónde, *P* es la probabilidad que ocurra la nucleación, Δt es el lapso de tiempo determinado, *J* es la tasa nucleación y *A* es el área superficial del INP.

Existen estudios como el de Mason et al. (2015) que determinan las concentraciones de INPs teniendo en cuenta su tamaño por medio de un impactador inercial que consta de 10 etapas (Micro-orifice uniform deposit impactor, MOUDI) y una técnica de congelación de gotas por inmersión llamada Droplet Freezing Technique (DFT). Esta técnica conocida como MOUDI-DFT se describirá con más detalle en el capítulo 2.

Además de determinar las concentraciones de INPs experimentalmente, se han propuesto varias parametrizaciones con el fin de predecir teóricamente dicha concentración. Por ejemplo, las parametrizaciones hechas por DeMott et al. (2010, 2015), consideran entre sus variables partículas mayores a 500 nm. En conclusión, el tamaño de una partícula de aerosol puede determinar la eficiencia de un INP.

1.4.6. INPs más eficientes

Como se mencionó anteriormente, las partículas de aerosol que pueden actuar como INPs y su eficiencia está directamente relacionada con la temperatura a la que catalizan el cambio de fase.

Es decir, que, a temperaturas más cercanas a 0°C, los INPs son considerados como más eficientes. De acuerdo con Kanji et al. (2017) existen diferentes partículas de aerosol que pueden ser eficientes INPs, entre ellos se encuentran el polvo mineral, las cenizas volcánicas, el bioaerosol, sales cristalinas, compuestos orgánicos, entre otros. En la Figura 1.7 se puede observar los estudios resumidos por Kanji et al. (2017) que nos muestran las concentraciones de INPs con respecto a la temperatura del cambio de fase en estudios de campo.



Figura 1.7. Estudios de campo reportados por Kanji et al. (2017) de las concentraciones de INPs en función de la temperatura (modificado de Kanji et al., 2017).

Como se puede observar las partículas biológicas (indicadas por el color verde) tienen un gran potencial para nuclear el hielo a altas temperaturas (-5°C), así como las partículas marinas. Sin embargo, existen otras como el polvo mineral que pueden nuclear el hielo a temperaturas tan altas como -10°C. Existen otras partículas de aerosol que no tienen una gran eficiencia como actuar INPs pero que son importante en la formación de hielo en la atmósfera como las emisiones de quema de biomasa. Dado que esta tesis se centra en la influencia del polvo mineral y la quema de biomasa en la Península de Yucatán, se realizará una descripción de los estudios reportados para estos tipos de aerosol.

Polvo mineral

El polvo mineral es uno de los tipos de INPs más importantes de la nucleación del hielo dado que su eficiencia es alta y su concentración en la atmósfera es considerable (Kanji et al., 2017). Las principales fuentes de emisión del polvo mineral provienen de suelos áridos o desiertos, volcanes y suelos agrícolas. Sin embargo, una de las principales fuentes de emisión son los desiertos alrededor del mundo (Goudie & Middleton, 2006). Aproximadamente el 65 % de las emisiones de desiertos son provenientes del norte de África (Ginoux et al., 2004), y estas masas de aire con polvo mineral pueden ser transportadas grandes distancias hacia el Océano Atlántico o diferentes partes del planeta influenciando la formación de nubes en diferentes regiones lejos de su fuente de emisión (Kanji et al., 2017).

Estudios de laboratorio han indicado que las partículas de polvo mineral provenientes de regiones desérticas pueden actuar como potentes INPs a temperaturas inferiores a -10°C (Boose et al., 2016; Hoose & Möhler, 2012; Murray et al., 2012). Su capacidad de nucleación depende del grupo mineral, envejecimiento y tamaño de la partícula (Hiranuma et al., 2015; Peckhaus et al., 2016; Zolles et al., 2015) y son importantes en la formación de cristales de hielo en las nubes de fase mixta (Atkinson et al., 2013; Boose et al., 2016; Kanji et al., 2017; Murray et al., 2012; Yakobi- Hancock et al., 2013).

Actualmente, se sabe que el feldespato, especialmente el K-feldespato es uno de los grupos minerales con mayor potencial de nucleación de hielo comparado con otros componentes del polvo mineral (Atkinson et al., 2013; Boose et al., 2016; Harrison et al., 2016; Yakobi-Hancock et al., 2013). Además, Hiranuma, (2014) y Zolles et al., (2015) sugieren que el polvo mineral recién emitido puede tener una mayor capacidad de nucleación que el polvo envejecido lo que sugiere una deactivación de las partículas durante su transporte.

Partículas de quema de biomasa

Las partículas de quema de biomasa son emitidas debido a procesos de combustión alrededor de todo el mundo y representan importantes contribuciones a la atmósfera donde aproximadamente un 7% del total de emisiones de material particulado por peso sobre una base anual global (Andrea, 1991) y el 78% de la carga total de partículas de aerosol carbonosos provienen de este tipo de fuente (Reddy & Boucher, 2004). La quema de biomasa puede traer consigo hollín (partículas de carbón negro que contienen compuestos orgánicos o superficies oxidadas) y ceniza (Kanji et al., 2017).

Por su alta tasa de emisión a la atmósfera las partículas de quema de biomasa pueden actuar como INPs; sin embargo, varios estudios demuestran que no todas las partículas de quema de biomasa son eficientes INPs y su eficiencia está determinada por su composición dependiendo de la técnica de combustión, el tipo de vegetación quemada, y tipo de mezcla (envejecimiento) (Hoose & Möhler, 2012). Petters et al. (2009) sugieren que las partículas de combustión muestran una amplia gama de capacidad de nucleación de hielo a -30°C, con una producción de cristales de hielo fuertemente asociada con bajas fracciones de masa de aerosol de carbono orgánico y altos contenidos de iones solubles en agua.

Varios estudios han demostrado que el carbono negro pude catalizar la formación de hielo en nubes cirrus (Hoose & Möhler, 2012; Kanji et al., 2011; Köhler et al., 2009; Kulkarni et al., 2016; Möhler et al., 2005; Ullrich et al., 2017) y concluyen que el hollín o las partículas de biomasa tiene capacidades inferiores para nuclear el hielo comparado con otro tipo de aerosol. Vergara-Temprado et al. (2018) demostraron que el carbono negro representa varios órdenes de magnitud de INPs por debajo del feldespato y el aerosol marino. Por otro lado, McCluskey et al. (2014) realizaron un análisis de la composición química de los INPs en el aire influenciado directamente por eventos de quema de biomasa utilizando microscopía electrónica y mostraron que hasta el 64% de INPs eran partículas de carbono negro lo que sugiere que las partículas de quema de biomasa podrían ser una importante fuente regional de INPs, especialmente durante períodos de ausencia de otros INPs como el polvo mineral proveniente de desiertos (McCluskey et al., 2014). En el caso de las nubes de fase mixta Vergara-Temprado et al. (2018) demostraron que es poco probable que carbono negro tenga un papel importante a través del modo de inmersión.

En conclusión, existen varias discrepancias acerca de la capacidad de la nucleación del hielo de las partículas de quema de biomasa como el carbono negro. Es probable que estas partículas presenten procesos de pre-activación una vez emitidas a la atmósfera, mejorando así la capacidad de nuclear hielo a niveles que podrían ser relevantes a nivel regional o esporádicamente a nivel global bajo ciertas condiciones atmosféricas (Vergara-Temprado et al., 2018).

1.4.7. Formación secundaria del hielo

Varios estudios demuestran que las concentraciones de cristales de hielo a menudo son ordenes de magnitud mayores que la concentración de INPs (Cantrell & Heymsfield, 2005; DeMott et al., 2016). Por ende, se han propuesto varios procesos de formación secundaria del hielo que explican la alta concentración de cristales de hielo en las nubes frías. La producción secundaria de hielo se define como el mecanismo o proceso que produce nuevos cristales de hielo en presencia de hielo existente sin requerir la presencia de una partícula que catalice el proceso de formación (Field et al., 2017). La multiplicación de hielo se puede dar por fractura de cristales de hielo (Vardiman, 1978), fragmentación de gotas (Mason & Maybank, 1960), fragmentación por sublimación (Bacon at al., 1998) y, por el mecanismo de Hallett-Mossop (Hallett & Mossop, 1974).

1.5. Incertidumbres de las nubes frías

Como lo menciona el AR5 del IPCC, existe una gran incertidumbre en la interacción aerosolnubes y esto conlleva a que no exista una representación clara en los modelos climáticos globales, lo que implica una inconsistencia en las predicciones climáticas futuras (Figura 1.8). A pesar de los grandes avances científicos y tecnológicos que han subsanado muchos de los vacíos en las parametrizaciones y en los modelos climáticos globales, aún existen varias incertidumbres sobre la microfísica de las nubes y su interacción con el aerosol, especialmente en las nubes de fase mixta y de hielo.
	Compuestos Impulsores atmosféricos emitidos resultantes			Forzamiento radiativo por emisiones e impulsores				ores	Nivel de confianza
Antropógeno	dero ados	CO ₂	CO ₂				1,68	[1,33 a 2,03]	MA
	o inverna nte mezcl	CH_4	$CO_2 H_2O^{ostr.}O_3 CH_4$				0,97	[0,74 a 1,20]	А
	Gases de efecte homogéneamer	Halo- carbonos	O ₃ CFC HCFC				0,18	[0,01 a 0,35]	А
		N ₂ O	N ₂ O		H		0,17	[0,13 a 0,21]	MA
	Gases y aerosoles de vida corta	со	CO ₂ CH ₄ O ₃		I +I		0,23	[0,16 a 0,30]	М
		COVNM	CO_2 CH_4 O_3		l•1		0,10	[0,05 a 0,15]	М
		NO _x	Nitrato CH ₄ O ₃		++++		 -0,15 [-	-0,34 a 0,03]	М
		erosoles y ecursores olvo mineral,	polvo mineral sulfato nitrato carbono orgánico carbono negro				 _0,27 [-	-0,77 a 0,23]	А
		SO ₂ , NH ₃ , bono orgánico arbono negro)	Ajustes de nubes debidos a aerosoles				 -0,55 [1,33 a –0,06]	в
			Cambio del albedo debido al uso del suelo		H		0,15 [-0	0,25 a –0,05]	М
Natural		Cambios en la irradiación solar			•		0,05	[0,00 a 0,10]	М
Total de forzamiento radiativo antropógeno respecto de 1750					2011		2,29	[1,13 a 3,33]	A
					1980			[0,64 a 1,86]	A
					1950		0,57	[0,29 a 0,85]	М
-1 0 1					1	2	3		
Forzamiento radiativo respecto de 1750 (W m-2							(W m ⁻²)		

Figura 1.8. Estimaciones del forzamiento radiativo en 2011 en relación con 1750 y las incertidumbres agregadas para los principales impulsores del cambio climático (IPCC, 2013).

Por ejemplo, aún existen muchas dudas empíricas y teóricas de los procesos microfísicos en la nube, como la formación primaria y secundaria de cristales de hielo en los flujos turbulentos. La formación primaria y secundaria de cristales de hielo es un proceso complejo ya que involucra partículas de aerosol, y por su inmensa variedad es compleja su caracterización. Sin mencionar que cada partícula puede presentar individualmente modificaciones fisicoquímicas que pueden alterar la nucleación del hielo en la nube, lo que dificulta aún más su entendimiento. Adicionalmente, la formación secundaria del hielo también presenta muchísimos vacíos ya que no se sabe con exactitud cómo se presenta este fenómeno. Por ejemplo, no se conoce la tasa de colisión de los cristales de hielo y tampoco a qué tasa se rompen las gotas o cristales en la nube. También se desconoce la variabilidad natural de la nube, las partículas de nube, los diferentes hábitos de partículas, las estructuras espaciotemporales en las nubes, así como las distribuciones de tamaño de partículas, sin mencionar la fuerte no linealidad y la alta complejidad de los procesos en la nube que dificultan cualquier enfoque analítico y teórico (Seifert, 2011).

Otro factor importante es que muchas de las parametrizaciones no explican los procesos microfísicos en todas las latitudes. Por ejemplo, algunas parametrizaciones (DeMott et al., 2015; DeMott et al., 2010) consideran estudios en latitudes medias, dado que hay muy pocas mediciones o estudios de campo en otras latitudes (e.g., trópicos) y, por ende, dichas parametrizaciones posiblemente no describan los fenómenos microfísicos en otras regiones diferentes a las de estudio.

Además, no se conoce a ciencia cierta cómo algunas partículas de aerosol pueden afectar el ciclo hidrológico de una región específica, ni cómo esto puede influir en eventos climáticos extremos que afectan directamente a la población y al desarrollo socioeconómico a nivel mundial.

Por tal motivo, es de suma importancia que existan diferentes estudios relacionados con la interacción del aerosol-nubes en diferentes latitudes ya que mejorarían las parametrizaciones que explican dichos procesos y así, los modelos climáticos globales pueden tener una mejor representación de dichos fenómenos y de esta manera se pueda tener predicciones más exactas indispensables para la toma de decisiones.

1.6. Sistemas que generan la precipitación en México y en el estado de Yucatán

En el caso de la República Mexicana, la precipitación varía espacial y temporalmente (Ackerman et al., 2000) y está influenciada en gran medida por el Océano Pacífico y el Golfo de México (Campos, 1998), por la orografía del país, y a los rasgos de la circulación atmosférica (García et al., 1974), así como a la teleconectividad del fenómeno del Niño (Cavazos & Hastenrath, 1990). De acuerdo con Wallen (1955) los factores que afectan las condiciones de precipitación en México son: 1. El desplazamiento hacia el norte o sur de la ZCIT. 2. La localización, extensión e intensidad de los centros de alta presión presentes en el Océano Atlántico y Pacífico. 3. Las perturbaciones en el verano de los vientos alisios del este sobre México. 4. La influencia de los ciclones tropicales. y 5) La influencia de las depresiones ciclónicas (García, 1974), además de los frentes atmosféricos (frentes fríos), entre otros factores (Méndez et al., 2008).

Por su parte, la Península de Yucatán, está influenciada por eventos de escala planetaria que están relacionados con los patrones de precipitación de la región. Las precipitaciones que se presentan son principalmente convectivas y por influencia de los vientos alisios que traen

humedad del Atlántico (Mardero et al., 2012; Orellana et al., 2009). También los eventos de escala sinóptica como ondas tropicales, ciclones, frentes fríos, entre otros, intervienen en los eventos de mesoescala como los sistemas convectivos. Por ejemplo, Manzanilla et al. (2005) realizó un estudio exploratorio de los Sistemas Convectivos de Mesoescala (SCM) en México y encontraron que uno de los lugares donde ocurren con más frecuencia estos eventos es en la Península de Yucatán, posiblemente relacionados con frentes fríos y sistemas tropicales presentes en el año.

Para entrar un poco más en detalle, los SCM son grupos organizados de tormentas que producen precipitación en un área de 100 km o más en al menos una dirección (Cotton et al., 2011b; Houze, 2004). Estos sistemas empiezan siendo torres convectivas, a continuación, crecen y crean una circulación vertical convectica-estratiforme y, finalmente terminan su ciclo de vida como una región de lluvias estratiformes (Rodríguez, 2016). Estos sistemas representan una gran porción de precipitación en los trópicos como en las latitudes medias más cálidas (Houze, 2004).

Una característica importante de estos sistemas convectivos profundos es que presentan las tres fases de la nube, es decir, que tienen la fase liquida, fase mixta y fase hielo por su amplia extensión vertical en la atmósfera.

1.7. Objetivos

General:

Determinar si las partículas de aerosol provenientes del Sahara y de la quema de biomasa en Centroamérica y sur de México influyen la formación de nubes mixtas en la Península de Yucatán.

Específicos

- Caracterizar la composición química de las partículas de aerosol colectadas en Mérida para confirmar la llegada del polvo mineral y las emisiones de quema de biomasa.
- Cuantificar la concentración y la variabilidad de los INPs bajo la influencia de las plumas

polvo mineral y la quema de biomasa alrededor de Mérida.

• Determinar si el polvo mineral o las partículas de quema biomasa son INPs eficientes.

1.8. Hipótesis

Las partículas de aerosol transportadas por las masas de aire provenientes de Centroamérica y el sur México son INPs menos eficientes que las partículas de aerosol transportadas por las masas de aire provenientes del desierto del Sahara.

1.9. Motivación y justificación

Posible influencia de las partículas de aerosol en la formación de Nubes Mixtas en la Península de Yucatán.

La Península de Yucatán está situada en el sureste de México. Limita hacia el norte y oeste con el Litoral del Golfo de México, hacia el este, con el Mar de las Antillas y al sur con Centroamérica. Específicamente, esta región posee características peculiares que no se encuentran en toda la República Mexicana (Plasencia, 1998).

Por su ubicación, la Península de Yucatán está influenciada por el polvo mineral proveniente del desierto del Sahara (Kishcha et al., 2014) dado que las masas de aire de polvo mineral pueden ser transportadas hacia el Océano Atlántico y llegar a la Península en los meses de juniojulio, especialmente en julio como se muestra en la Figura 1.9. Esto conlleva a una posible alteración en los patrones de precipitación y, por ende, del ciclo hidrológico de la región, dado que estas partículas pueden actuar como INPs.



Figura 1.9. La relación entre la profundidad óptica del aerosol de polvo (AOD) y el AOD de todas las demás especies de aerosoles, con base en los datos de MERRAero a 10 años (julio de 2002 - junio de 2012) (modificado de Kishcha et al., 2014).

Otra de las partículas que probablemente pueda influir en el ciclo hidrológico de la Península son las que resultan de la quema de biomasa proveniente del sur de México y Centroamérica (Korontzi et al., 2006; Yokelson et al., 2009). La quema de biomasa es una práctica muy común utilizada durante los períodos de cosecha, poscosecha o preplantación (Korontzi et al., 2006). Yucatán actualmente es catalogado como uno de los estados de la República Mexicana con mayor índice de quema de biomasa del país, como se muestra en la Figura 1.10 (Korontzi et al., 2006; Yokelson et al., 2011).



Figura 1.10. Cantidad de biomasa quemada en cada estado de la república mexicana en el año 2006 (modificado de Yokelson et al., 2011).

No obstante, la calidad del aire de la Península no sólo se ve afectada por la quema de biomasa emitida en la región, sino por las emisiones provenientes de diferentes latitudes (Yokelson et al., 2009;2011). Varios estudios confirman que las partículas de aerosol de quema de biomasa emitidas en Centroamérica pueden ser transportadas a latitudes más altas llegando así a la Península de Yucatán (Yokelson et al., 2009; 2011). De acuerdo con Ríos & Raga (2018) la quema de biomasa se presenta principalmente entre enero y mayo, donde el mayor número de área quemada en Centroamérica y México se presenta entre abril y mayo como se muestra en la Figura 1.11.



Figura 1.11. Ciclo anual del área quemada (Km²) durante el período (2001-2014) en México y Centroamérica, en función de los diversos tipos de cobertura terrestre (modificado de Ríos & Raga, 2018).

Además, varias imágenes captadas por el satélite Terra de la NASA demuestran la influencia de la quema de biomasa en la Península. Los puntos rojos representan un área específica donde los detectores térmicos del MODIS localizaron temperaturas más altas que en el resto del territorio, lo que indica los posibles incendios generados.



Mayo 18 del 2017

Mayo 6 del 2015

Figura 1.12. Imágenes satelitales de la NASA de los incendios en Centroamérica y sur de México. Las imágenes satelitales corresponden al 18 de mayo del 2017 y 6 de mayo del 2015.

Como se mencionó anteriormente, existe una fuerte influencia de partículas de aerosol en la Península de Yucatán provenientes de otras latitudes que pueden alterar la formación de nubes en fase mixta en la región y modificar el ciclo hidrológico. Por ende, es necesario realizar una caracterización detallada de los procesos microfísicos que involucran dichas partículas en la formación de nubes mixtas, más aún cuando existen pocos estudios enfocados en este tema (e.g., Ladino et al., 2019; Rosinski, et al., 1987). Actualmente se desconoce si las partículas de aerosol emitidas fuera de la República Mexicana (e.g., polvo del Sahara y partículas de quema de biomasa provenientes de Centroamérica) puedan impactar el ciclo hidrológico local/regional. Por tanto, este proyecto pretende otorgar más información acerca de la influencia del polvo mineral y la quema de biomasa en la formación de nubes mixtas y los patrones de precipitación en la Península de Yucatán. Es importante señalar que esta investigación se centrará únicamente en la formación de nubes mixtas; esto debido a que la técnica implementada (MOUDI-DFT) simula la nucleación por inmersión que es predominante en las nubes de fase mixta como lo describen Tobo et al. (2016).

2. Metodología

2.1. Área de estudio

La Península de Yucatán está situada en el sureste de México. Limita hacia el norte y oeste con el Litoral del Golfo de México, hacia el este, con el Océano Atlántico y al sur con Centroamérica, como se muestra en la Figura 2.1. Esta región posee características peculiares que no se encuentran en toda la república mexicana (Plasencia, 1998). Por ejemplo, la uniformidad del terreno, la escasez de corrientes de agua superficiales y la losa característica que la cubre, formada por sedimentos cretácicos carentes de mineralización ricos en calcio, llamada comúnmente Losa de Yucatán (Plasencia, 1998).

En el caso de Yucatán, el estado representa el 2.02% de la superficie total de la república mexicana, es decir, 39,612.15 km², con 378 km de litoral conformado por 106 municipios. En el 2015, la población total ascendía a 2,097,175. Posee un clima cálido semiseco en el litoral y cálido subhúmedo, con lluvias en el verano en el resto del estado. Su temperatura media oscila entre 25°C a 35°C, disminuyendo en invierno (WRI, 2015). En el caso específico de la Ciudad de Mérida, capital del estado de Yucatán, cuenta con un total de 892,363 habitantes (ProAire, 2018) y está ubicada a 1,318 km de la Ciudad de México y a próximamente a 23 km del mar.

Las actividades más representativas de la región son el turismo, comercio y la industria textil (Fuentes & Morales, 2000). Sin embargo, en los últimos años la industria yucateca ha sido uno de los líderes a nivel nacional en el avance del sector manufacturero con sus sedes en la capital del estado. Entre las empresas más destacas se encuentra Agromaizza, Kekén, La Anita, Cardin, Bachoco, Grupo Roche, y Grupo Modelo con la Cervecería Yucateca, Micsa, Metaltec, entre otras.

De acuerdo con el inventario de emisiones realizado para el 2016 por ProAire, SEMARNAT (*Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales*) y SEDUMA (*Secretaria de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente*), la contaminación por material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5}) y gases criterio en la Ciudad de Mérida se les atribuye a fuentes naturales (caminos no pavimentados) y antropogénicas (combustión doméstica, generación de energía eléctrica, fuentes móviles, etc.) (ProAire, 2018). Sin embargo, no se tiene en cuenta fuentes externas como por ejemplo el polvo mineral proveniente de África y las emisiones de quema de biomasa provenientes de Centroamérica y sur de México.

Para identificar la posible llegada de las masas de aire de polvo mineral y de quema de biomasa, en el mes de marzo del 2017 en la Ciudad de Mérida se instaló un gran conjunto de instrumentos atmosféricos para medir y caracterizar tanto el aerosol atmosférico como los INPs presentes en la ciudad. Los instrumentos se encuentran instalados en la estación Mérida, de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA), ubicada en la Facultad de Química de Universidad Autónoma de Yucatán (UADY) (20°59'40″N 89°38'42″O). La gran mayoría de estos instrumentos realizan mediciones continuas, pero dado que otros no son automáticos se realizaron períodos intensivos de mediciones.

Durante el 2017, se realizaron dos campañas de muestreo. La primera se realizó del 13 de abril al 31 mayo y la segunda del 11 al 31 de julio, con el fin de captar las masas de aire de quema de biomasa y polvo del Sahara, respectivamente. En el 2018, se realizó la tercera campaña del 26 de marzo al 8 de abril y la cuarta del 30 junio al 17 julio. Este proyecto se enfocará en el análisis de los datos colectados en ambos años con el fin de poder cumplir con los objetivos planteados descritos en la sección 1.7. En la Tabla 2.1 se resumen los equipos y métodos empleados en este proyecto. En la siguiente sección se realiza una descripción de las campañas de mediciones en el período comprendido del 2017-2018, además de la descripción detallada de cada uno de los instrumentos, y, finalmente las técnicas utilizadas con las que se analizaron las muestras colectadas.



Figura 2.1. Ubicación geográfica de Mérida Yucatán (Google Earth, 2018).

Instrumentos						
Instrumento	Descripción	Institución	Ubicación			
Estación meteorológica	Velocidad y dirección del viento	RUOA, MED	Terraza FQ-UADY			
Monitor de PM ₁₀	Concentración (Masa) de material particulado menor a 10 µm	RUOA, MED	Laboratorio RUOA			
Monitor de PM _{2.5}	Concentración (Masa) de material particulado menor a 2.5 µm	RUOA, MED	Laboratorio RUOA			
MOUDI	Concentración de INPs	ІММ, ССА	Terraza FQ-UADY			
Mini-Vol	Concentración de partículas	ІММ, ССА	Terraza FQ-UADY			
Contador de partículas totales, CPC	Concentración (Número) de partículas totales mayores a 30 nm	ІММ, ССА	Laboratorio RUOA			
Contador óptico de partículas, OPC	Distribución del tamaño de partículas de aerosol ente 0.3µm-25µm	ІММ, ССА	Laboratorio RUOA			
Fotómetro de absorción PSAP	Coeficiente de absorción del aerosol	ІММ, ССА	Laboratorio RUOA			
Partisol	Colector de partículas de aerosol para análisis químico	Dalhousie U.	Terraza FQ-UADY			
Métodos						
Método	Descripción	ipción Instituci				
Droplet freezing technique DFT	Concentración de INPs	ІММ, ССА				
Fluorescencia de rayos X (FRX)	Composición química	Instituto de Física UNAN				
Cromatografía de intercambio iónico (HPLC)	Composición química	Aerosoles, CCA				
Retro-trayectorias	Identificación de las fuentes de origen de aerosol que han sido transportados hasta Mérida	NOAA				

Tabla 2.1. Equipos y métodos empleados en el proyecto de tesis.

2.2. Campañas de mediciones 2017 y 2018

Como se mencionó anteriormente, se realizaron cuatro campañas de mediciones, dos en el 2017 y dos en el 2018. Para cada campaña de medición se utilizaron diferentes tipos de filtros que midieron cada 24 o 48 horas desde 12h hasta 12h como se muestra en la Tabla 2.2. Tanto los filtros de cuarzo como de teflón tenían un diámetro de 47mm. Los filtros fueron pesados antes y después del muestreo a una humedad relativa por debajo del 40% con el fin de realizar un análisis gravimétrico, de ser necesario.

En el caso de las muestras del MOUDI, se tomaron sobre un sustrato de vidrio (cubreobjetos), como se explica más adelante. Es importante mencionar que se tomaron en total 57 muestras del MOUDI en los cuatro períodos de interés. Sin embargo, se seleccionaron los días más importantes de acuerdo con las observaciones reportadas por los instrumentos automáticos (números entre paréntesis de la Tabla 2.2), dado que el análisis de cada muestra (6 etapas diferentes) tarda aproximadamente un día.

Tabla 2.2. Inventario de filtros y muestras del MOUDI para las campañas de mediciónrealizadas en el 2017 y 2018.

		Inventario de filtr	os			
Año y	2017		2018			
período	Quema de biomasa	Polvo del Sahara	Quema de biomasa	Polvo del Sal	hara	
Partisol	19 (cuarzo) cada 24h	14 (cuarzo) cada 48h	37 (teflón) cada 24h	12 (teflón) cada 24h		
MiniVol		22 (teflón) cada 48h		3 (teflón) cada 24h		
				TOTAL	107	
		Muestras MOUD	I.			
Año y	20	017	2018			
período	Quema de biomasa	Polvo del Sahara	Quema de biomasa	Polvo del Sal	hara	
Muestras	8 (3)	13 (5)	20(6)	16(7)		
		-		Total analizadas	21	

La variación de las horas de muestreo del MOUDI (de 6 a 8 horas) se definió en función de concentraciones másicas y numéricas que registraron los equipos (OPC, CPC, analizadores de PM₁₀ y PM_{2.5}), puesto que para el análisis del DFT, las muestran no deben estar sobresaturadas de partículas dado que perjudica el crecimiento de gotas por la competición del vapor de agua entre ellas. Por tal motivo, fue necesario realizar chequeos de las concentraciones de partículas para determinar el número de horas de muestreo del MOUDI. De acuerdo con las imágenes satelitales GOES que nos indicaban las fechas de la posible llegada del polvo mineral en Mérida

se realizaron dos mediciones del MOUDI cada una de 6 horas, desde las 8h hasta las 14 h y de las 14:30 h hasta las 20:30 h durante el 2018.

Al finalizar el día, todas las muestras (tanto filtros como cubreobjetos), se guardaron individualmente en cajas Petri de 60mm, se rotularon con la fecha, hora, lugar y equipo y se sellaron con parafilm para luego ser refrigeradas a 4°C hasta su análisis.

Además de medir las partículas de aerosol, también se realizaron muestreos de partículas biológicas (para otros estudios), únicamente durante el período de la posible llegada del polvo del Sahara, es decir, en la segunda y cuarta campaña de medición. Se prepararon medios de cultivo en cajas Petri de 90mm. Para muestrear bacterias se utilizó un medio de cultivo de Agar de Soya Tripticaseina (TSA), para los hongos se utilizó un medio de cultivo de Malta de Agar (EMA) y para los actinobacterias marinas y terrestres se utilizó el medio GYM Streptomyces Agar (GYM).

A continuación, se describirá con más detalle los equipos y métodos utilizados

2.3. Métodos

2.3.1. Equipos

2.3.1.1. Estación Meteorológica RUOA

En la Facultad de Química de la UADY, la RUOA cuenta con los sensores de última generación que miden parámetros meteorológicos (RUOA 2018). Estos instrumentos están ubicados en una torre en el techo de la Facultad aproximadamente a 8 m de la superficie. Los datos colectados por lo sensores de velocidad, dirección del viento, temperatura, humedad presión, radiación solar y precipitación se colectan por medio de un adquisidor de datos (Campbell CR3000 o CR1000) y se envían de manera continua al Centro de Ciencias de la Atmósfera en la UNAM. Los datos disponibles en la página web de la RUOA corresponden a promedios horarios de cada una de las variables meteorológicas. En la Figura 2.2 se muestra la ubicación y la marca de cada uno de los sensores.



Figura 2.2. Sensores meteorológicos ubicados en la estación de la RUOA en la Facultad de Química de la UADY en Mérida (RUOA, 2018).

2.3.1.2. Monitor continuo de material particulado

Los sensores utilizados son monitores radiométricos que miden las concentraciones másicas de PM₁₀ y PM_{2.5} proporcionando mediciones en tiempo real con un flujo de 16.7 L/min (FH 62 C14 Thermo Scientific Inc, 2014). Estos monitores incorporan mediciones promediadas de sensor másico de atenuación beta integral. Es importante señalar que los monitores FH 62 C14 de PM₁₀ y PM_{2.5} cuentan con un sistema de calentamiento dinámico DHS (por sus siglas en inglés: *Dynamic Heating System*) con el fin de mantener la humedad relativa (HR) del aire circulante de acuerdo con el método de referencia gravimétrico y las condiciones de humedad relativa a las que están condicionadas las muestras del filtro de referencia como se muestra en la Figura 2.3 (Thermo Scientific Inc, 2014). Para PM₁₀ la HR debe estar ajustada a 40% y para PM_{2.5} debe estar a 35% de acuerdo con la EU-EPA (por sus siglas en inglés: *United States-Environmental Protection Agency*).

Es importante mencionar que todos los instrumentos de la RUOA tienen una entrada en la terraza donde ingresa la muestra de aire que será analizada por los equipos en la estación. La entrada cuenta con una malla con el fin de impedir la entrada de agentes externos (insectos) a los equipos. La tubería (que conduce de la terraza a la estación de la RUOA) contiene una bomba que succiona la masa de aire que la transportara hacia la estación.





Figura 2.3. Analizadores de PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente.

Funcionamiento

La masa de aire circulante entra al equipo que automáticamente mide la HR y posteriormente, las partículas de aerosol de la masa de aire circulante se depositan en la cinta de filtro de fibra de vidrio, y ésta avanza antes de llegar a su saturación. Mientras que la cinta del filtro colecta el aerosol y avanza, el monitor FH62C14 utiliza el principio radiométrico de atenuación beta a través de un área de muestra conocida para recolectar y detectar de forma continua y en tiempo real la concentración másica depositada en dicha área (Thermo Scientific Inc, 2014).

De acuerdo con los promedios diarios y anuales calculados por el SEDUMA en su estación de monitoreo ubicados en el centro de la Ciudad de Mérida, el PM_{2.5} ha superado las Normas Oficiales Mexicanas NOM en la Ciudad de Mérida en el período del 2014–2016 como se muestra en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Cumplimiento de las normas Oficiales Mexicanas en Mérida Yucatán (2014-2016)de la estación de calidad de aire del SEDUMA, (ProAire, 2018).

	Tiempo para el promedio	Indicador Límite	2014	2015	2016
Contaminante			SEDUMA01	SEDUMA01	SEDUMA01
	24 hrs	Máximo	38	43	44
		\leq 45 μ g/m ³			
PM _{2.5}	Anual	Promedio	14.0	15.6	15.0
		≤ 12 µg/m³			
	Cumple NOM		NO	NO	NO

2.3.1.3. Mini-Vol

El MiniVol (Modelo 3380, Air metrics) es un muestreador de aire portátil de partículas de aerosol. La tecnología patentada por el MiniVol fue desarrollada por la US-EPA y la Autoridad Regional de Contaminación del Aire de Lane (Airmetrics, 1994). El MiniVol (Figura 2.4) presenta grandes ventajas dado que se puede transportar muy fácilmente, soporta todo tipo de climas y su batería es de bajo consumo lo que facilita las mediciones en lugares remotos (Airmetrics, 1994).



Figura 2.4. Mini-Vol. Modelo 3380, Airmetrics.

Funcionamiento

El MiniVol es una bomba que se encuentra controlada con un temporizador programable donde se especifica el tiempo de muestreo. En el caso del material particulado, el aire es succionado por el equipo, luego pasa a través de un separador de tamaño de partículas y posteriormente a través de un filtro. La separación del tamaño de la partícula se da por medio del impacto del aerosol. El MiniVol maneja un caudal volumétrico de 5 L/min (Airmetrics, 1994).

El MiniVol cuenta con dos cabezales de impacto con un punto de corte de $10\mu m$ (PM₁₀) y un punto de corte de 2,5 μm (PM_{2.5}). Sin embargo, en la ausencia de los cabezales de PM₁₀ y PM_{2.5} el equipo puede medir partículas suspendidas totales (PST) (Airmetrics, 1994). Como se mencionó anteriormente, el MiniVol se operó con filtros de cuarzo y teflón cada 24h y 48h como se muestra en la Tabla 2.2.

2.3.1.4. Partisol

El Partisol es un muestreador de aire secuencial que tiene la capacidad de conectar PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀, y partículas totales suspendidas (PST), dependiendo del cabezal seleccionado para cada uno de los tamaños que se desean colectar (Figura 2.5). Este tipo de muestreador está diseñado para colocarse al aire libre y pueden resistir todo tipo de condiciones meteorológicas. Cuenta con una bomba de alta potencia que succiona el aire con un flujo de 16,7 L/min, y puede funcionar las 24 horas del día (Thermo Fisher Scientific Inc., 2011). El Partisol utilizado fue el 2025 de Thermo Fisher Scientific. El flujo de aire que ingresa al Partisol pasa por el cabezal seleccionado que colecta el tamaño de partículas deseadas en filtros de 47 mm. Una de las ventajas más importantes del Partisol es la facilidad de colocar de forma secuencial hasta 16 filtros en el sistema, donde el equipo, de acuerdo con su programación, los cambia sucesivamente y de forma automática, es decir, que no requiere la supervisión de un usuario a la hora de cambiar los filtros, por hasta 16 días (Thermo Fisher Scientific Inc., 2011).



Figura 2.5. Partisol 2025. Thermo Fisher Scientific

Como se muestra en la Figura 2.5 el Partisol no contaba con alguna entrada específica, únicamente, el cabezal de PM_{2.5}. Como se mencionó en la Tabla 2.2, los filtros utilizados fueron de cuarzo y de teflón de 47 mm, y el equipo estaba programado para que muestreara de forma continua 24 horas, tomando la muestra desde las 12h hasta las 12h. Es decir que el filtro, independientemente de las horas de muestreo debía cambiarse un poco después de las 12h.

2.3.1.5. MOUDI

El MOUDI (modelo 100R, MSP Corp., Minneapolis, Minn), es un impactador inercial de partículas de cascada que se utiliza ampliamente para la recolección selectiva de partículas de aerosol (Marple et al., 1991, Chow & Watson, 2007), dado que tiene la capacidad de clasificarlas y dividirlas de acuerdo con su diámetro aerodinámico (considerando el diámetro de la partícula de aerosol como una esfera con densidad uno que tiene la misma velocidad de asentamiento de la partícula en cuestión) (Hinds,1999) que van de 0.1 µm hasta 10 µm, con un flujo de 30 L/min (Marple et al., 1976). Este MOUDI es la integración de dos impactadores; un impactador de microorficios (MOI) y un impactador de depósito uniforme.

Descripción

El MOUDI se divide en dos grandes partes, la primera es el impactador de cascada y el otro es el rotador. Como se muestra en la Figura 2.6, el MOUDI cuenta con engranajes en el eje giratorio en etapas alternas, que giran conforme al rotador, y, las demás etapas (también alternas), cuentan con enganches que se acoplan al rotador impidiendo su movimiento. El rotador también cuenta con dos manómetros que controlan el flujo a través del equipo. El manómetro de arriba controla la caída de presión de las primeras cinco etapas para indicar la tasa de flujo a través del impactador mientras que el manómetro de abajo monitorea el flujo de las etapas posteriores (Marple, et al., 1991).



Figura 2.6. MOUDI (modelo 100R, MSP Corp., Minneapolis, Minn).

Por su parte, el impactador de cascada cuenta con ocho etapas (Tabla 2.4). Cada una de ellas tiene diferentes orificios donde pasa el flujo con las partículas de aerosol y estas a su vez, caen de forma inercial en el plato impactador de cada etapa, dependiendo del su diámetro

aerodinámico. Además, estos orificios están distribuidos circularmente del centro de rotación para garantizar el depósito uniforme. El número y diámetro de orificios depende de la etapa, van desde 1 con un diámetro de 1.71 cm (donde entra el flujo de aire inicialmente) hasta 900 orificios con un diámetro de 90 µm en la última etapa.

Tamaño (µm)	Etapa
18	Entrada
18-10	1
5.6-10	2
3.2-5.6	3
1.8-3.2	4
1-1.8	5
0.56-1	6
0.32-0.56	7
0.18-0.32	8

Tabla 2.4. Tamaños colectados en cada etapa del MOUDI.

Los orificios del MOUDI varían de número y tamaño de acuerdo con la etapa de corte, y hacen que sea posible la recolección de partículas ultrafinas en las últimas etapas como lo describe Kuhlmey et al. (1981). Esto es posible debido a que los pequeños diámetros de estos orificios permiten que se recojan partículas pequeñas a velocidades de chorro relativamente bajas que, en consecuencia, disminuyen las bajas presiones. Es decir que, mediante el uso de estos orificios (900 orificios con un diámetro de 90 μ m) el tamaño de corte de la etapa final puede ser tan bajo como de 0.18 μ m con un caudal total a través del impactador de 30 L / min (Marple, et al., 1991).

Los platos impactadores se encuentran en cada etapa donde impactan las partículas de acuerdo con su tamaño. Estos platos se quedan estáticos dado que cuentan con dos imanes de cuatro polos, uno en la etapa y otro en el plato. Generalmente los sustratos se colocan en los platos impactadores y se sujetan con aros. Los sustratos pueden variar de acuerdo con el análisis posterior que se realizará a la muestra. Éstos pueden ser de aluminio, teflón, policarbonato, entre otros (Marple, et al., 1991). Dado que el DFT (técnica utilizada para determinar la concentración de INPs) maneja cubreobjetos de vidrio como sustratos, el grupo de Allan Bertram, de la Universidad de British Columbia, diseñaron unas plantillas de aluminio que sujetan los cubreobjetos de 18 mm al plato impactador, como se muestra en la Figura 2. 7.



Figura 2.7. Plantillas de aluminio que sujetan los cubreobjetos en los platos negros.

Cabe mencionar que el MOUDI cuenta con una novena etapa, sin embargo, esta última etapa recolecta el residuo de partículas que no impactaron en las demás etapas por medio de un filtro de cuarzo, esto con el fin de atraparlas y evitar que ingresen a la bomba que esta succionando el aire.

Recolección de partículas

El parámetro principal que rige la recolección de partículas en un impactador inercial es el número de Stokes, como se muestra en la siguiente ecuación (Marple, et al., 1991):

$$St = \frac{\rho_p C V_o D_p^2}{9\mu W}$$

Donde, ρ_p es la densidad de la partícula, *C* es la corrección de deslizamiento, *V*_o es el promedio de la velocidad del aire en el orifico de salida= ($^q/_{\pi}$ (W/2)²), D_p es el diámetro de la partícula, μ es la viscosidad del fluido (aire), *W* es el diámetro del orificio y *q* es la tasa de flujo volumétrico a través del orificio.

El número de Stokes es utilizado para predecir si una partícula impactará en el plato en una determinada etapa, o si, por el contrario, seguirá las líneas de flujo hasta que impacte en alguna de las etapas siguientes, que contenga diámetros aerodinámicos más pequeños.

Funcionamiento

Un flujo de aire entra en orificio principal del MOUDI, que pasa por cada una de las etapas a través de sus orificios. Las partículas lo suficientemente grandes impactan de forma inercial en el plato y las partículas más pequeñas seguirán circulando a la siguiente etapa (Marple, et al., 1991).

El MOUDI está diseñado para que en cada etapa sucesivamente aumente su velocidad por la disminución del diámetro de orificios lo que conlleva a una recolección de partículas más pequeñas a medida que pasa por las etapas (Marple et al., 1976). Se debe recordar que las etapas alternas giran permitiendo que en la etapa de abajo (inmóvil) impacten las partículas uniformemente, y las etapas que giran hacen que cuando caigan las partículas también se depositen uniformemente. En conclusión, la rotación alterna de las etapas da como resultado que cada placa de orificios tenga rotación con respecto a su plato de impacto correspondiente (Marple, et al., 1991).

En la Figura 2.8 se observa como las partículas caen en el cubreobjetos. Los anillos representan el depósito de las partículas gracias a la rotación de las etapas en el sustrato de vidrio.





Figura 2.8. Cubreobjetos de las etapas 6 y 7 del MOUDI. A cada uno de los cubreobjetos se les coloca una pequeña cinta con el fin de que queden pegado a la caja Petri de 60 mm y no se pierda parte de la muestra.

2.3.1.6. Contador de partículas totales

El CPC modelo 3010 (TSI Inc.) es un contador de partículas que determina la concentración numérica (#Particulas/cm³) de partículas mayores a 30 nm de diámetro por medio de la técnica de dispersión de luz (Figura 2.10). Este instrumento es capaz de contar las partículas nanométricas de forma continua en un rango de 0 a 10,000 partículas/cm³ independientemente de su composición química (TSI, 1993). Una de las ventajas más importantes de este equipo es la capacidad de respuesta a los cambios rápidos de concentración, generando lecturas precisas y consistentes en segundos, sin introducir contaminantes en el área circundante (TSI, 1993).



Figura 2.9. CPC 3010 TSI.

Funcionamiento

Dado que el equipo no puede detectar por sí solo las partículas nanométricas, necesita una forma para aumentar su tamaño y así poder ser detectadas de forma eficiente. Este proceso de crecimiento de las partículas se da por medio del butanol que se condensa en ellas como se explica a continuación. El flujo de aire con las partículas de aerosol pasa a través de una cámara donde el butanol líquido es evaporado (al aumentar la temperatura dentro de la cámara) en el flujo circulante generando condiciones de saturación con el vapor del alcohol (TSI, 1993).

Posteriormente, la muestra pasa por un tubo condensador que disminuye la temperatura con ayuda de una bomba termoeléctrica para que el vapor sobresaturado del alcohol se condense en todas las partículas del flujo circulante mayores de 30nm. Cuando las partículas adquieran un tamaño más grande con respecto a su tamaño inicial (al entrar al equipo), pasan a través de un haz de luz (TSI, 1993). La luz dispersada por las partículas o gotitas es recogida por una apertura receptora y focalizada sobre el área de un fotodetector que convierte la señal lumínica en un pulso eléctrico que registra el conteo de partículas como se muestra en la Figura 2.10 (TSI, 1993).



Figura 2.10. Esquema de funcionamiento del CPC 3010 TSI.

Es importante mencionar que la entrada de los equipos de la estación de la RUOA es diferente a los equipos instalados por el Grupo de Interacción Micro y Mesoescala (IMM). La entrada de los equipos se encuentra en la terraza de la Facultad de Química de la UADY, que al igual que la entrada de la RUOA, presenta un succionador tipo ventilador que succiona la muestra de aire. Al ingresar a la estación de la RUOA, el flujo se divide en dos. El primer flujo se conduce a un cilindro que contiene sílica gel a su alrededor, con el fin de remover la humedad de la masa de aire entrante. La masa de aire seca alimenta el CPC, el PSAP y el EcoChem. El segundo flujo ("húmedo"), por su parte, únicamente alimenta al LasAir.

2.3.1.7. Contador óptico de partículas

El LasAir III 310C (Particle Measuring Systems) es un instrumento portátil que calcula la concentración numérica de las partículas de aerosol y las divide de acuerdo con su tamaño, como se muestra en la Figura 2.11. Maneja un flujo de 28,3 L/min y cuenta con 6 canales (0.3 μ m, 0.5 μ m, 1 μ m, 5 μ m, 10 μ m, 25 μ m) (Particle Measuring Systems, 2011).

Funcionamiento

El flujo de aire ingresa al instrumento y pasa a una cámara donde se proyecta un rayo láser a través de ella con el fin de que las partículas dispersen la luz. La luz dispersada por cada una de las partículas de aerosol presentes en la muestra es captada por la óptica de recolección del equipo, que esta a su vez la convierte en un pulso de voltaje (Particle Measuring Systems, 2011). El número de pulsos representa el número de partículas y la amplitud de estos pulsos, determina el tamaño de la partícula de aerosol (Particle Measuring Systems, 2011). Es importante resaltar que el LasAir III se programó de tal manera que reportará concentraciones numéricas cada 7 segundos y que los datos se guardaran automáticamente en una memoria USB.



Figura 2.11. LasAir III. Particle Measuring Systems.

2.3.1.8. Fotómetro de absorción

El Particle Soot Absorption Photometer (PSAP), es un instrumento que mide en tiempo real el coeficiente de absorción (Figura 2.12), es decir, que determina la capacidad que tiene el aerosol en absorber una determinada longitud de onda. El funcionamiento del equipo se basa en el cambio de la transmitancia del filtro utilizado, causado por las partículas que se depositan en él. Este cambio está directamente relacionado con el coeficiente de absorción de luz de las partículas depositadas utilizando la Ley de Beer, dado que el PSAP mide el coeficiente de absorción de partículas como una función de la disminución de la transmitancia. Es decir, que a medida que las partículas de aerosol se depositen en el filtro la transmitancia disminuye.



Figura 2.12. Particle Soot Absorption Photometer PSAP, fabricado por Radiance Researsh.

Los filtros utilizados por el PSAP generalmente son de Pallflex (matriz de fibra de vidrio sobre fibras de soporte de papel de celulosa unidas con resina de acetato de vinilo) con un diámetro de 10 mm aproximadamente (SR Springston, 2018). Estos filtros deben cambiarse cuando la transmitancia este cercana a cero. Al cambiarlo, el equipo arroja una transmitancia de 1 donde comenzará de nuevo la colección de partículas.

Existe diferentes versiones del PSAP, que operan con 1 o más longitudes de onda. Las versiones más antiguas operan a una longitud de onda (565nm); sin embargo, las nuevas versiones cuentan con tres longitudes de onda (467, 530 y 660 nm) (SR Springston, 2018).

Este instrumento es de suma importancia, dado que permite identificar de forma más clara si las altas concentraciones másicas y numéricas de partículas repostadas por los instrumentos corresponde a procesos de combustión (quema de biomasa) o a otro tipo de fuente (e.g., polvo del Sahara, sal marina, etc.), dado que el coeficiente de absorción de carbono es muy alto comparado con otros tipos de aerosol atmosférico.

2.3.2. Métodos

2.3.2.1. Droplet Freezing Technique (DFT)

Es una técnica que simula la congelación de gotas por inmersión, y determina el número y la concentración de INPs en la atmósfera en función del tamaño de partícula y la temperatura (Mason et al., 2015). Esta técnica se ha utilizado anteriormente para estudiar la congelación por inmersión del bioaerosol y el polvo mineral (Chernoff & Bertram, 2010; Wheeler et al., 2012, 2014; Haga et al., 2013, 2014) y se basa en el diseño de Koop et al. (1998). Sin embargo, recientemente, el grupo de Allan Bertram, de la Universidad de British Columbia, corrigió y mejoró la técnica con respecto a la no uniformidad del depósito de las partículas en el sustrato (cubreobjetos), con el fin disminuir la incertidumbre en el cálculo de las concentraciones de INPs con esta técnica; descrita en Mason et al. (2015).

Las partículas de aerosol colectadas de acuerdo con su tamaño con ayuda del MOUDI pueden ser analizadas simulando la congelación de gotas por inmersión por medio del DFT (Figura 2.13). Dado que, en esta técnica, las concentraciones de INPs no se obtienen en tiempo real, es necesario llevar las muestras colectadas al laboratorio para ser analizadas en condiciones controladas. Como parte de esta tesis, se construyó el sistema DFT para el análisis de las muestras colectadas en Mérida.



Figura 2.13. Partes del Droplet Freezing Technique construido en esta tesis.

De forma general, en el DFT las partículas colectadas en los portaobjetos actúan como CCN para formar gotas liquidas. Una vez formadas las gotas (con partículas inmersas en ellas) se realiza una rampa de temperatura desde 0°C hasta -40°C para determinar a qué temperatura se congela cada gota gracias a la presencia de las partículas inmersas en ellas. A continuación, se describe en detalle cada una de las partes del DFT.

Funcionamiento

Celda Fría: Una vez colectadas las partículas de aerosol con ayuda del MOUDI, las muestras serán analizadas por le DFT. Inicialmente se coloca el cubreobjetos en una celda de aluminio (4.1cm×4.1cm×1.3cm) y se aísla como se muestra en la Figura 2.14c. Es necesario colocar una plantilla de teflón entre las dos partes de la celda (Figura 2.14a), dado que el cubreobjetos debe estar aislado térmicamente y debe permanecer hermético para que no exista un intercambio de humedad con el ambiente y arruine el experimento. Como se puede observar en la Figura 2.14b, la celda fría tiene un pequeño orificio en el centro de ella, que es el lugar donde se realiza y se monitorean los experimentos. De igual manera, a través de este orificio, la cámara del microscopio óptico graba todo el experimento. Por tal motivo, es importante señalar que solo

un espacio de aproximadamente 1.2mm² del total de la muestra es analizado por esta técnica. La parte superior del orificio también se aísla por medio de un cubreobjetos circular el cuál se sella con una grasa inerte especial de la marca Krytox con el fin que no haya ningún intercambio entre el ambiente y el interior de la celda.



Figura 2.14. Celda fría donde se analiza la muestra tomada por el MOUDI, a) parte inferior de la celda donde se coloca el cubreobjetos, b) parte superior de la celda aislada con un cubreobjetos circular, c) celda completamente aislada.

Como se ve en la Figura 2.16c, la parte superior de la celda posee un conducto donde pasa el flujo de aire húmedo y seco para formar y evaporar parcialmente las gotitas, que es alimentado por nitrógeno puro como se describirá en breve.

Sistema de aire seco y húmedo que alimenta la celda fría

Para poder generar condiciones de sobresaturación con respecto al agua, es necesario que un flujo de aire húmedo pase por la celda para formar las gotitas de nube sobre el cubreobjetos o las partículas depositadas en él como se muestra en la Figuras 2.15 y 2.16. Para generar el aire húmedo, es necesario conectar el nitrógeno a un burbujeador que contiene agua ultra pura con el fin de humedecer el nitrógeno y así ingrese a la celda y genere las condiciones de supersaturación. Para que el proceso de condenación sea más eficiente, es necesario que el

burbujeador este sumergido en nitrógeno líquido o hielo seco para que el cambio de fase en la celda sea mucho más rápido.



5.6-10 µm





1.0-1.8 µm

Figura 2.15. Partículas depositadas en los cubreobjetos muestreados por el MOUDI vistas desde el microscopio óptico Axiolab Zeiss con el objetivo 5×.



Figura 2.16. Gotas formadas por el aire húmedo dentro de la celda fría, a) gotas formadas sin la presencia de partículas, y b) gotas formadas con partículas de aerosol presentes en el cubreobjetos. Imágenes tomadas desde el microscopio óptico Axiolab Zeiss con el objetivo 5×.

Luego de obtener el tamaño deseado de las gotas (aproximadamente 140 µm, Mason et al. (2015)), es necesario evaporar parcialmente las gotas grandes y totalmente las pequeñas, para que la congelación no se vea afectada por el contacto entre gotas y se facilite el análisis (Figura 2.17). Para esto, es necesario que por la celda fluya nitrógeno seco. Por tal motivo el tanque de nitrógeno debe estar conectado a un sistema de válvulas que regule el paso de nitrógeno seco y húmedo a la celda. En la Figura 2.18 se puede observar el sistema de válvulas que controla el flujo del nitrógeno en el DFT.



Figura 2.17. a) Antes, y b) después de la evaporación parcial de las gotas formadas por el aire húmedo dentro de la celda fría. Imágenes tomadas desde el microscopio óptico Axiolab Zeiss con el objetivo 5×.



Aire seco para desempañar la celda

Figura 2.18. Sistema de válvulas que distribuyen el nitrógeno en la celda fría.

Luego de obtener el tamaño y número de gotas deseado, se cierra el sistema con ayuda de las válvulas que están a cada lado de la celda y se disminuye la temperatura a una tasa de 10°C/min, desde 0°C hasta -40°C, con ayuda del bloque caliente que se describirá más adelante. El

experimento termina a -40°C, dado que a esta temperatura todas las gotas formadas sobre el cubreobjetos se congelan espontáneamente. En la Figura 2.19 se puede observar el cambio de tonalidad de las gotas, como resultado a su cambio de fase.



Figura 2.19. Gotas congeladas a -40°C en la celda fría, vista desde el microscopio óptico Axiolab Zeiss con el objetivo 5×.

Dado que en la celda se alcanzan temperaturas por debajo de 0°C, el cubreobjetos circular se empaña frecuentemente, lo que impide ver claramente el video del experimento. Por tal motivo, el sistema de válvulas presenta otra conexión donde se direcciona el nitrógeno fuera de la celda y encima del cubreobjetos para evitar que éste se empañe.

Bloque caliente y bloque frío

Como se muestra en la Figura 2.20, la celda fría esta encima de dos bloques, uno frío y el otro caliente. En el bloque frío de acero inoxidable (4.1cm ×4.1cm×2cm) circula el refrigerante líquido del baño frío (marca LAUDA modelo RP1090) a una temperatura constante (-80°C), y es el encargado de generar las bajas temperaturas al sistema. El bloque caliente esta encima del bloque frío y debajo de la celda fría. Este bloque es el encargado de estabilizar la temperatura exacta que se desea tener en la celda fría. Esto se logra a través de dos resistencias conectadas a un relevador y un controlador de temperatura por medio de un termopar tipo J. Si se desea que en la celda fría la temperatura este a 0°C, el controlador con ayuda del transmisor tendrá que calentar el bloque caliente lo suficiente para compensar las bajas temperaturas

provenientes del bloque caliente para que la temperatura neta de la celda sea igual a 0°C. En otras palabras, el bloque caliente y el bloque frío estarán compitiendo para alcanzar la temperatura deseada en la celda.

El controlador de temperatura, además de mantener la temperatura deseada, es el responsable de generar la rampa de temperatura en el sistema, dado que el relevador da la señal para que las resistencias calienten el bloque caliente cuando la temperatura del sistema disminuye más rápido de lo que debería. Para facilitar la transferencia de energía de una forma más efectiva y rápida, el bloque caliente es de cobre (4.1cm×4.1cm×1.3cm), dado que este material posee una alta conductividad calorífica.



Figura 2.20. Sistema del DFT con el bloque frío, el bloque caliente y la celda donde se encuentra el cubreobjetos aislado.

Adicionalmente, la celda también cuenta con un RTD pt 100 (100 ohm) que medirá la temperatura exacta en el centro de la celda fría cada segundo. Estos datos son guardados y registrados en un adquisidor de datos de la marca Campbell Scientific para su posterior análisis en el cálculo de la concentración de INPs. De acuerdo con Mason et al. (2015) la incertidumbre asociada al DFT, es de \pm 0.3°C.

Microscopio Óptico

Todo lo que ocurre dentro de la celda fría es observado por medio del microscopio óptico de la marca Axiolab Zeiss Scope A1 (Oberkochen, Germany) que, a su vez, está conectado a una cámara (Lanoptik, modelo MC500-W3) que muestra el experimento en tiempo real en cualquier computadora por medio de wifi. El objetivo utilizado en el DFT es de 5X, que indica un campo de visualización del experimento de aproximadamente 1.2mm².

De acuerdo con las características de la rampa de temperatura programada en el controlador de temperatura, el tiempo en que la celda llegue de 0°C a -40°C con una tasa de 10°C/min es de aproximadamente cuatro minutos. Lo anterior indica que por cada experimento se obtiene un video con dicha duración que posteriormente se convierte en fotografías segundo a segundo. Las fotografías se comparan con los datos obtenidos por el RTD para determinar la temperatura exacta a la que se congela cada gota, y de esta manera determinar la fracción congelada en función de la temperatura. Esta información se utiliza en el cálculo de la concentración de INPs como se describirá a continuación.

Finalmente, terminada la rampa de temperatura y para comprobar la presencia de partículas de aerosol inmersas dentro de cada gota es necesario elevar la temperatura a 20°C para evaporar toda el agua y poder ver el conglomerado de partículas que se encontraba inmerso en cada una de las gotas como se muestra en la Figura 2.21.



Figura 2.21. Conglomerado de partículas a 20°C, vista desde microscopio óptico Axiolab Zeiss con el objetivo 5×.

Cálculo de la concentración de INPs

Para determinar el número de INPs activos a una temperatura determinada y la concentración de INP en cada muestra es necesario determinar la fracción congelada (frozen fraction) o también llamada la curva de activación (i.e., cuantas gotitas se congelaron en un área determinada a cierta temperatura) que se calcula por medio de las fotografías y los datos del RTD (cuantas gotas se congelan a una temperatura determinada). A través de las ecuación basadas en Vali (1971) y las correcciones de no uniformidad hechas por Mason et al. (2015), se calcula el número y la concentración de INPs como se muestra a continuación.

Número de INPs activos a una temperatura dada en cada experimento de congelación #INPs:

$$\#INPs = -\ln\left(\frac{N_u(T)}{N_o}\right) N_o f_{nu}, 0.25 - 0.10mm f_{ne}$$

donde N_u (*T*) es el número de gotitas sin congelar a temperatura ambiente, N_o el número total de gotitas, f_{nu} es el factor de no uniformidad que corrige la no homogeneidad del depósito de aerosol a una escala de 0.25-0.10mm y f_{ne} es la corrección que explica la incertidumbre asociada con el número de eventos de nucleación en cada experimento donde menos gotitas congeladas dan como resultado una mayor incertidumbre experimental. Es necesario aclarar que esta ecuación toma en cuenta la posibilidad de tener más de un INP contenido en una sola gota (Vali, 1971).

Concentración atmosférica de INPs [INPs (T)]:

$$[INPs(T)] = \#INPs(T)\left(\frac{A_{deposit}}{A_{DFT}V}\right) f_{nu}, 1mm$$

donde $A_{deposit}$ es el área total del depósito de aerosol en el cubreobjetos. A_{DFT} es el área del cubreobjetos analizada en los experimentos de DFT (aproximadamente 1.2 mm²), V es el volumen total del aire muestreado y f_{nu} es el factor de no uniformidad que corrige la no homogeneidad del depósito de aerosol a una escala de 1mm.

Cabe aclarar que los factores de corrección realizados por Mason et al. (2015) de f_{nu} a 0.25-0.10 mm y f_{nu} 1 mm se basaron en la no uniformidad de las concentraciones de partículas en los cubreobjetos, y que f_{ne} se calculó siguiendo el análisis de error de (Koop et al. 1997) a un nivel

de confianza del 95% (Mason et al., 2015).

2.3.2.2. Espectrometría por Fluorescencia de Rayos X

Los filtros colectados por el partisol y por el MiniVol en las cuatro campañas de medición se analizaron por medio de espectroscopia por fluorescencia de rayos X (FRX, por sus siglas en inglés: *X-Ray Fluorescence*), como se muestra en la Figura 2.22. El instrumento fue desarrollado para aplicaciones ambientales en el laboratorio de aerosoles en el Instituto de Física de la UNAM (descrito con más detalle por Espinosa et al. (2012)). La técnica determina la concentración de la composición elemental de las muestras colectadas (muestras secas) por medio de la intensidad de fluorescencia de rayos X. Inicialmente la muestra es excitada por medio de un haz de luz de rayos X que incide sobre ella, lo que ocasiona a nivel molecular, un desplazamiento de los electrones más próximos al núcleo hacia los orbitales más externos, lo que genera una emisión de rayos X secundarios o fluorescentes al volver a su orbital original, con una longitud de onda característica de cada uno de los elementos. Por tanto, la radiación relativa es directamente proporcional a la concentración del elemento (Oxford-Complutense, 2000).



Figura 2.22. Espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X.
Para realizar el análisis químico los filtros de cuarzo y teflón se colocaron en marcos de plástico y se utilizó un tubo de rayos X Oxford Instrument (Scotts Valley, CA, EE. UU.) Con un ánodo Rh y un detector de deriva de silicona Amptek (Bedford, MA, EE. UU), resolución de 140 eV a 5,9 keV. El tubo funcionó a 50 kV y corriente de 500 μA, irradiándose durante 15 minutos por espectro (López et al., 2016). Posteriormente, las medidas de detección del sistema se midieron utilizando estándares de película delgada (MicroMatter Co., Canadá) en todos los casos. Los espectros resultantes se integraron con ayuda del programa AXIL y las incertidumbres en las concentraciones elementales se evaluaron siguiendo el método descrito por Espinosa et al. (2010). En la Tabla 2.5 se encuentran los elementos analizados y detectados por la técnica FRX.

Elementos analizados y detectados por FRX	
Sílice (Si)	Azufre (S)
Magnesio (Mg)	Fósforo (P)
Manganeso (Mn)	Titanio (Ti)
Hierro (Fe)	Calcio (Ca)
Potasio (K)	Sodio (Na)
Aluminio (Al)	Níquel (Ni)
Cobre (Cu)	Zinc (Zn)
Cromo (Cr)	Cloro (Cl)

Tabla 2.5. Elementos analizados y detectados por la técnica de FRX

De acuerdo con Espinosa et al. (2010). La incertidumbre de esta técnica esta ligada a 4 factores fundamentales:

- a) Espesor de los patrones de películas delgadas: Patrones elementales con los que se calibra el instrumento mediante la irradiación con un haz de protones (con energías típicas entre 2 y 2.5 MeV), con una incertidumbre aproximada de 5%.
- b) Carga acumulada: Aproximadamente del 1%.
- c) Estadísticas de los picos (raíz cuadrada del número de fotones en el pico): Depende del espectro y del elemento en particular.
- d) Área del filtro
- e) Volumen de aire bombeado para colectar la muestra.

2.3.2.3. Análisis de OC/EC

Dado que la técnica de FRX no es destructiva, los filtros se pueden analizar por diferentes técnicas analíticas una vez que concluimos los análisis de FRX. En el caso del análisis de carbón total, solo los filtros de cuarzo pueden ser sometidos a esta técnica dado que se expondrán a temperaturas supremamente altas (700°C). Para determinar el carbono total presente en los filtros, se utilizó un analizador de carbono CM5014 (Figura 2.23) que determina carbono orgánico, inorgánico y total en la muestra (Álvarez, 2009). Este tipo de análisis es útil para encontrar correlaciones en las altas concentraciones de material particulado en los dos períodos de interés y así, determinar la posible fuente de emisión. La presencia de carbono en las muestras, indican procesos de combustión, siendo esta técnica de suma importancia en determinar si las emisiones pueden ser provenientes de quema de biomasa.



Figura 2.23. Analizador de carbono CM5014.

Para hacer el análisis de carbono total es necesario colocar los filtros en un portamuestras de porcelana, que luego es sometido a una temperatura aproximada de 700 °C en un cilindro de cuarzo. Las altas temperaturas generan un proceso de combustión en la muestra lo que genera la oxidación total del carbono orgánico e inorgánico presente en el filtro. Es importante resaltar, que si el filtro es sometido a temperaturas menores a la anteriormente mencionada solo oxidará el carbono inorgánico (carbonatos). Luego de que se oxide el carbono se emitirá en forma de CO₂ y agua. Cabe mencionar, que en muchas ocasiones en el proceso de combustión se generan otros compuestos, por tan motivo es importante que la muestra pase por trampas que remuevan dichos compuestos para evitar interferencias en la medición (Jiménez, 2018).

Para remover las moléculas de agua es necesario pasar la muestra por un dispositivo con perclorato de magnesio anhídrido. Para dióxidos de nitrógeno la muestra debe pasar por una trampa dicromato ácido en silogel, y otra con dióxido de manganeso para remover los dióxidos de azufre y compuestos halogenados (Álvarez, 2009). El oxígeno utilizado para todo el proceso es previamente purificado con hidróxido de potasio al 45% (Álvarez, 2009). En la Figura 2.24, se puede apreciar el diagrama de funcionamiento del analizador de carbono.



Figura 2.24. Diagrama del proceso del analizador de carbono CM5014.

Luego de remover todo tipo de impurezas de la muestra, el CO₂ pasa por una celda coulométrica. Esta celda está dividida en dos compartimientos, separados por una membrana. El primero contiene una solución de monoetanolamina, un indicador de pH y un electrodo de plata. El segundo por su parte contiene yoduro de potasio y un electrodo de plata. Adicionalmente, por la solución catódica pasará un haz de luz el cual llega a un sensor fotoeléctrico que identifica el cambio de color de dicha solución, donde termina el momento de la titulación. Es decir, que el sensor fotoeléctrico (fotodetector), registra el momento exacto donde cambia la tonalidad de la solución a azul traduciéndolo en un porcentaje de transmitancia determinando así concentración de carbono (Álvarez, 2009).

La temperatura de cuantificación de carbono total (CT) es de 700 °C y la del carbono orgánico (CO) de 450 °C. La diferencia entre CT y CO es el carbono elemental (CE) de la muestra, entre el intervalo de temperaturas de 450 °C y 700 °C. De acuerdo con Alvarez-Ospina et al. (2016) las incertidumbres asociadas a la técnica respeto al estándar 1648a NIST a 450 °C y 700 °C es ± 0.0031 (fracción másica kg/kg) y ± 0.0019 (fracción másica kg/kg), respectivamente.

2.3.2.4. Cromatografía Liquida de Intercambio Iónico

Posteriormente de someter los filtros de teflón al análisis por FRX se les realizó un análisis adicional por medio de cromatografía liquida de intercambio iónico o HPLC. Esta técnica permite separar las moléculas de acuerdo con su carga electrostática y determina la concentración de ellas. Para esto, utiliza diferentes fases móviles (eluyentes líquidos) que son los responsables de la separación de los iones y cationes en la muestra. La columna que está cargada de forma positiva se unirá a los aniones, mientras que la negativa atraerá a los cationes (DIONEX ICS-1500, Sunnyvale, USA).

Para el análisis de cromatografía por intercambio iónico, se utilizó el equipo ICS-1500 de Dionex, como se muestra en la Figura 2.25, el cual cuenta con un detector de conductividad eléctrica (Chow & Watson, 1999). Para la separación de aniones (NO^{3-} , Cl^- y SO_4^{2-}) se usó una columna analítica Thermo Scientific Dionex IonPac AS23-4 µm con un módulo de electrolíticos capilar Thermo Scientific Dionex CES 300. En el caso de la separación de cationes (NH^{4+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+) se usó una columna de intercambio catiónico Thermo Scientific Dionex IonPac CS12A con un módulo de electrolíticos capilar Thermo Scientific Dionex CES 300.

Antes de analizar la muestra, es necesario calibrar el sistema con soluciones conocidas llamada "solución estándar" que posteriormente serán comparados con los de la muestra. El sistema de colección de datos (software de computadora), producirá un cromatograma y el programa convertirá cada pico detectado en una concentración especifica de la muestra (DIONEX ICS-1500, Sunnyvale, USA).



Figura 2.25. Cromatógrafo de intercambio iónico ICS-1500 de Dionex.

Para realizar el análisis iónico, cada uno de los filtros de teflón se sometieron a un proceso de extracción. Para dicho proceso, los filtros fueros cortados parcialmente y sumergidos en 10 ml de agua desionizada en frascos de Nalgene de prolipropileno de alta densidad (HDPE) de 30 ml. Posteriormente los frascos se colocaron en un baño ultrasónico (Branson modelo 3510) durante aproximadamente 1 hora a una temperatura no mayor a 25 °C. Este paso es de suma importancia, dado que las partículas presentes serán desadsorbidas con mayor facilidad del filtro, logrando así, una mayor extracción de los iones en la muestra. Luego, los frascos se colocaron en un agitador orbital por 6 horas a 350rpm (GFL 3005) con el fin de que la muestra fuera homogénea (Hidalgo, 2016).

Al finalizar el agitado de las muestras, la solución resultante de cada frasco se filtra por medio de acrodiscos (13mm de diámetro y 0.2 μm diámetro del poro, PALL IC Acrodisc Syringe Filter) con el fin de eliminar cualquier tipo de impurezas que perjudiquen la columna cromatografía. Finalmente, las muestras son refrigeradas a -4°C, antes de su análisis con el cromatógrafo de intercambio iónico (Hidalgo, 2016).

3. Resultados y discusión

3.1. Período de la Quema de Biomasa

Eventos de la posible llegada de las masas de aire provenientes de Centroamérica y el sur de México a la Ciudad del Mérida:

3.1.1. Análisis de las series de tiempo

Para comprobar la posible llegada de las masas de aire de quema de biomasa, se graficaron las concentraciones másicas y numéricas reportadas por los analizadores de material particulado (PM₁₀ y PM_{2.5}), el CPC y OPC entre los meses de marzo y mayo. Es importante destacar, que la instalación de algunos de los equipos se realizó a inicios de marzo del 2017, por tal motivo, la época de quema de biomasa se acota desde el 20 de marzo hasta el 31 de mayo para los dos años, con el fin, de que puedan ser comparables.

En la Figura 3.1 se pueden observar los picos detectados por los analizadores de PM_{10} y $PM_{2.5}$ para (a) el año 2017 y (b) 2018. Para el año 2017, se detectaron dos posibles eventos, uno entre 5-7 abril y otro del 27-29 de mayo. Para el 2018, en el período de quema biomasa, no fue posible distinguir con facilidad los eventos atípicos; sin embargo, se ve un incremento en la concentración másica de material partículado en el mes de abril con una tendencia creciente durante el 15 -17 de abril y del 22 al 24 de abril como se muestra en la Figura 3.1b.



Figura 3.1. Concentraciones másicas de PM₁₀ y PM_{2.5} en el período de quema de biomasa en el año a) 2017 y b) 2018. Los recuadros verdes representan los picos encontrados en el período de interés. Las líneas punteadas representan los promedios de PM₁₀ y PM_{2.5} en el resto del año,

con una $\sigma_{PM_{10}} = 10.65 \ \mu g \ m^{-3}$, $\sigma_{PM_{2.5}} = 5.02 \ \mu g \ m^{-3}$ en el año 2017 y una $\sigma_{PM_{10}} = 13.05 \ \mu g \ m^{-3}$, $\sigma_{PM_{2.5}} = 6.24 \ \mu g \ m^{-3}$ en el año 2018.

Las líneas representan la línea base decir, donde posiblemente no existieron eventos externos que cambien las condiciones.

La Figura 3.1 es de gran importancia para detectar estos eventos de quema de biomasa presentes en esta época, dado que de acuerdo con Yokelson et al. (2009), se ve afectada la calidad del aire, principalmente relacionada con la concentración de PM_{2.5}, ya que las partículas <1µm representan casi toda la masa de partículas finas, especialmente las partículas de modo acumulación entre un 80% y 90% (Reid, et al., 2005).

Por su pequeña masa y fracción volumétrica del material particulado, también se identificaron picos o eventos atípicos correspondientes a la concentración numérica detectada por el CPC y

el OPC para cada uno de los años. Como se muestra en la Figura 3.2, para el año 2017 el CPC identificó un pico interesante que comprende del 16 al 18 de abril y tres picos en el 2018. El primero el 3 abril, el segundo el 11 de abril y el tercero el 17 de abril.



Figura 3.2. Concentraciones numéricas reportadas por el CPC en el período de quema de biomasa del a) año 2017 y b) del 2018. Los recuadros azules representan los picos reportados por el CPC y los verdes reportados por los analizadores de material partículado, mostrados en la Figura 3.1.

Como se puede observar en la figura 3.2, el 2018 fue un año con altas concentraciones numéricas comparado con el año 2017. Sin embargo, la concentración másica de los dos años (Figura 3.1) indicó lo contrario, ya que para el año 2017, los analizadores de material particulado reportaron concentraciones másicas más altas que para el 2018.

Con respecto al OPC, el equipo solo pudo tomar mediciones para el año 2017 tanto para el período de quema de biomasa como para el período de la llegada del polvo del Sahara. En la Figura 3.3 se observan los tres picos encontrados por el OPC (en rojo) para el período de quema de biomasa del 2017. El primero del 28 al 30 de abril el segundo del 1 al 3 de mayo y el tercero, del 21 al 22 de mayo. En la Figura 3.3 también se adicionaron los picos encontrados por los demás equipos mencionados anteriormente. Es importante mencionar que se tomaron solo 5 de los 6 canales del OPC (0.5μ m- 25μ m). Esto debido a que DeMott et al., (2010) menciona que las partículas mayores a 0.5μ m son las más eficientes para actuar como INPs.



Figura 3.3. Concentraciones numéricas reportadas por el OPC en el período de quema de biomasa en el año 2017. Los recuadros verdes representan los picos reportados por los analizadores de material partículado, mostrados en la Figura 3.1, los azules los reportados por el CPC, mostrados en la Figura 3.2, y los rojos reportados por el OPC.

3.1.2. Rosas de viento y retro-trayectorias

Luego de identificar los eventos de interés para el período de quema de biomasa, se realizaron rosas de viento con la velocidad media reportada por la RUOA para cada uno de los picos encontrados en la sección 3.1.1 (Figuras 3.4 y 3.5).



Figura 3.4. Rosa de vientos de la velocidad media de los picos encontrados en el período de quema de biomasa en el año 2017.

Para el 2017, Se puede observar claramente que los vientos en los picos detectados provenían principalmente del sureste, excepto el pico del 5 al 7 de abril, donde se presentó una influencia del noreste. Con este análisis de la velocidad y dirección del viento se puede inferir que las masas de aire en esta época provienen posiblemente del sureste del país. En el caso del pico del 5 y 7 de abril, se puede evidenciar también una influencia del norte, posiblemente del Golfo de México.



Figura 3.5. Rosa de vientos de la velocidad media de los picos encontrados en el año 2018 en el período de quema de biomasa.

Para el año 2018 se encontró que los vientos predominan eran del sureste (Figura 3.5.), al igual que para el 2017. El pico del 11 de abril y del 15 al 16 de abril, presentaron vientos predominantes del norte, lo que podría indicar masas de aire que provienen principalmente del océano, las cuales podrían, llevar consigo, partículas de aerosol marino, como el pico del 5 al 7 de abril del 2017 (Figura 3.4.). Los demás picos de interés sugieren que las posibles masas de aire llegaron de latitudes más bajas, como el sur de México o incluso de Centroamérica. De igual forma, se descarta la posibilidad de que las contribuciones de material particulado provengan del interior del país.

Estos resultados concuerdan con Soler-Bientz et al. (2009), quienes al analizar las velocidades horarias de 20 años (1986-2005) de la Ciudad de Mérida, encontraron que la mayoría de los vientos provienen del este o sureste, y una pequeña contribución del norte, dentro de un rango de 45°-96°. Los autores también mencionan que al menos el 89% de los vientos entre 1996 y 2005 en la Península de Yucatán provienen de direcciones entre el norte y el sureste y evidencian que vientos en la Península son de naturaleza altamente direccional.

Con respecto a las velocidades del viento, Soler-Bientz et al. (2010), determinaron que las velocidades promedio cada 10 minutos durante 7 años (2000-2007) medidas en Mérida no son las más altas en la Península de Yucatán, comparados con otras regiones como Chetumal, Rio Lagartos y Cancún. Esto es relevante dado que posiblemente existan una re-suspensión de partículas en la región; sin embargo, en el período de quema de biomasa del 2017 y 2018 no presentaron correlaciones fuertes entre la velocidad del viento y material partículado (PM₁₀ y PM_{2.5}).

Ya caracterizadas la dirección y velocidad de los vientos en el período de quema de biomasa para los dos años de estudio, se realizaron retro-trayectorias de las masas de aire con ayuda del programa HYSPLIT de la NOAA a tres diferentes alturas (50m (línea roja), 250m (línea azul), 500m (línea verde) sobre el nivel del suelo) con el propósito de evaluar cómo se comportaban las masas de aire antes de su llegada a la Ciudad de Mérida. Para el período de quema de biomasa, el programa HYSPLIT se corrió para 24 horas (Figuras 3.6 (2017) y 3.7 (2018)) y 48 horas (Anexos, Figura 7.1 y 7.2) por cada evento donde la concentración másica y numérica fuera la máxima.



Figura 3.6. Retro-trayectorias para 24 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el período de quema de biomasa el año 2017.



Figura 3.6. *(Continuación)* Retro-trayectorias para 24 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el período de quema de biomasa el año 2017.



Figura 3.7. Retro-trayectorias para 24 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el período de quema de biomasa el año 2018.



Figura 3.7. *(Continuación)* Retro-trayectorias para 24 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el período de quema de biomasa el año 2018.

Como se puede observar en las Figuras 3.6 y 3.7 la mayoría de las masas de aire que llegaron a la Ciudad de Mérida en las fechas donde se presentaron las mayores concentraciones de material partículado pasaron por áreas continentales en la Península de Yucatán lo que indicaría que si es posible tener la presencia de aerosol proveniente de algún incendio en la región. Esto se puede evidenciar con mayor detalle en Anexos (Figura 7.3 y 7.4) donde se encuentran los Hotspots reportador por los sensores AQUA/GOES, TERRA/GOES, VIIRS-375m y VIIRS-750m en la Península en los días donde se encontraron los picos de interés para los dos años en el período de quema de biomasa.

Es posible que las masas de aire estudiadas también contengan aerosol marino dado que provienen del Mar Caribe y el Golfo de México. Es necesario resaltar que estas retro-trayectorias son evidencias cualitativas.

3.1.3. Análisis químico

Con la estadística descriptiva, las rosas de viento, y las retro-trayectorias, se pudo indagar acerca de las posibles fuentes de emisión de las altas concentraciones que reportaron los instrumentos en el área de estudio en el período de quema de biomasa. Sin embargo, el análisis de la composición química como el análisis de OC/EC y FRX, permiten dar indicios de forma más acertada sobre las posibles fuentes de emisión de estos picos. Se debe mencionar que para

el año 2017, se implementaron filtros de cuarzo, por tal motivo se pudo realizar la técnica de OC/EC. El análisis de FRX fue imposible realizarlo dado que los filtros implementados impedían ver los espectros de algunos elementos en dicha técnica, por tal motivo no fue posible realizar un análisis factible para el año 2017. Para el año 2018, se usaron filtros de teflón, lo que imposibilito que se llevara a cabo el análisis de OC/EC, pero fue posible realizarlo por FRX.

3.1.3.1. Análisis OC/EC

En la Figura 3.8 se muestran las concentraciones de carbono en cada una de las muestras desde el mes de mayo al mes de julio del 2017. Solo se pudieron reportar los filtros que presentaron un correcto análisis gravímetro a la hora de pesarlos, dado que muchos de ellos presentaron pesos negativos. Es muy probable que la diferencia de pesos se deba a la humedad que adquirieron los filtros antes y después de su pesaje.



Figura 3.8. Concentraciones de carbono orgánico, elemental, y total de los filtros de cuarzo muestreados en el año 2017.

Como se puede observar en la Figura 3.8, los días correspondientes al período de quema de biomasa descritos, presentaron concentraciones de carbono total y carbono orgánico más altas con respecto a los demás días muestreados (junio y julio). Dado que la quema de biomasa es la fuente más grande de partículas finas carbonosas y la segunda fuente más grande de gases traza (Andreae & Merlet, 2001; Kreidenweis et al., 2001), la concentración atípica de esta época muy probablemente se debe a incendios de la región. Por otro lado, Reid et al. (2005) indicaron que, en promedio, las partículas por quema de biomasa recién emitidas están compuestas en un 80% por material orgánico particulado, de 5 a 9% de carbono negro, y de 12 a 19% de especies inorgánicas traza, similares a las concentraciones obtenidas en los filtros de la analizados. Lo anterior sugiere la presencia de partículas de aerosol provenientes de procesos combustión incompleta incluyendo la quema de biomasa durante el período de estudio.

3.1.3.2. Fluorescencia de Rayos X

En la Figura 3.9 se puede observar el comportamiento de los elementos para el 2018 representados en gráficas de pastel. Se seleccionó un filtro como línea base, con el propósito de compararlo con los demás filtros que reportaron altas concentraciones de material partículado. Es importante mencionar, que a todos los filtros analizados se les resto el blanco, es decir, la concentración de un filtro nuevo para identificar las impurezas y eliminarlas del análisis tanto para el período de quema de biomasa como para el de polvo del Sahara.



Figura 3.9. Composición elemental por FRX de los filtros de PM_{2.5} en el período de quema de biomasa en el 2018. El 2 de abril es la línea base.



Figura 3.9. *(Continuación)* Composición elemental por FRX de los filtros de PM_{2.5} en el período de quema de biomasa en el 2018. El 2 de abril es la línea base.

Se pudo evidenciar un alto porcentaje de azufre en todas las muestras (naranja), lo que podría indicar una contribución tanto antropogénica como natural. La contribución antropogénica puede estar ligada a fuentes móviles de motores diésel con contenidos de azufre en la Ciudad Mérida o transporte marino como buques, cruceros o barcos pequeños, que representan una fuente importante de contaminación en los océanos (Corbett & Fischbeck, 1997). Con respecto a la contribución natural de azufre, puede estar ligada al dimetilsulfuro (DMS), un gas biogénico marino que representa la fuente natural más grande de azufre en la troposfera (Vallina et al., 2007) producido por el fitoplancton en el océano.

Con respecto a los demás elementos, se presentan altos porcentajes de sodio (naranja claro), que pueden están relacionados con el aerosol marino de la región. Sin embargo, las partículas de quema de biomasa pueden contener compuestos traza que, de acuerdo con Reid et al., (2005) pueden contener especies inorgánicas, como potasio, sulfatos, cloruros y nitratos.

Algo que se debe destacar en todos los gráficos de pastel de los picos reportados, es el comportamiento del Potasio (color magenta). Se puede observar que varía notoriamente cada uno de los días (entre un 5% y el 17%), con respecto a la línea base. Además, realizando las correlaciones de cada uno de los elementos con la concentración másica de $PM_{2.5}$ se encontró que el único elemento que presentó una correlación significativa ($0.6 \ge$) comparado a los demás es el potasio, como se muestra en la Figura 3.10. Esta evidencia es de suma importancia dado que el potasio es uno de los trazadores más conocidos de quema de biomasa, dado que el potasio es un nutriente muy importante para las plantas y se absorbe en el material leñoso a través de un sistema radicular y se transporta a todas las áreas en crecimiento (Jones, et al., 2007).



Figura 3.10. Correlación de la concentración másica de PM_{2.5} (24 horas) y el potasio analizado por FRX en el año 2018.

3.1.4. Análisis de la concentración numérica y el coeficiente de absorción las partículas de aerosol en el período de quema de biomasa

Para el período de quema de biomasa también se tomaron los datos obtenidos por el PSAP, el cual da indicios de la posible presencia de partículas de aerosol provenientes de la quema de biomasa. En la Figura 3.11 y 3.12 se pueden observar el coeficiente de absorción del aerosol (violeta) y la concentración numérica total reportada por el CPC (verde agua marina) durante las fechas de los muestreos del 2017 y 2018, respectivamente.





Figura 3.11. *(Continuación)* Concentración numérica (CPC) y el coeficiente de absorción en la campaña de medición de Quema de Biomasa en el año 2017.



Figura 3.11. *(Continuación)* Concentración numérica (CPC) y el coeficiente de absorción en la campaña de medición de Quema de Biomasa en el año 2017.



Figura 3.12. Concentración numérica (CPC) y el coeficiente de absorción en la campaña de medición de Quema de Biomasa en el año 2018.



Figura 3.12. *(Continuación)* Concentración numérica (CPC) y el coeficiente de absorción en la campaña de medición de Quema de Biomasa en el año 2018.

En cada una de las Figuras 3.11 y 3.12 se puede observar un comportamiento muy similar en los datos reportados por el PSAP con la concentración numérica del CPC. Dicho comportamiento indica que las partículas pequeñas están directamente relacionadas con emisiones antropogénicas asociadas con el ciclo diurno de la Ciudad de Mérida. Como se puede observar existe un incremento en el coeficiente de absorción y la concentración numérica hasta horas de la tarde, posteriormente hay un descenso de estas dos variables en la noche, como tendría que esperarse, dado que la fotoquímica solo toma lugar en las horas de sol. Sin embargo, algunos días esta concentración no disminuye, al contrario; incrementa drásticamente. Este comportamiento se pudo observar el 15 de abril y 5 de mayo del 2017 y el 31 de marzo y 7 de abril del 2018 (recuadros negros). Lo anterior sugiere posibles incendios nocturnos o quema de residuos sólidos urbanos, esto último ha sido una práctica común durante años en prácticamente toda la Península de Yucatán.

3.2. Período de la llegada del Polvo del Sahara

Eventos de la posible llegada de las masas de aire provenientes de África a la Ciudad del Mérida:

3.2.1. Análisis de las series de tiempo

Para comprobar la llegada del polvo mineral del desierto del Sahara, descrito por la literatura (Kishcha et al., 2014; Goudie & Middleton, 2006), se graficaron las concentraciones másicas y numéricas de las partículas de aerosol de PM₁₀, PM_{2.5}, CPC, y OPC para cada uno de los años de estudio en el período de su posible llegada. Posteriormente, se seleccionaron los picos de interés donde posiblemente llegaron este tipo de las masas de aire a la Ciudad de Mérida.

En la Figura 3.13a se muestran los picos de interés encontrados en el 2017. Los analizadores de PM₁₀ y PM_{2.5} detectaron cuatro posibles eventos entre el 22-24, 27-28 de julio, 4 y 6-7 de agosto del 2017. Para el año 2018 se encontraron varios picos interesantes. Entre ellos se encuentran el del 13-16, 23-26 de julio, 2-4 y 9-10 de agosto como se muestra en la Figura 3.13b. Cabe resaltar, que se seleccionaron otros dos eventos destacados en este período que no mostraron una gran concentración pero que podían ser de interés (señalados con amarillo oscuro como PS6 y PS7). Es importante mencionar que se tuvo en cuenta los primeros días de agosto dado que la llegada del polvo mineral no es exclusiva en el mes de julio y posiblemente se pudo extender unos días más.



Figura 3.13. a) Concentraciones másicas de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el año 2017 y b) el 2018. Las líneas punteadas indican la línea base del promedio de PM_{10} y $PM_{2.5}$. Los recuadros amarillos claros y oscuros representan los picos encontrados en el período de interés. Las líneas punteadas representan los promedios de PM_{10} y $PM_{2.5}$ en el resto del año, con una $\sigma_{PM_{10}} = 10.65 \ \mu g \ m^{-3}$, $\sigma_{PM_{2.5}} = 5.02 \ \mu g \ m^{-3}$ en el año 2017 y una $\sigma_{PM_{10}} = 13.05 \ \mu g \ m^{-3}$, $\sigma_{PM_{2.5}} = 6.24 \ \mu g \ m^{-3}$ en el año 2018.

Las líneas representan la línea base decir, donde posiblemente no existieron eventos externos que cambien las condiciones.

Como se muestra en la Figura 3.13, las concentraciones másicas tanto de PM_{10} como de $PM_{2.5}$ tuvieron una tendencia similar entre ellas en los dos años, obteniendo una correlación de Pearson y de Spearman > 0.8. También se notó que la concentración de material particulado en cada uno de los picos de interés en los dos años fue el doble y 5 veces mayor que la línea base de $PM_{2.5}$ y PM_{10} , respectivamente. Además, se pudo notar que la concentración másica de material particulado fue mayor en el 2018 que en el 2017 (valores máximos reportados en el eje y). Esta información es relevante ya que varios estudios demuestran que el polvo mineral transportado hacia países del mar caribe y parte de Estados Unidos como Florida, está

directamente relacionado con la calidad del aire, dado que decenas de microgramos por metro cúbico de aire se miden casi todos los días durante eventos sustanciales de polvo mineral (Prospero, 2006).

En el caso de la concentración numérica, el CPC detectó varios picos importantes en los dos años. En el 2017 detectó uno del 4 al 6 de julio, y un incremento el 15-16 de julio (Figura 3.14a). Para el 2018 se detectaron varios picos del 5-7 julio, 8-10 julio, y el 30-31 de julio como se muestra en la Figura 3.14b. Los recuadros azules representan los picos encontrados por el CPC y los amarillos corresponden los reportados por los analizadores de material partículado, es decir, los que se mostraron en la Figura 3.13.



Figura 3.14. Concentraciones numéricas detectadas por el CPC en el período de la posible llegada del Polvo del Sahara en el año 2017. Los recuadros azules representan los picos reportados por el CPC y los amarillos reportados por los analizadores de material partículado, mostrados en la Figura 3.13.

En el caso de las concentraciones numéricas reportadas por el OPC, el instrumento detectó los mismos picos que reportaron los analizadores de material particulado como se muestra en la Figura 3.15. Al igual que para quema de biomasa, se tomaron en cuenta 5 de los 6 canales del OPC.



Figura 3.15. Concentraciones numéricas detectadas por el OPC en el período de la posible llegada del Polvo del Sahara en el año 2017.

Cabe señalar, que en el 2018 OPC tuvo problemas en el almacenamiento de los datos, por tal motivo no fue posible reportarlos para este período.

3.2.2. Rosas de viento y retro-trayectorias

Luego de identificar los eventos de interés para el período de polvo del Sahara, se realizaron rosas de viento con la velocidad media reportada por la RUOA para cada uno de los picos encontrados en la sección 3.2.1 (Figuras 3.16 y 3.17). En la Figura 3.16 se pueden ver las rosas de viento realizadas para cada uno de los picos encontrados en el 2017 en el mes de julio y en la Figura 3.17 se encuentran las rosas de viento de los picos encontrados en el año 2018.



Figura 3.16. Rosa de vientos de la velocidad media de los picos encontrados en el año 2017.

Se puede observar claramente en el análisis de velocidad media y dirección de viento que cada uno de los picos de interés presentaron componente este. Se puede evidenciar, además, que para el pico de 22-24 de julio la velocidad predominante del viento fue de 3.5 a 4.5 m/s. En el pico del 27-28 de julio y 4 de agosto las velocidades predominantes del viento oscilan entre 3.5 y 5 m/s. Por otro lado, el pico que presentó la frecuencia de velocidades más bajas fue el del 6-7 de agosto con vientos de 2.5 a 3.5 m/s. Dado que las velocidades predominantes son consideradas como viento calmo, se infiere que no hubo algún tipo de re-suspensión de las partículas presentes en el suelo de Mérida que reportaran los analizadores de material particulado y los equipos del conteo de partículas. Además, se pudo evidenciar que no existe una correlación fuerte entre las velocidades del viento y el material particulado muestreado por los analizadores de PM₁₀ y PM_{2.5}.



Figura 3.17. Rosa de vientos de la velocidad media de los picos encontrados en el año 2018.

Para el año 2018 se presentaron velocidades medias bajas comparadas con el 2017 y el período de quema de biomasa. Al igual que las demás rosas de viento se presenta un componente este con una ligera presencia de vientos provenientes del norte en el pico del 23 al 26 de julio donde presentaron altas velocidades, esto debido a que los vientos provenían de océano.

Ya identificada la dirección de los vientos de cada uno de los picos para los dos años, se realizaron las retro-trayectorias, con el propósito de inferir sus posibles fuentes de emisión. En la Figura 3.18 y Figura 3.19 se pueden observar las retro-trayectorias correspondientes a 312 horas para diferentes alturas (50m, 250m, y 500m) para evaluar el comportamiento y transporte de las masas de aire para el año 2017 y 2018, respectivamente.



Figura 3.18. Retro-trayectorias para 312 horas (13 días) a 50m (roja), 250m (azul) y 500m (verde) para el período de la posible llegada del polvo del Sahara en el año 2017.

7 Julio

8 Julio

10-12 julio



13-15 julio





16-17 julio

23-26 julio



Figura 3.19. Retro-trayectorias para 312 horas (13 días) a 50m (roja), 250m (azul) y 500m (verde) para el período de la posible llegada del polvo del Sahara en el año 2018.

Como se puede observar en las retro-trayectorias, la mayoría de las masas de aire que llegaron a la Ciudad de Mérida en las fechas donde se presentaron grandes concentraciones numéricas y másicas llegaron del Océano Atlántico y posiblemente de África, lo que sugiere un posible transporte de aerosol desde el continente africano hasta la Península de Yucatán en los dos años. Sin embargo, es necesario resaltar que estas retro-trayectorias son evidencias cualitativas ya que el modelo presenta grandes incertidumbres en sus productos después de correrlo por más de 72 horas (NOAA, 2019). A pesar de ello, es posible tener una idea sobre el trasporte del aerosol africano hacia el Océano Atlántico y la Península de Yucatán con la profundidad óptica del aerosol (AOD) reportado por el sensor MODIS para el mes de Julio en los años, como se puede ver en Anexos (Figura 7.5 y 7.6), donde se evidencia un transporte desde África hasta el continente americano.

3.2.3. Análisis químico

Con la estadística descriptiva, las rosas de viento, y las retro-trayectorias, se pudo indagar acerca de las posibles fuentes de emisión de las altas concentraciones que reportaron los instrumentos en el área de estudio en este período. Sin embargo, el análisis de la composición química de las dos técnicas implementadas, permiten crear un panorama más amplio y cuantitativo de lo sucedido en las fechas de interés. A continuación, se describirá con más detalle los resultados obtenidos en la técnica de FRX y HPLC en este período de la posible llegada del polvo del Sahara.

3.2.3.1. Fluorescencia de Rayos X

Para el 2017 se realizó el análisis por FRX a filtros muestreados por el Mini-Vol para $PM_{2.5}$ (Figura 3.20) y PM_{10} (Anexos, Figura 7.7) cada 48 horas. En la Figura 3.20 se puede observar la composición química de cada uno de los filtros usados en las fechas de interés representados con gráficas de pastel. Para poder realizar una comparación más precisa, se seleccionó una fecha donde las concentraciones másicas y numéricas del material particulado fueran las mínimas, con el fin identificar el cambio de la composición química a lo largo de este período. El filtro seleccionado, que representa la línea base, fue el que se muestreó el día 11 de julio, que de acuerdo con la Figura 3.13a, presentó bajas concentraciones de material particulado comparado con otros días.



Figura 3.20. Composición elemental por FRX de los filtros de PM_{2.5} en el período de la posible llegada del polvo del Sahara en el 2017. El 11 de julio representa la línea base.

De acuerdo con el filtro base de PM_{2.5} se puede observar que hay un alto contenido de sodio (naranja claro) y cloro (azul turqués) en la muestra, esto puede ser debido a la cercanía al mar, dado que Mérida está ubicado a aproximadamente 23 km de la zona costera. Esto lo confirma Cerón et al., (2002) quienes estudiaron la composición química del agua lluvia en la Península de Yucatán y encontraron grandes porcentajes de Na, Cl y Mg que se deben principalmente a la sal marina.

También se identificó un alto porcentaje de azufre (naranja) en el filtro base. Probablemente, este comportamiento sea debido al DMS (Vallina et al., 2007). Sin embargo, no se debe olvidar la actividad antropogénica de la región, debido a que el Golfo de México y la Península de Yucatán están fuertemente influenciados por rutas marítimas de buques que transportan todo tipo de productos, o que son utilizados para el turismo en la región (Corbett & Fischbeck, 1997). Esto es de suma importancia ya que el combustible implementado en este tipo de transporte contiene altos contenidos de azufre. Otro elemento que presenta un porcentaje importante es el calcio (verde agua marina), y permanece casi constante en todos los días del muestreo. Este comportamiento puede estar directamente relacionado con el suelo típico de la región, recordando que el suelo de Yucatán es calcáreo, conocido comúnmente en la región como Losa de Yucatán (Plasencia et al., 1998).

Existen otros elementos presentes en la composición química del filtro base como lo es el magnesio (amarillo), sílice (amarillo oscuro), aluminio (morado claro), hiero (morado oscuro), que pueden ser característicos de polvo mineral local, dado que las vías de ingreso a la UADY (lugar del muestreo) no están pavimentadas y puede existir una re-suspensión de las partículas debido al paso de vehículos en la universidad. Sin embargo, su concentración es baja, comparado con los otros elementos presentes en la muestra.

Como se puede notar en los otros filtros (picos de interés), existe un incremento significativo en el porcentaje de sílice que aumenta aproximadamente tres veces más que la línea base. También se puede notar un incremento importante en el aluminio, magnesio y hierro, lo que confirma la presencia de polvo mineral, dado que los elementos mencionados anteriormente son característicos de este tipo de aerosol. Además, es importante señalar que el comportamiento de estos elementos es abrupto y esporádico comparado con la línea base, que como se vio anteriormente con las rosas de viento, no está relacionado con la re-suspensión de partículas y puede ser atribuido a una fuente externa, probablemente del desierto del Sahara.

Para comprobar que los porcentajes de estos elementos característicos del polvo del Sahara estaban relacionados con la concentración másica del material particulado, se realizaron correlaciones de Pearson y Spearman para cada uno de los elementos analizados por FRX y se obtuvo que los únicos elementos que tenían correlaciones altas con respecto al material particulado era el aluminio, sílice, potasio, y hierro como se muestra en la Figura 3.21. Lo que nos da más pruebas sobre la presencia del polvo mineral proveniente de África en Mérida, dado que, en varios estudios, (i.e., Caquineau et al., 1998, Guieu et al., 2002; Trapp et al., 2010) mostraron una alta correlación de estos elementos provenientes de minerales del polvo del Sahara. Este mismo comportamiento se presentó con los filtros de PM₁₀ (Anexos, Figura 7.8.).



Figura 3.21. Concentración másica PM_{2.5} por cada elemento analizado por FRX que obtuvo una correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.7 en el 2017.

Para el año 2018 se realizó exactamente lo mismo que el 2017. En la Figura 3.22 se pueden apreciar los gráficos de pastel para cada uno de los picos encontrados en este período de interés. Como línea base se tomó el filtro muestreado el 6 de julio y se comparó con los demás.



Figura 3.22. Composición elemental por FRX de los filtros de PM_{2.5} en el Período de la posible llegada del polvo del Sahara en el 2018.



Figura 3.22. *(Continuación)* Composición elemental por FRX de los filtros de PM_{2.5} en el Período de la posible llegada del polvo del Sahara en el 2018.

En el caso del 2018, fue necesario aplicar una corrección a los datos debido a que la época de mediciones estuvo alterada por construcciones y remodelaciones a las instalaciones de la UADY. Este fenómeno se vio reflejado por un aumento significativo del 200% en las concentraciones de PM₁₀ y PM_{2.5} con respeto al año anterior. Por tal motivo, se tuvo que tomar uno de los filtros de quema de biomasa como el "valor de fondo real" o "background" (BGR2018) y se le restó al filtro con la concentración más baja pero afectado por la construcción (BG2018). De tal manera que fuera posible identificar la "contaminación (CoT)" causada por la construcción (i.e., CoT= BG2018-BGR2018). Dicho valor (CoT) fue restado a todos los filtros de julio del 2018 con el fin de quitar esa contribución antropogénica de las muestras.

En este caso, la línea base fue el filtro del 6 de julio donde presenta una composición muy parecida a las líneas base tomadas en los demás períodos. Es importante mencionar que en el resto de los filtros existe una fuerte influencia de sílice, aluminio y hierro, característicos de polvo mineral. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las proporciones de estos elementos no son netamente de la posible llegada del polvo mineral y muy posiblemente contengan contribuciones antropogénicas.

Como se muestra en la Figura 3.23 los únicos elementos que obtuvieron una correlación alta con respecto a la concentración másica de PM_{2.5} fueron el magnesio, aluminio, titanio, hierro y sílice; elementos también característicos de polvo mineral.



Figura 3.23. Concentración másica PM_{2.5} por cada elemento analizado por FRX que obtuvo una correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.8 en el 2018.

En conclusión, se puede decir que, para el período del 2018, existe la posibilidad de la presencia de polvo mineral en la región; sin embargo, es probable que las construcciones llevadas a cabo en la UADY hayan enmascarado la llegada del polvo del Sahara.

3.2.3.2. Cromatografía de intercambio iónico

Como se mencionó anteriormente, también se realizó un análisis químico de iones por medio de cromatografía de intercambio iónico o HPLC. Al igual que FRX, se compararon las concentraciones obtenidas de los iones analizados con respecto a las concentraciones másicas de material particulado, con el fin de encontrar alguna correlación entre ellas. En la Figuras 3.24 se pueden observar las concentraciones másicas para los aniones y cationes con una correlación de Pearson y Spearman \geq 0.7 con los filtros de PM_{2.5} y de PM₁₀ (Anexos, Figura 7.11) del 2017. En los Anexos (Figura 7.9 y 7.10), se pueden evidenciar todos los iones analizados con
HPLC para PM_{2.5} y PM₁₀, respectivamente. Es importante mencionar que en el caso de HPLC no se resto el blanco a todos los filtros como se hizo con FRX, dado que las concentraciones eran despreciables.



Figura 3.24. Concentración másica PM_{2.5} por cada ion analizado por HPLC que obtuvo una correlación de Pearson y Spearman ≥ a 0.7 en el 2017.

Se encontró que existen una correlación alta entre el $PM_{2.5}$ y los iones calcio, magnesio y nitrato. De acuerdo con Cerón et al. (2002) el calcio y el magnesio están directamente relacionadas con la piedra caliza local o remota que se presenta en la región. En el caso de los nitratos Cerón et al. (2002) reportó que existe altas concentraciones de este ion el cual es producto de los incendios de la región; sin embargo, es posible que los nitratos sea producto de las emisiones antropogénicas de fuentes móviles y fijas en la Ciudad de Mérida.

Al igual que en el 2017, para el año 2018 también se realizó la correlación entre las concentraciones másicas y las de los iones analizados. La Figura 3.25 muestra las concentraciones másicas para los aniones y cationes con una correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.7 con los filtros de PM_{2.5} para el 2018. En Anexos (Figura 7.12) se encuentran las concentraciones másicas para los aniones y cationes con una correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.7 con los filtros de PM₁₀ para el 2018.



Figura 3.25. Concentración másica $PM_{2.5}$ por cada ion analizado por Cromatografía de intercambio iónico que obtuvo una correlación de Pearson y Spearman \ge a 0.7 en el 2018.

Se puede observar que los iones que presentan mayor correlación con la concentración másica de PM_{2.5} son el calcio, magnesio y potasio. Este puede indicar que el calcio detectado probablemente sea del suelo característico de la región y que el magnesio y el potasio puedan ser elementos del polvo mineral como se indicó en el análisis de FRX.

3.3. Concentración y variabilidad de INPs en el período de Quema de Biomasa y Polvo del Sahara en la Península de Yucatán

Luego de comprobar la llegada de las partículas de quema de biomasa y polvo del Sahara a la Ciudad de Mérida, se calcularon las concentraciones de INPs para cada uno de los períodos en los dos años de estudio. Inicialmente se calculó la fracción congelada de cada una de las etapas del MOUDI analizadas por el DFT. Es importante mencionar que se tomó un rango específico de tamaño de partícula para el análisis cuantitativo de los INPs que oscila entre 0.32 µm y 10µm. Por tal motivo, se tomó en cuenta las etapas de la dos a la siete.

La Figura 3.26 se muestra la fracción de gotas congelada por cada una de las etapas analizadas con respecto a su temperatura para los dos períodos de interés en el año 2017 y 2018. Las líneas negras en los cuatro paneles es la curva de activación obtenida para la nucleación homogénea, es decir, las realizadas para gotas de agua sin la presencia de INPs. Estas curvas de activación están de acuerdo con los datos reportados en la literatura (Kanji et al., 2017), lo cual

proporciona un gran nivel de confianza en el DFT construido en el presente trabajo. De igual manera, es importante notar que todas las líneas de colores (nucleación heterogénea) se encuentran del lado derecho de las líneas negras, lo que indica que todas las muestras colectadas durante la época de quema de biomasa y la llegada del polvo mineral contienen INPs. Entre más se alejen las líneas de colores de las líneas negras, se concluye que son mejores catalizadores de hielo vía nucleación por inmersión.



Figura 3.26. Fracción congelada de las muestras analizadas en el período de a) Quema de biomasa 2017, b) Polvo del Sahara 2017, c) Quema de biomasa 2018, y d) Polvo del Sahara 2018.

Como se puede observar la fracción congelada para el período de quema de biomasa de los dos años fue similar en un rango de temperatura de -25°C a -20°C. Sin embargo, en el caso de las nubes de fase mixta Vergara-Temprado et al. (2018) demostraron que es poco probable que el carbono negro juegue un papel importante en el modo de inmersión en este tipo de nubes. Por tal motivo se debe tener en cuenta que las partículas de quema de biomasa pueden traer consigo

componentes biogénicos, pirogénicos y de polvo del suelo con una alta fracción insoluble que puede variar entre 80% y 95% (Artaxo et al., 1998; Feingold et al., 2001, Guyon et al., 2003). Los resultados de este trabajo indican que estas masas de aire pudieron traer otro tipo de aerosol y tener diferentes contribuciones en las muestras tomadas. Por ejemplo, Mims & Mims III (2004) mostraron que el humo generado por los incendios en Yucatán contenía bacterias viables y esporas de hongos, incluidos los géneros *Alternaria, Cladosporium, Fusariella y Curvularia*. Esto es de suma importancia dado que las partículas biológicas pueden influenciar notoriamente la concentración de INPs en la región (Ladino, et al., 2019).

Por otro lado, se puede observar en la Figura 3.26.c que las partículas de quema de biomasa tomadas el día 8 de abril del 2018 (uno de los días con mayor porcentaje de potasio en las muestras) presentó una baja eficiencia en la nucleación del hielo con respecto a los demás días de este período con onsets variando entre un rango de -35°C y -30°C. Este resultado concuerda con Petters et al. (2009) quienes sugieren que las partículas de combustión muestran una amplia gama de capacidad de nucleación de hielo a -30°C.

En el caso del período de Polvo del Sahara los resultados fueron muy diferentes. En el año del 2017 se puede observar que la eficiencia del aerosol como INP fue muy baja, incluso más baja que la de quema de biomasa. Lo anterior contradice la literatura como se discutió en la Sección 1.4.6. Sin embargo, es muy probable que las partículas hayan experimentado algún tipo de modificación de sus propiedades iniciales (envejecimiento) dado que el análisis de las muestras se realizó aproximadamente dos años después de su recolección. Típicamente, una muestra de campo es analizada antes del primer año, pero dado que el DFT no estaba aún en funcionamiento no pudieron ser analizadas con anterioridad. Sin embargo, la capacidad de nucleación del polvo mineral depende del grupo mineral, su envejecimiento, y el tamaño de la partícula (Hiranuma et al., 2015; Peckhaus et al., 2016; Zolles et al., 2015).

Por otro lado, en el año 2018 la eficiencia de congelación de gotas fue la más alta de los dos años, lo que coincide con Kanji et al., (2017) donde se menciona que el polvo mineral es uno de los tipos de INPs más importantes de la nucleación del hielo. En la Figura 3.26d se puede observar un cambio de fase de las gotas a temperaturas que oscilan entre -23°C y -7°C. Las temperaturas más cálidas pueden ser debido a material biológico presente en las muestras de esta época como lo mostró Ladino et al., (2019) en el 2017 en Sisal (Yucatán).

Luego de calcular la fracción congelada, se calculó la concentración de INPs. Las Figuras 3.27 y 3.28 muestran las concentraciones de INPs en función de un rango específico de temperatura (i.e., entre -15°C y 0°C, - 20°C y -15°C, -25°C y -20°C, -30°C y -25°C) para cada uno de los períodos de interés (Mason et al., 2016).





Como se puede observar en la Figura 3.27, las concentraciones de INPs durante el período de quema de biomasa presentaron altos valores a temperaturas entre -30°C y -25°C llegando a valores tan altos como 10L⁻¹. Actualmente existen varios estudios sobre las concentraciones de INPs en presencia de partículas de quema de biomasa. Por ejemplo, Prenni et al. (2012) midieron las concentraciones de INPs de los incendios forestales en Colorado y observaron

aumentos en las concentraciones de INP cuando el sitio de medición se vio afectado por las columnas de humo procedente de incendios. Sin embargo, las concentraciones tomadas por la CFDC (por sus siglas en inglés: *Continuous Flow Diffusion Chamber*, a -30°C y por encima de la saturación de agua) reportó hasta un orden de magnitud mayor al obtenido en nuestras muestras (i.e., 50-100 L⁻¹). Lo anterior sugiere que existe una variabilidad de la actividad de INPs dependiente en gran medida de las características del combustible y las propiedades fisicoquímicas de las partículas.



Figura 3.28. Concentración de INPs diferentes rangos de temperatura (-15°C y 0°C, -20°C y - 15°C, -25°C y -20°C, -30°C y -25°C), para el período del Polvo del Sahara en el a) 2017 y b)
2018. Los números arriba de las columnas representan las temperaturas a las que la primera gota se congeló en cada uno de los intervalos.

La Figura 3.28 muestra claramente que la concentración de INPs fue mayor en el año 2018 que en el 2017. Como se mencionó anteriormente, es muy probable que las muestras del 2017 sufrieron modificaciones en sus propiedades (pérdida de sus sitios activos, recubrimiento de compuestos orgánicos) por el largo tiempo de almacenamiento. Estas modificaciones pueden causar deactivación de las partículas al erosionar los sitios activos, o alterar el material biológico presentes en ellas. Por ejemplo, Harrison et al. (2019) demostraron que las muestras de cuarzo (mineral prescindible en el polvo del Sahara) son muy sensibles al envejecimiento, lo que podría traer consigo la desactivación sustancial de las partículas para actuar como INP. Otra posibilidad es que estas partículas hayan sufrido cambios fisicoquímicos durante su transporte desde África hasta la Península de Yucatán; sin embargo, no se tiene evidencia al respecto.

Dado que la técnica MOUDI-DFT tiene la capacidad de calcular las concentraciones de INPs de acuerdo con su tamaño, se calcularon las concentraciones promedio de cada uno de los períodos a diferentes rangos de temperatura en función del tamaño de partícula como se muestra en la Figura 3.29.



Figura 3.29. Concentración de INPs de acuerdo con su tamaño de corte del a) Período de quema de biomasa del 2017, b) Período de quema de biomasa del 2018, c) Período del polvo del Sahara del 2017, d) Período del polvo del Sahara del 2018. Los números arriba de las columnas representan las temperaturas a las que la primera gota se congeló en cada uno de los intervalos.

Para el período de quema de biomasa se puede observar que a temperaturas por arriba de -20°C la concentración de INPs es mayor en las etapas de la dos a la cinco. Dado que las partículas de quema de biomasa representan casi toda la concentración másica de partículas finas, es muy probable que dicha contribución sea por otra fuente de emisión como material biológico, suelo de la región, entre otros, como se discutió anteriormente. Sin embargo, la concentración de INPs entre -25°C y -20°C; -30°C y -25°C fue alta y con un comportamiento similar al de la época del polvo del Sahara, incluso un poco más alta en el 2018, a dichas temperaturas. Esto puede relacionarse con lo establecido por McCluskey et al. (2014), quienes realizaron un análisis de la composición química de los INPs en el aire influenciado directamente por eventos de quema de biomasa utilizando microscopía electrónica y mostraron que entre 0% y 64% de INPs eran partículas de carbono negro lo que sugiere que las partículas de quema de biomasa podrían ser una importante fuente regional de INPs, especialmente durante períodos de ausencia de otros INPs como el polvo mineral proveniente de desiertos. Por tanto, las partículas de quema de biomasa podrían ser relevantes a nivel regional o a nivel global esporádicamente bajo ciertas condiciones atmosféricas (Vergara-Temprado et al., 2018). Es así, que, en el período de quema de biomasa, las partículas provenientes de incendios que mayormente representan partículas finas, pueden ser una fuente significativa de INPs a temperaturas menores tales como -30°C hasta -20°C. Sin embargo, las partículas de mayor tamaño también proporcionaron contribuciones a la población de INPs a temperaturas más cálidas, no obstante, dichas partículas muy probablemente no sean producto de la quema de biomasa como se mencionó anteriormente.

Para el período de polvo del Sahara, se puede observar que a T>-15°C, la concentración de INPs se encuentra en el rango de 10⁻² a 10⁻¹ L⁻¹, valores que se encuentran un orden de magnitud por de bajo de los obtenidos por Ladino et al. (2019). Sin embargo, las mediciones hechas por Ladino et al. (2019) fueron entre enero y febrero en Sisal (Yucatán), y es probable que esta contribución de INPs a estas altas temperaturas sea debido al material biológico presente en la región.

Por otro lado, Rosinski et al. (1988), quienes midieron la concentración de INP en el modo de congelación por condensación durante un crucero entre el 20 de julio y el 30 de agosto de 1986 en el Golfo de México, mostraron que a T>-15°C la concentración de INPs era de un orden de magnitud menor al de este estudio. Sin embargo, Ladino et al. (2019) siguiere que el cambio de la concentración pudo ser debido a las diferencias en el tamaño de las partículas muestreadas

y también podría verse influida por la variabilidad estacional, dado que Rosinski et al. (1988), únicamente tomo partículas entre 0.1-0.4μm para su estudio.

Por otro lado, a temperaturas más bajas los resultados fueron comparables reportados por Boose et al., (2016), quienes midieron la concentración de INPs en Izaña en Tenerife, España en los veranos de 2013 y 2014 para determinar la contribución de INPs en la presencia polvo proveniente del Sahara. Encontraron que la concentración de INPs por modo de depósito estaba alrededor de 0.2 L⁻¹, reportada por la cámara de nube PINC (por sus siglas en inglés: *Portable Ice Nucleation Chamber*).

Se puede concluir que para el período de polvo del Sahara las etapas 4 (1.8- 3.2μ m) y 5 (1.0-1.8µm) presentaron la mayor concentración de INPs a temperaturas más cálidas que las otras etapas, lo que indicaría que el tamaño del aerosol puede jugar un papel importante en la concentración de INPs en esta época.

Finalmente se compararon las concentraciones totales promedio de INPs a diferentes temperaturas para cada uno de los períodos como se muestra en la Figura 3.30.



Figura 3.30. Concentración promedio de INPs en el período de: QB2017 (Quema de biomasa en el 2017), PS2017 (polvo del Sahara 2017), QB2018 (Quema de biomasa en el 2018) y
PS2018 (polvo del Sahara 2018). Los números arriba de las columnas representan las temperaturas a las que la primera gota se congeló en cada uno de los intervalos.

Como se puede observar en la Figura 3.30, la concentración de INPs entre -15°C y 0 °C sólo se presentó en el período de polvo del Sahara en el año 2018. Lo que indica la presencia de partículas de aerosol que actúan como eficientes INPs provenientes de África que pueden alterar la formación de nubes mixtas en la península de Yucatán. Además, en este período la concentración de INPs entre -20°C y -15°C fue la mayor, confirmando la presencia de eficientes INPs en esta época del año. En el caso del 2017, no fue posible encontrar los mismos resultados dado que suponemos que las muestras presentaron algún daño donde se afectó sus capacidades como INPs.

Para el período de quema de biomasa, la concentración de INPs es muy similar entre los dos períodos, presentando altas concentraciones entre -30°C y -20°C. Dado que se evidencio la presencia de carbono negro y orgánico, así como potasio en esta época se puede concluir que las partículas de quema de biomasa, si bien no son eficientes núcleos de glaciación, podrían ser una importante fuente regional de INPs entre -30°C y -20°C, especialmente durante períodos de ausencia de otros INPs como el polvo mineral. Sin embargo, es necesario mencionar que, en esta época, existen diferentes contribuciones de partículas que pueden ayudar en la formación de hielo en las nubes de fase mixta.

4. Conclusiones

Las siguientes conclusiones se refieren a la comprobación de la presencia de partículas de aerosol providentes de quema de biomasa y polvo del Sahara en la Península de Yucatán. También hacen referencia a las concentraciones y variabilidad de los INPs en cada uno de los períodos de interés. Dichas concentraciones fueron cuantificadas con ayuda del UNAM-MOUDI-DFT, el cuál fue construido de manera satisfactoria, logrando sobrellevar todos los retos que se presentaron a lo largo de su construcción y calibración. Después de múltiples pruebas y cambios, se logró que el tiempo total de un experimento fuera de 30 minutos, similar al del MOUDI-DFT de la Universidad de British Columbia.

El UNAM-MOUDI-DFT funciona adecuadamente dado que la nucleación homogénea típicamente ocurre a -37°C, temperatura comparable con la teoría. Además, el UNAM-MOUDI-DFT se calibró con el estándar ATD (por sus siglas en inglés: *Arizona Test Dust*), obteniendo valores semejantes a los reportados por la literatura.

Período de la quema de biomasa

- La concentración de material partículado en Mérida durante el período de quema de biomasa superó la línea base entre 400 y 500% para PM₁₀ y PM_{2.5}, respectivamente. Además, la concentración másica de material particulado fue mayor en un 25% en el 2017 que en el 2018.
- El análisis de dirección y velocidad del viento en los períodos de quema de biomasa muestra que los vientos predominantes provenían del sureste, lo que permite intuir que la fuente de emisión de las partículas estudiadas en eventos entre marzo y mayo del 2017 y 2018, tienen un origen probable en el sur de México o el océano Atlántico. Sin embargo, algunos de los eventos presentó arribo de vientos con dirección norte, lo que podría indicar que las masas de aire provienen principalmente del Golfo de México y que por su cercanía al mar podrían llevar consigo aerosol marino.

- Las retro-trayectorias obtenida con el Modelo HYSPLIT indican que la mayoría de las masas de aire que llegaron a la Ciudad de Mérida en el 2017 durante el período de quema de biomasa presentó un comportamiento similar, dado que provenían del este. Sin embargo, el pico del 7 de abril del 2017 se observó un transporte desde el norte.
- En el caso del 2018, se presentaron diferentes comportamientos antes de llegar a la Ciudad de Mérida. Es posible que estas masas de aire también contengan aerosol marino, dado que provienen del Océano Atlántico. Sin embargo, se puede observar que las masas de aire pasan por regiones terrestres del territorio mexicano, lo que indicaría la presencia de aerosol proveniente de algún incendio en la región.
- En el análisis químico de carbono elemental, realizado a los filtros de cuarzo del 2017, se pudo evidenciar un incremento importante en la concentración de carbono total en las muestras tomadas durante el período de la quema de biomasa, comparadas con las de la época de la posible llegada del polvo del Sahara, esto indica la posible presencia de partículas de aerosol provenientes de procesos combustión incompleta, incluyendo la quema de biomasa.
- Con respecto al análisis químico por FRX, se presentaron altos porcentajes de azufre y calcio, posiblemente debido a la presencia de DMS, actividad antropogénica y características del suelo de la región; además de una fuerte influencia de sodio y cloro, producto del transporte del aerosol marino a la Ciudad de Mérida.
- Uno de los resultados más notables obtenidos en el análisis químico por FRX, fue la alta correlación entre la concentración del material partículado y la concentración del potasio durante el período de quema de biomasa. El potasio es un trazador muy común de quema de biomasa, lo que confirmaría la llegada de este tipo de aerosol a la Ciudad de Mérida. Sin embargo, no se puede distinguir a ciencia cierta si dichas emisiones de quema de biomasa son de la región o externas.
- El PSAP y el CPC reportaron incrementos en el coeficiente de absorción de las partículas y la concentración másica, respectivamente, en algunas noches de las campañas de muestreo, lo que indica la posible quema nocturna de biomasa o residuos sólidos

urbanos en la ciudad o en la región circundante.

Período de la llegada del polvo del Sahara

- La concentración de material partículado en el período de la posible llegada del polvo del Sahara superó la línea base entre 200 y 500% para PM₁₀ y PM_{2.5}. Además, la concentración másica de material particulado fue mayor en un 40% en el 2018 que en el 2017.
- El análisis de dirección y velocidad del viento durante el período de la posible llegada del polvo del Sahara muestra claramente que los vientos provenían del este, lo que da indicios acerca de la fuente de emisión las partículas estudiadas en eventos de julio del 2017 y 2018. También se descartó la posibilidad de una re-suspensión de partículas que pudieran detectar los analizadores de material particulado, puesto que las concentraciones másicas no tenían correlación alguna con las velocidades del viento. Además, en cada uno de los picos encontrados, los sensores de la RUOA reportaron velocidades medias entre 2.5 y 5 m/s, lo que indica brisas calmas para este período.
- Las retro-trayectorias confirman lo estimado en el análisis de velocidad y dirección del viento. Cada una de ellas mostró que existe un posible transporte de las masas de aire desde África, pasando por el Océano Atlántico y llegando a la Península de Yucatán, más exactamente a la Ciudad de Mérida, como lo detectaron los equipos instalados en el sitio de muestreo. Sin embargo, es necesario resaltar que estas retro-trayectorias son evidencias cualitativas ya que el modelo presenta grandes incertidumbres en sus productos después de correrlo por más de 72 horas.
- Con respecto al análisis químico por FRX en el período de la llegada del polvo del Sahara, se evidenciaron incrementos significativos en la concentración el sílice, aluminio, potasio, hierro y magnesio, con correlaciones de Pearson y Spearman ≥ 0.7 en relación con la concentración de material particulado para los dos años de estudio. De acuerdo con la literatura, dichos elementos son característicos del polvo mineral, lo que refuerza la presunción de la llegada de masas de aire del continente africano a Mérida.

 En el caso del análisis químico por HPLC, en el año 2017 se encontró una correlación alta en el ion calcio y el ion magnesio con la concentración másica de PM_{2.5} y PM₁₀. Es probable que el primero se deba al suelo de la región y el segundo al polvo mineral local o externo.

Concentración y variabilidad de INPs en el período de Quema de Biomasa y polvo del Sahara en la Península de Yucatán.

- Para el período de quema de biomasa de los dos años, las fracciones congeladas de partículas con diámetros entre 0.32 μ m y 10 μ m fueron similares en un rango de temperatura de -25°C a -20°C.
- En el caso del período de polvo del Sahara, los resultados fueron muy diferentes. En el año del 2017 la eficiencia de congelación de las gotas fue muy baja comparada con todos los períodos de interés. Es probable que las partículas hayan presentado alguna alteración en la preservación de las muestras.
- El período de polvo del Sahara del 2018 presentó la mejor fracción congelada cercana a 0°C de todos los períodos. Es probable la presencia de polvo mineral y material biológico que propiciaron el cambio de fase entre -23°C y -7°C.
- En el período de quema de biomasa se observaron altas concentraciones de INPs a temperaturas entre -30°C y -25°C que, de acuerdo con varios estudios, es el rango de temperatura en el que el carbono negro puede nuclear el hielo.
- En el año 2018, en el período de polvo del Sahara, se presentaron concentraciones de INPs a T>-15°C, lo que indica la eficiencia de las partículas de aerosol en actuar como INPs, no solo del polvo mineral, sino, además, de contribuciones biológicas que mejoran la capacidad del cambio de fase.
- El análisis de concentración de INPs de acuerdo con su tamaño muestra que las etapas del MOUDI con mayor número de INPs son la etapa, dos, tres, cuatro y cinco para el

período de quema de biomasa. Esto indica que las partículas provenientes de incendios, que representan casi toda la concentración másica de partículas finas, no solamente contribuyen a la población de INPs en esta época, sino que existen más contribuciones de partículas más grandes. Sin embargo, para el período de polvo del Sahara las etapas con mejores INPs fueron la cuatro (1.8-3.2µm) y cinco (1.0-1.8µm).

• Las partículas de quema de biomasa podrían ser una importante fuente regional de INPs, especialmente durante períodos de ausencia de otros INPs (como el polvo mineral proveniente de desiertos) en que presentan una concentración de INPs similar a la del polvo mineral.

5. Recomendaciones

A pesar de que se obtuvieron resultados muy satisfactorios y concretos en la investigación, no cabe duda de que existieron algunos inconvenientes a la hora de realizar el análisis y hacer un diagnóstico detallado en la región de estudio. A continuación, se mencionan algunos temas a mejorar que probablemente hubieran sido de gran ayuda para el análisis y la realización de la tesis:

Una de las cosas más importantes es la continuidad de los datos, para ser analizados en cada uno de los períodos. Es de suma importancia que, para los dos años, se tuvieran los mismos filtros, las mismas técnicas y la misma cantidad de información y datos para hacer un poco más robusto el estudio.

Por ejemplo, en el período de quema de biomasa hubiera sido muy útil tener dos filtros en cada uno de los días de muestreo: uno de ellos de cuarzo para realizar un análisis robusto del comportamiento del carbono elemental; y otro de teflón, con el se pudieran realizar los análisis químicos de FRX y HPLC. Sin embargo, es claro que el costo de dichos análisis se triplicaría.

Para este mismo período también se recomendaría considerar otro de los trazadores de quema de biomasa, como el levoglucosano, que indicaría si el aerosol que llega a Mérida es efectivamente de quema de biomasa.

En el caso de la posible llegada del polvo del Sahara, sería muy importante que los muestreos se realizaran en lugares donde no existieran construcciones o algún tipo de actividad que generará la re-suspensión de partículas; esto, con el fin de no confundir el polvo mineral local y el que posiblemente se transportará desde otras longitudes.

También es importante considerar para los dos períodos de estudio (polvo del Sahara y quema de biomasa) se tenga un monitoreo satelital de las masas de aire con el fin de ver su comportamiento en el transcurso de cada una de las campañas de medición, ya que ayudaría a darnos información más precisa del comportamiento de masas las de aire que contienen polvo mineral o partículas de quema de biomasa.

6. Referencias

Ackerman, A. S., Toon, O. B., Taylor, J. P., Johnson, D. W., Hobbs, P. V., et al. (2000). Effects of aerosols on cloud albedo: Evaluation of Twomey's parameterization of cloud susceptibility using measurements of ship tracks. *Journal of the Atmospheric Sciences*, *57*, 2684-2695.

Airmetrics, (1994). MiniVol Portable Sampler. Operation Manual, 1-106.

Albrecht, B. A. (1989). Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science*, *245*, 1227-1230.

Alpert, P., Aller, J., & Knopf, D. (2011). Ice nucleation from aqueous NaCl droplets with and without marine diatoms. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 11, 5539-5555.

Álvarez H. (2009). Calidad del aire de una region cafetera, Pacho Viejo, Veracruz. Tesis de Maetría en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México.

Alvarez-Ospina, H., Peralta, O., Castro, T., & Saavedra, M. I. (2016). Optimum quantification temperature for total, organic, and elemental carbon using thermal-coulombimetric analysis. *Atmospheric environment*, 145, 74-80.

American Meteorological Society, AMS (2019). Glosario de Meteorología: Nube. Recuperado de http://glossary.ametsoc.org/wiki/Cloud.

Andrea, M. O. (1991). Biomass burning: Its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate. En Global biomass burning-Atmospheric, climatic, and biospheric implications. MIT Press, Cambridge Mass, 3-21.

Andreae, M. O., & Merlet, P. (2001). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global biogeochemical cycles*, *15*, 955-966.

Andreae, M. O., Jones, C. D., & Cox, P. M. (2005). Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature*, *435*, 1187-1190.

Artaxo, P., E. Swietlicki, J. Zhou, H. C. Hansson, W. Maenhaut, M. Claeys, M. O. Andreae, J. Ström, J. V. Martins, M. A. Yamasoe, & R. V. Grieken (1998). Aerosol properties in the central Amazon Basin during the wet season during the LBA/CLAIRE experiment. *EosTrans.* AGU, *79*(F155).

Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K.J., Carslaw K. S., Dobbie, S., O' Sullivan, D. & Malki, T. L. (2013). The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. *Nature*, *498*, 355-358.

Augustin, S., Wex, H., Niedermeier, D., Pummer, B., Grothe, H., Hartmann, S., Tomsche, L., Clauss, T., Voigtländer, J., Ignatius, K., & Stratmann, F. (2013). Immersion freezing of birch pollen washing water. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*, 10989-11003.

Bacon, N. J., Swanson, B. D., Baker, M. B., & Davis, E. J. (1998). Breakup of levitated frost particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *103*, 13763-13775.

Boose, Y., Sierau, B., García, M. I., Rodríguez, S., Alastuey, A., Linke, C., Schnaiter, M., Kupiszewski, P., Kanji., Z. A. & Lohmann, U. (2016). Ice nucleating particles in the Saharan Air Layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *16*, 9067–9087.

Boucher, O. (2013). Physical, Chemical and Optical Aerosol Properties. En *Atmospheric aerosols. Properties and Climate Impacts.* Springer. 25-49.

Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, F., Forster, P., Kerminen, V.M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, L., Rasch, P., Satheesh, S.K., Sherwood, S., Stevens. B. & Zhang, X.Y. (2013). Clouds and Aerosols. En: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, 571–658.

Campos, D. F. (1998). Procesos del Ciclo Hidrológico. *Universidad Autónoma de San Luis Potosí*. 3.1 -3.63.

Cantrell, W., & Heymsfield, A. (2005). Production of ice in tropospheric clouds: A review. *Bulletin of the American Meteorological Society*, *86*, 795-80.

Caquineau, S., Gaudichet, A., Gomes, L., Magonthier, M. C., & Chatenet, B. (1998). Saharan dust: Clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols. *Geophysical research letters*, *25*, 983-986.

Cavazos, T., & Hastenrath, S. (1990). Convection and rainfall over Mexico and their modulation by the Southern Oscillation. *International Journal of Climatology*, *10*, 377-386.

Cerón, R. M. B., Padilla, H. G., Belmont, R. D., Torres, M. C. B., García, R. M., & Báez, A. P. (2002). Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in the Caribbean shore of the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment, 36*, 2367-2374.

Chernoff, D. I., & Bertram, A. K. (2010). Effects of sulfate coatings on the ice nucleation properties of a biological ice nucleus and several types of minerals. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 115*(D20205), 1-12.

Chow, J. C., & Watson, J. G. (1999). Ion chromatography in elemental analysis of airborne particles. *Elemental analysis of airborne particles*, 1, 97-137.

Chow, J. C. & Watson, J. G. (2007) Review of measurement methods and compositions for ultrafine particles, *Aerosol Air Qual. Res.*, 7, 121–173.

Corbett, J. J., & Fischbeck, P. (1997). Emissions from ships. Science, 278, 823-824.

Cotton, W., Bryan, G., & van den Heever, S. C. (2011). Part III: Clouds, Storms and Global Climate. En *Storm and Cloud Dynamics*. Academic Press,753-768.

Cotton, W. R., Bryan, G., & van den Heever, S. C. (2011b). Mesoscale Convective Systems. En *Storm and Cloud Dynamics, Academic Press*, 455–526.

Cziczo, D., Froyd, K., Hoose, C., Jensen, E., Diao, M. (2013). Clarifying the dominant sources and mechanisms of cirrus cloud formation. *Science*, *340*, 1320-1324.

De Boer, G., Morrison, H., Shupe, M. D., & Hildner, R. (2011). Evidence of liquid dependent ice nucleation in high-latitude stratiform clouds from surface remote sensors. *Geophysical Research Letters*, *38*, 1-5.

DeMott, P. J., Cziczo, D. J., Prenni, A. J., Murphy, D. M., Kreidenweis, S.M., Thomson, D.S., Borys, R. & Rogers, D.C. (2003). Measurements of the concentration and composition of nuclei for cirrus formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *100*, 14655-14660.

DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T. & Rogers, D. C. (2010). Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *107*, 11217-11222.

DeMott, P. J., Prenni, A. J., McMeeking, G. R., Sullivan, R. C., Petters, M. D., Tobo, Y., Niemand, M., Möhler, O., Snider, J. R., Wang, Z. & Kreidenweis, S. M. (2015). Integrating laboratory and field data to quantify the immersion freezing ice nucleation activity of mineral dust particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*, 393-409.

DeMott, P. J., Hill, T. C. J., McCluskey, C. S., Prather, K. A., Collins, D. B., Sullivan, R. C., Ruppel, M.J., Mason, R. H., Irish, V. E., Lee, T., Hwang, C.Y., Rhee, T. S., Snider, J. R., McMeeking, G.R., Dhaniyala, S., Lewis, E. R., Wentzell, J. J. B., Abbatt, J., Lee, C., Sultana, C. M., Ault, A. P., Axson, J. L., Diaz Martinez, M., Venero, I., Santos-Figueroa, G., Stokes, M. D., Deane, G. B., Mayol-Bracero, O. L., Grassian, V. H., Bertram, T. H., Bertram, A. K., Moffett, B. F. & Franc, G. D. (2016). Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *113*, 5797-5803.

Detwiler, A. G., & Vonnegut, B. (1981). Humidity required for ice nucleation from the vapor onto silver iodide and lead iodide aerosols over the temperature range– 6 to– 67° C. *Journal of Applied Meteorology*, *20*, 1006-1012.

Durant, A. J., & Shaw, R. A. (2005). Evaporation freezing by contact nucleation inside-out. *Geophysical Research Letters*, *32*, 1-4.

Edwards, G. R., & Evans, L. F. (1961). Requirements of an ice nucleus. Nature, 192, 448.

Espinosa, A., Miranda, J., & Pineda, J. C. (2010). Uncertainty evaluation in correlated quantities: application to elemental analysis of atmospheric aerosols. *Revista Mexicana de Fisica*, *56*, 134-140.

Espinosa, A. A., Reyes-Herrera, J., Miranda, J., Mercado, F., Veytia, M. A., Cuautle, M. & Cruz, J. I. (2012). Development of an X-ray fluorescence spectrometer for environmental science applications. *Instrumentation Science & Technology*, *40*, 603-617.

Federer, B., Waldvogel, A., Schmid, W., Schiesser, H. H., Hampel, F., Schweingruber, M., Stahel, W., Bader, J., Mezeix, J.F., Doras, N., D'Aubigny, G., DerMegreditchian, G. & Vento, D. (1986). Main results of Grossversuch IV. *Journal of Climate and Applied Meteorology*, *25*, 917-957.

Feingold, G., Remer, L. A., Ramaprasad, J., & Kaufman, Y. J. (2001). Analysis of smoke impact on clouds in Brazilian biomass burning regions: An extension of Twomey's approach. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *106*, 22907-22922.

Feingold, G., Eberhard, W. L., Veron, D. E., & Previdi, M. (2003). First measurements of the Twomey indirect effect using ground-based remote sensors. *Geophysical Research Letters*, *30*, 19-22.

Field, P. R., Lawson, R. P., Brown, P. R., Lloyd, G., Westbrook, C., Moisseev, D., Miltenberger, A., Nenes, A., Blyth, A., Choularton, T., Connolly, P., Buehl, J., Crosier, J., Cui, Z., Dearden, C., DeMott, P. J., Flossmann, A., Heymsfield, A., Huang, Y., Kalesse, H., Kanji, Z.A., Korolev, A., Kirchgaessner, A., Lasher-Trapp, S., Leisner, T., McFarquhar, G., Phillips, V., Stith, J. & Sullivan, S. (2017). Secondary ice production: Current state of the science and recommendations for the future. *Meteorological Monographs*, *58*, 7.1-7.20.

Figueruelo, J. E., & Dávila, M. M. (2004). Introducción a la contaminación de la atmósfera. En *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Reverté, 33-104.

Fletcher, N. H. (1958). Size Effect in Heterogeneous Nucleation. The Journal of Chemical Physics, *29*, 572–576.

Fuentes, A., & Morales, J. (2000). Dinámica regional de Yucatán 1980-2000. *Investigaciones geográficas*, 42, 157-172.

García, E. (1974). Distribución de la precipitación en la República Mexicana. *Investigaciones geográficas*, *5*, 7-20.

Ginoux, P., Prospero, J. M., Torres, O., & Chin, M. (2004). Long-term simulation of global dust distribution with the GOCART model: correlation with North Atlantic Oscillation. *Environmental Modelling & Software, 19*, 113–128

Glatz, B., & Sarupria, S. (2018). Heterogeneous Ice Nucleation: Interplay of Surface Properties and Their Impact on Water Orientations. *Langmuir, 34*, 1190–1198.

Goudie, A. S., & Middleton, N. J. (2006). Dust Entrainment, Transport and Deposition. En *Desert dust in the global system*. Springer Science & Business Media, 13-32.

Guieu, C., Loÿe-Pilot, M. D., Ridame, C., & Thomas, C. (2002). Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107, ACH-1-5.

Gustafsson, Ö., & Ramanathan, V. (2016). Convergence on climate warming by black carbon aerosols. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *113*, 4243-4245.

Guyon, P., Graham, B., Beck, J., Boucher, O., Gerasopoulos, E., Mayol-Bracero, O. L., Roberts, G. C., Artaxo, P., & Andreae M. O., (2003). Physical properties and concentration of aerosol particles over the Amazon tropical forest during background and biomass burning conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics, 3*, 951-967.

Haga, D. I., Iannone, R., Wheeler, M. J., Mason, R., Polishchuk, E. A., Fetch, T., Kamp, B. J., McKendry, I. G., & Bertram, A. K. (2013). Ice nucleation properties of rust and bunt fungal spores and their transport to high altitudes, where they can cause heterogeneous freezing. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118, 7260-7272.

Haga, D. I., Burrows, S. M., Iannone, R., Wheeler, M. J. & Mason, R. H. (2014). Ice nucleation by fungal spores from the classes Agaricomycetes, Ustilaginomycetes, and Eurotiomycetes, and the effect on the atmospheric transport of these spores. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 8611-8630.

Hallett, J., & Mossop, S. C. (1974). Production of secondary ice particles during the riming process. *Nature*, *249*, 26-28.

Harrison, A. D., Whale, T. F., Carpenter, M. A., Holden, M. A., Neve, L., O'Sullivan, D., Vergara Temprado, J., & Murray, B. J. (2016). Not all feldspars are equal: a survey of ice nucleating properties across the feldspar group of minerals. *Atmospheric Chemistry and Physics, 16*, 10927-10940.

Harrison, A. D., Lever, K., Sanchez-Marroquin, A., Holden, M. A., Whale, T. F., Tarn, M. D., McQuaid, J. B., and Murray, B. J. (2019). The ice-nucleating ability of quartz immersed in water and its atmospheric importance compared to K-feldspar. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 1-23.

Hidalgo C. (2016). Caracterización de partículas atmosféricas en Ciudad Universitaria, utilizando técnicas analíticas diferentes (Cromatografía de intercambio iónico y Espectrometría de masas). Tesis de Licenciatura En Ingeniería Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Hinds, W. C. (1999). Aerosol Technology: Properties. Behavior, and Measurement of airborne Particles. *John Wiley & Sons*, 23-52.

Hiranuma, N., Paukert, M., Steinke, I., Zhang, K., Kulkarni, G., Hoose, C., Schnaiter, M., Saathoff, H., & Möhler, O. (2014). A comprehensive parameterization of heterogeneous ice nucleation of dust surrogate: laboratory study with hematite particles and its application to atmospheric models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*, 13145-13158.

Hiranuma, N., Möhler, O., Yamashita, K., Tajiri, T., Saito, A., Kiselev, A., Hoffmann, N., Hoose, C., Jantsch, E., Koop T. & M. Murakami (2015). Ice nucleation by cellulose and its potential contribution to ice formation in clouds. *Nature. Geosciense. 8*, 273–277.

Hoose, C., & Möhler, O. (2012). Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments, *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*, 9817–9854.

Houze Jr, R. A. (2004). Mesoscale convective systems. Reviews of Geophysics, 42, 1-43.

Houze Jr, R. A. (2014). Cloud Microphysics. En Cloud dynamics. Academic Press. 47-76.

Huang, J., Lin, B., Minnis, P., Wang, T., Wang, X., Hu, Y., Yi, Y., & Ayers, J. K. (2006). Satellite-based assessment of possible dust aerosols semi-direct effect on cloud water path over East Asia. *Geophysical Research Letters*, *33*, 1-5.

IPCC (2013). Climate Change 2013: *The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 1-1535.

Iannone, R., Chernoff, D. I., Pringle, A., Martin, S. T., & Bertram, A. K. (2011). The ice nucleation ability of one of the most abundant types of fungal spores found in the atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*, 1191-1201.

Jacobson, M. Z. (2001). Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature, 409,* 695-697.

Jiménez, A.K (2018) Caracterización química de los aerosoles atmosféricos al suroeste de la ciudad de Querétaro. Tesis de Maetría en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México.

Jones, J. M., Darvell, L. I., Bridgeman, T. G., Pourkashanian, M., & Williams, A. (2007). An investigation of the thermal and catalytic behaviour of potassium in biomass combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, *31*, 1955-1963.

Kanji, Z. A., DeMott, P. J., *Mohler*, O., & Abbatt, J. P. D. (2011). Results from the University of Toronto continuous flow diffusion chamber at ICIS 2007: Instrument intercomparison and ice onsets for different aerosol types. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*, 31–41.

Kanji, Z. A., Ladino, L. A., Wex, H., Boose, Y., et al. (2017). Overview of ice nucleating particles. *Meteorological Monographs*, *58*, 1.1-1.33.

Kishcha, P., da Silva, A. M., Starobinets, B., Long, C. N., Kalashnikova, O., & Alpert, P. (2014). Meridional distribution of aerosol optical thickness over the tropical Atlantic Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *14*, 23309-23339.

Köhler, K. A., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., Popovicheva, O. B., Petters, M. D., Carrico, C., Kireeva, E., Khokhlova, T. & Shonija N. (2009). Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *11*, 7906-7920.

Koop, T., Luo, B., Biermann, U. M., Crutzen, P. J. & Peter, T. (1997). Freezing of HNO₃/H₂SO₄/H2O solutions at stratospheric temperatures: Nucleation statistics and experiments. *The Journal of Physical Chemistry A*, *101*, 1117-1133.

Koop, T., Ng, H. P., Molina, L. T., & Molina, M. J. (1998). A new optical technique to study aerosol phase transitions: The nucleation of ice from H₂SO₄ aerosols. *The Journal of Physical Chemistry A*, *102*, 8924-8931.

Koren, I., Kaufman, Y. J., Remer, L. A., & Martins, J. V. (2004). Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation. *Science*, *303*, 1342-1345.

Korontzi, S., McCarty, J., Loboda, T., Kumar, S. & Justice, C. (2006). Global distribution of agricultural fires in croplands from 3 years of Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) data. *Global Biogeochemical Cycles, 20*, 1–15.

Kreidenweis, S. M., Remer, L. A., Bruintjes, R., & Dubovik, O. (2001). Smoke aerosol from biomass burning in Mexico: Hygroscopic smoke optical model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 106,* 4831-4844.

Krüger, O., Marks, R., & Graßl, H. (2004). Influence of pollution on cloud reflectance. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *109*, 1-12.

Kuhlmey, G. A., Liu, B. Y., & Marple, V. A. (1981). A micro-orifice impactor for sub-micron aerosol size classification. *American Industrial Hygiene Association Journal*, *42*, 790-795.

Kulkarni, G., China, S., Liu, S., Nandasiri, M., Sharma, N., Wilson, J., Aiken, A. C., Chand, D., Laskin, A., Mazzoleni, C., Pekour, M., Shilling, J., Shutthanandan, V., Zelenyuk, A. & Zaveri R. A. (2016). Ice nucleation activity of diesel soot particles at cirrus relevant temperature conditions: Effects of hydration, secondary organics coating, soot morphology, and coagulation. *Geophysical Research Letters*, *43*, 3580-3588.

Ladino Moreno, L. A., Stetzer, O., & Lohmann, U. (2013). Contact freezing: a review of experimental studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*, 9745-9769.

Ladino, L. A., Raga, G. B., Alvarez-Ospina, H., Andino-Enríquez, M. A., Rosas, I., Martínez, L., Salinas, E., Miranda, J., Ramírez-Díaz, Z., Figueroa, B., Chou, C., Bertram, A., K., Quintana, E. T., Maldonado, L. A., García-Reynoso, A., Si, M., & Irish V. E. (2019). Ice-nucleating particles in a coastal tropical site. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*, 6147-6165.

Lamb, D., & Verlinde, J. (2011). Cloud Microphysics. En *Physics and chemistry of clouds*. Cambridge University Press. 275-414.

Lazaridis, M. (2011). Atmospheric Aerosols. En *First Principles of Meteorology and Air Pollution*. Springer Netherlands, 169-199.

Lee, W. H., Iacobellis, S. F., & Somerville, R. C. (1997). Cloud radiation forcings and feedbacks: General circulation model tests and observational validation. *Journal of climate*, *10*, 2479-2496.

Levin, Z., & Cotton, W. R. (2008). Principles of Cloud and Precipitation Formation. En *Aerosol pollution impact on precipitation: a scientific review*. Springer Science & Business Media. 13-43.

Lohmann, U., & Lesins, G. (2002). Stronger constraints on the anthropogenic indirect aerosol effect. *Science, 298,* 1012-1015.

Lohmann, U., & Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*, 715-737.

Lohmann, U., & Diehl, K. (2006). Sensitivity studies of the importance of dust ice nuclei for the indirect aerosol effect on stratiform mixed-phase clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, *63*, 968-982.

Lohmann, U., Lüönd, F., & Mahrt, F. (2016). Microphysical processes in cold clouds. En *An introduction to clouds: from the microscale to climate*. Cambridge University Press 218-250.

López, A. E., Miranda, J., & Pineda, J. C. (2016). X-Ray Fluorescence Analysis of Fine Atmospheric Aerosols from a Site in Mexico City. *Chitkara University 4,* 25-30.

Manzanilla, A., Cortéz, M., Pastrana, J.J. (2005). Un estudio explorativo de los Sistemas Convectivos de Mesoescala de México. *Investigaciones geográficas*, *56*, 26-42.

Marcolli, C. (2014). Deposition nucleation viewed as homogeneous or immersion freezing in pores and cavities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*, 2071-2104.

Mardero, S., Nickl, E., Schmook, B., Schneider, L., Rogan, J., Christman, Z. & Lawrence, D. (2012). Sequías en el sur de la península de Yucatán: análisis de la variabilidad anual y estacional de la precipitación. *Investigaciones Geograficas, Boletin de Geografia, UNAM, 78,* 19–33.

Marple, V. A., & Willeke, K. (1976). Impactor design. *Atmospheric Environment (1967), 10,* 891-896.

Marple, V. A., Rubow, K. L., & Behm, S. M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (MOUDI): Description, calibration, and use. *Aerosol Science and Technology*, 14, 434-446.

Mason, B. J., & Maybank, J. (1960). The fragmentation and electrification of freezing water drops. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 86*, 176–185.

Mason, R. H., Chou, C., McCluskey, C. S., Levin, E. J. T., Schiller, C. L., Hill, T. C. J., Huffman, J. A., DeMott, P. J., & Bertram, A. K. (2015). The micro-orifice uniform deposit impactor–droplet freezing technique (MOUDI-DFT) for measuring concentrations of ice nucleating particles as a

function of size: improvements and initial validation. *Atmospheric Measurement Techniques*, *8*, 2449-2462.

Mason, R. H., Si, M., Chou, C., Irish, V. E., Dickie, R., Elizondo, P., Wong, R., Brintnell, M., Elsasser, M., Lassar, W. M., Pierce, K. M., Leaitch, W. R., MacDonald, A. M., Platt, A., Toom-Sauntry, D., Sarda-Estève, R., Schiller, C. L., Suski, K. J., Hill, T. C. J., Abbatt, J. P. D., Huffman, J. A., DeMott, P. J., & Bertram, A. K. (2016). Size-resolved measurements of ice-nucleating particles at six locations in North America and one in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics, 16,* 1637-1651.

McCluskey, C. S., DeMott, P. J., Prenni, A. J., Levin, E. J. T., McMeeking, G. R., Sullivan, A. P., Hill, T. C. J., Nakao, S., Carrico, C. M., and Kreidenweis, S. M. (2014). Characteristics of atmospheric ice nucleating particles associated with biomass burning in the US: Prescribed burns and wildfires. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 119*, 10458-10470.

Méndez, J., Návar, J. D. J., & González, V. (2008). Análisis de tendencias de precipitación (1920-2004) en México. *Investigaciones geográficas*, 38-55.

Mims, S. A., & Mims III, F. M. (2004). Fungal spores are transported long distances in smoke from biomass fires. *Atmospheric Environment, 38,* 651-655.

Möhler, O., Büttner, S., Linke, C., Schnaiter, M., Saathoff, H., Stetzer, O. Wagner, R., Krämer, M., Mangold, A., Ebert, V. & Schurath, U., (2005). Effect of sulfuric acid coating on heterogeneous ice nucleation by soot aerosol particles. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, 110*, 1–12.

Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J., & Quaas, J. (2015). Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. *Geophysical Research Letters*, *42*, 6502-6509.

Murray, B. J., Broadley, S. L., Wilson, T. W., Atkinson, J. D., & Wills, R. H. (2011). Heterogeneous freezing of water droplets containing kaolinite particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*, 4191–4207.

Murray, B. J., O'Sullivan, D., Atkinson, J. D., & Webb, M. E. (2012). Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chemical Society Reviews*, *41*, 6519–6554.

NASA. (1999). Clouds and the Energy Cycle. Nasa Facts, NF-207, 1-6.

Niedermeier, D., Augustin-Bauditz, S., Hartmann, S., Wex, H., Ignatius, K., & Stratmann, F. (2015). Can we define an asymptotic value for the ice active surface site density for heterogeneous ice nucleation? *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 120*, 5036-5046.

National Oceanic and Atmospheric Administration, NOAA (2019). Air Resources Laboratory: HYSPLIT. Recuperado de https://hysplitbbs.arl.noaa.gov.

Orellana, R., Espadas, C., Conde, C., & Gay Garcia, C. (2009). Atlas de escenarios de cambio climático en la Península de Yucatán, 1-6.

Oxford-Complutense, D. (2000). Ciencias de la Tierra. Editorial Complutense. Madrid, 297-298.

Particle Measuring Systems, Inc. (2011). Lasair III Particle Counter Operations Manual. 1-209.

Peckhaus, A., Kiselev, A., Hiron, T., Ebert, M., and Leisner, T. (2016). A comparative study of Krich and Na/Ca-rich feldspar ice-nucleating particles in a nanoliter droplet freezing assay. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *16*, 11477-11496.

Petters, M. D., Parsons, M.T., Prenni, A. J., DeMott, P. J., Kreidenweis, S.M., Carrico, C. M., Sullivan, A. P., McMeeking, G. R., Levin, E., Wold, C. E., Collett Jr., J. L., & Moosüller, H (2009). Ice nuclei emissions from biomass burning. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *114*, 1–10.

Plasencia, A. P. (1998). La Península de Yucatán en el Archivo General de la Nación. *UNAM. 1-* 427.

Polen, M., Lawlis, E., & Sullivan, R. C. (2016). The unstable ice nucleation properties of Snomax® bacterial particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 121*, 11666-11678.

Pratt, K. A., Twohy, C. H., Murphy, S. M., Moffet, R.C., Heymsfield, A. J., Gaston, C. J., DeMott, P. J., Field, P. R., Henn, T. R., Rogers, D. C., Gilles, M.K., Seinfeld, J. H., & Prather, K. A. (2010). Observation of playa salts as nuclei in orographic wave clouds. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *115*, 1-17.

Prenni, A. J., DeMott, P. J., Sullivan, A. P., Sullivan, R. C., Kreidenweis, S. M., & Rogers, D. C. (2012). Biomass burning as a potential source for atmospheric ice nuclei: Western wildfires and prescribed burns. *Geophysical Research Letters, 39*, 1-5.

ProAire (2018). Programa de Gestión para mejorar la calidad del aire del estado de Yucatán, 4-40.

Prospero, J. M. (2006). Saharan dust impacts and climate change. Oceanography, 19, 60-1.

Pruppacher, H., & Klett, J. (1997). The Atmospheric Aerosol and Trace Gases. *En Microphysics of Clouds and Precipitation. Atmospheric and Oceanographic Sciences Library*. Springer, 216-355.

Pummer, B. G., Budke, C., Augustin-Bauditz, S., Niedermeier, D., Felgitsch, L., Kampf, C. J., Huber, R. G., Liedl, K. R., Loerting, T., Moschen, T., Schauperl, M., Tollinger, M., Morris, C. E., Wex, H., Grothe, H., Pöschl, U., Koop, T., & Fröhlich-Nowoisky, J. (2015). Ice nucleation by water-soluble macromolecules. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*, 4077-4091.

Reddy, M. S., & Boucher, O. (2004). A study of the global cycle of carbonaceous aerosols in the LMDZT general circulation model. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, 109*, 1–22.

Reid, J. S., Koppmann, R., Eck, T. F., & Eleuterio, D. P. (2005). A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *5*, 799-825.

Ren-Jian, Z., Kin-Fai, H., & Zhen-Xing, S. (2012). The role of aerosol in climate change, the environment, and human health. *Atmospheric and oceanic science letters*, *5*, 156-161.

Ríos, B., & Raga, G. B. (2018). Spatio-temporal distribution of burned areas by ecoregions in Mexico and Central America. *International Journal of Remote Sensing*, *39*, 949–970.

Rodríguez, G. (2016). Análisis bibliográfico del concepto Sistema Convectivo de Mesoescala (SCM), 1-32.

Rogers, R. R. & Yau, M. K., (1996). A short course in cloud physics. Elsevier, 60-169.

Rosinski, J., Haagenson, P. L., Nagamoto, C. T., & Parungo, F. (1987). Nature of ice-forming nuclei in marine air masses. *Journal of aerosol science, 18,* 291-309.

Rosinski, J., Haagenson, P. L., Nagamoto, C. T., Quintana, B., Parungo, F., & Hoyt, S. D. (1988). Iceforming nuclei in air masses over the Gulf of Mexico. *Journal of aerosol science, 19*, 539-551.

RUOA. (2018). Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos de la UNAM. Obtenido de Observatorio Atmosférico UNAM: http://www.ruoa.unam.mx/UNAM/index_UNAM.html.

Salam, A., Lohmann, U., Crenna, B., Lesins, G., Klages, P., Rogers, D., Irani, R., MacGillivray, A., & Coffin, M. (2006). Ice nucleation studies of mineral dust particles with a new continuous flow diffusion chamber. *Aerosol Science and Technology*, *40*, 134-143.

Seifert, A. (2011). Uncertainty and complexity in cloud microphysics, ECMWF Workshop on Model Uncertainty, 77–86.

Sekiguchi, M., Nakajima, T., Suzuki, K., Kawamoto, K., Higurashi, A., Rosenfeld, D., Sano, I., & Mukai, S. (2003). A study of the direct and indirect effects of aerosols using global satellite data sets of aerosol and cloud parameters. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 108*, 1-15.

Shindell, D., Faluvegi, G., Seltzer, K., & Shindell, C. (2018). Quantified, localized health benefits of accelerated carbon dioxide emissions reductions. *Nature climate change*, *8*, 291-295.

Soler-Bientz, R., Watson, S., & Infield, D. (2009). Preliminary study of long-term wind characteristics of the Mexican Yucatán Peninsula. *Energy Conversion and Management*, *50*, 1773-1780.

Soler-Bientz, R., Watson, S., & Infield, D. (2010). Wind characteristics on the Yucatán Peninsula based on short term data from meteorological stations. *Energy Conversion and Management, 51*, 754-764.

SR Springston (2018). Particle Soot Absorption Photometer (PSAP) Instrument Handbook, 1-28.

Stephens, G. L., Tsay, S. C., Stackhouse Jr, P. W., & Flatau, P. J. (1990). The relevance of the microphysical and radiative properties of cirrus clouds to climate and climatic feedback. *Journal of the atmospheric sciences*, *47*, 1742-1754.

Sun, J., & Ariya, P. A. (2006). Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmospheric Environment*, *40*, 795-820.

Thermo Fisher Scientific Inc., (2011). *Partisol 2025i Sequential Air Sampler/Partisol 2025i-D Dichotomous Sequential Air Sampler Instruction* Manual 1-42.

Thermo Scientific Inc., (2014). Instruction Manual for Thermo Scientific Model FH62C14 Beta Gauge Continuous Ambient Particulate Monitor, 1-136.

Tobo, Y. (2016). An improved approach for measuring immersion freezing in large droplets over a wide temperature range. *Scientific reports, 6,* 1-9.

Trapp, J. M., Millero, F. J., & Prospero, J. M. (2010). Temporal variability of the elemental composition of African dust measured in trade wind aerosols at Barbados and Miami. *Marine Chemistry*, *120*, 71-82.

TSI Inc., (1993). Model 3010. Condensation Particle Counter. 1-103.

Ullrich, R., Hoose, C., Möhler, O., Niemand, M., Wagner, R., Höhler, K., Hiranuma, N., Saathoff, H., & Leisner, T. (2017). A new ice nucleation active site parameterization for desert dust and soot. *Journal of the Atmospheric Sciences*, *74*, 699-717.

Vali, G. (1971). Quantitative evaluation of experimental results and the heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids. *Journal of the Atmospheric Sciences, 28,* 402-409.

Vali, G., DeMott, P. J., Möhler, O., & Whale, T. F. (2015). A proposal for ice nucleation terminology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*, 10263-10270.

Vallina, S. M., & Simó, R. (2007). Strong relationship between DMS and the solar radiation dose over the global surface ocean. *Science*, 315, 506-508.

Vardiman, L. (1978). The Generation of Secondary Ice Particles in Clouds by Crystal–Crystal Collision. *Journal of the Atmospheric Sciences, 35*, 2168–2180.

Vergara-Temprado, J., Holden, M. A., Orton, T. R., O'Sullivan, D., Umo, N. S., Browse, J., Reddington, C., Baeza-Romero, M. T., Jones, J.M., Lea-Langton, A., Williams, A., Carslaw, K.S. & Murray, B. J.(2018). Is black carbon an unimportant ice-nucleating particle in mixed-phase clouds? *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *123*, 4273-4283.

Wallen, C. C. (1955). Some Characteristics of Precipitation in Mexico. *Geografiska Annaler*, *37*(1-2), 51–85.

Wagner, R., Kiselev, A., Möhler, O., Saathoff, H., & Steinke, I. (2016). Pre-activation of icenucleating particles by the pore condensation and freezing mechanism. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *16*, 2025–2042.

Wang, J., Lee, Y.-N., Daum, P. H., Jayne, J., & Alexander, M. L. (2008). Effects of aerosol organics on cloud condensation nucleus (CCN) concentration and first indirect aerosol effect. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *8*, 6325-6339.

Wheeler, M. J., & Bertram, A. K. (2012). Deposition nucleation on mineral dust particles: a case against classical nucleation theory with the assumption of a single contact angle. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *12*, 1189-1201

Wheeler, M. J., Mason, R. H., Steunenberg, K., Wagstaff, M., Chou, C., & Bertram, A. K. (2014). Immersion freezing of supermicron mineral dust particles: Freezing results, testing different schemes for describing ice nucleation, and ice nucleation active site densities. *The Journal of Physical Chemistry A*, *119*, 4358-4372.

Wilson, T.W., Ladino, L.A., Alpert, P.A., Breckels, M.N., Brooks, I. M., Browse, J., Burrows, S. M., Carslaw, K.S., Huffman, J. A., Judd, C., Kilthau, W.P., Mason, R.H., McFiggans, G., Miller, L. A., Nájera, J. J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C. L., Si, M., Vergara-Temprado, J., Whale, T. F., Wong, J. P. S., Wurl, O., Yakobi-Hancock, J. D., Abbatt, J.P. D., Aller, J. Y., Bertram, A. K., Knopf, D. A., & Murray B. J. (2015). A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature*, *525*, 234-238.

World Resource Institute, WRI (2015). Inventario Municipal de Gases de Efecto Invernadero Municipio de Mérida, 5-15.

Yakobi-Hancock, J. D., Ladino, L. A., & Abbatt, J. P. D. (2013). Feldspar minerals as efficient deposition ice nuclei. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*, 11175–11185.

Yokelson, R. J., Crounse, J. D., DeCarlo, P. F., Karl, T., Urbanski, S., Atlas, E., Campos, T., Shinozuka, Y., Kapustin, V., Clarke, A. D., Weinheimer, A., Knapp, D. J., Montzka, D. D., Holloway, J., Weibring, P., Flocke, F., Zheng, W., Toohey, D., Wennberg, P. O., Wiedinmyer, C., Mauldin, L., Fried, A., Richter, D., Walega, J., Jimenez, J. L., Adachi, K., Buseck, P. R., Hall, S. R., & Shetter, R. (2009). Emissions from biomass burning in the Yucatan. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *9*, 5785-5812.

Yokelson, R. J., Burling, I. R., Urbanski, S. P., Atlas, E. L., Adachi, K., Buseck, P. R., Wiedinmyer, C., Akagi, S. K., Toohey, D. W., & Wold, C. E. (2011). Trace gas and particle emissions from open biomass burning in Mexico. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *11*, 6787-6808.

Young K.C. (1993). Nucleation of the ice phase. En *Microphysical Processes in Clouds.* Oxford University Press, 65-110.

Zimmermann, F., Ebert, M., Worringen, A., Schütz, L., & Weinbrucha, S. (2007). Environmental scanning electron microscopy (ESEM) as a new technique to determine the ice nucleation capability of individual atmospheric aerosol particles. *Atmospheric Environment*, *41*, 8219–8227.

Zolles, T., Burkart, J., Häusler, T., Pummer, B., Hitzenberger, R., & Grothe, H. (2015). Identification of ice nucleation active sites on feldspar dust particles. *The Journal of Physical Chemistry A*, *119*, 2692-2700.

7. Anexos

En la Figura 7.1. y 7.2. se puede observar las retro-trajectorias realizadas con el modelo HYSPLIT de la NOAA en el período de quema de biomasa para 48 horas en el año 2017 y 2018.



Figura 7.1. Retro-trayectorias para 48 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el período de quema de biomasa el año 2017.
15-16 abril

11 abril

Sabril NOA HYSPLIT MODEL Backward trajectories ending at 1400 UTC 03 Apr 18 GFSG Meteorological Data







21-23 abril 17 abril NOAA HYSPLIT MODEL Backward trajectories ending at 1900 UTC 17 Apr 18 GFSG Meteorological Data NOAA HYSPLIT MODEL Backward trajectories ending at 0900 UTC 22 Apr 18 GFSG Meteorological Data 89.60 W 89.60 W 20.98 N 20.98 N at at Source ¥ Source + AGL AGL 2000 1500 1000 500 Meters ____ 1000 Meters 500 500 ***** <u>\$</u>88 UB 00 18 12 04/22 Job D1: 170189 Job Start: Thu Mar 21 21:27:24 UTC 201 Source 1 Iat.: 20.977900 Ion.: -89.691521 hgts: 500, 250, 50 m AGL 04/17 04/17 Job ID: 183259 Job Start: Mon May 27 14:52:25 UTC 201 Source 1 lat.: 20.977900 Ion.: -89.801521 hgts: 500, 250, 50 m AGL Trajectory Direction: Backward Duration: 48 hrs Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Velocit Meteorology: 00002 17 Apr 2018 - GDAS0p5 Trajectory Direction: Backward Duration: 24 hrs Vertical Motion Calculation Method: Model Vertical Meteorology: 0000Z 22 Apr 2018 - GDAS0p5

Figura 7.2. Retro-trayectorias para 24 horas a 50m (roja), 250m(azul) y 500m (verde) para el período de quema de biomasa el año 2017.

En la Figura 7.3 y 7.4 se encuentras los puntos calientes reportados en los picos encontrados por los analizadores de material partículado y los contadores de partículas en el período de quema de biomasa en el año 2017 y 2018.



Figura 7.3. Hot-spots detectados por los sensores del MODIS y VIIRS en los picos encontrados por los analizadores de PM₁₀ PM_{2.5}, CPC y el OPC en el período de quema de biomasa en el año 2017. a) Pico del 5-7 abril, b) Pico del 16-18 abril, c) Pico del 28-30 abril, d) Pico del 1-3 mayo, e) Pico del 21-22 mayo y f) Pico del 27-29 mayo.

^a Puntos calientes reportados en los picos en el período de quema de biomasa en el 2018



- b Puntos calientes reportados en los picos en el período de quema de biomasa en el 2018
- Puntos calientes reportados en los picos en el período de quema de biomasa en el 2018



С

- d Puntos calientes reportados en los picos en el período de quema de biomasa en el 2018
- e Puntos calientes reportados en los picos en el período de quema de biomasa en el 2018



Figura 7.4. Hot-spots detectados por los sensores del MODIS y VIIRS en los picos encontrados por los analizadores de PM₁₀, PM_{2.5}, CPC y el OPC en el período de quema de biomasa en el año 2018. a) Pico del 3 abril, b) Pico del 11 abril, c) Pico del 15-16 abril, d) Pico del 17 abril y e) Pico del 21 23 abril.

Para ver el comportamiento del polvo del Sahara a través del Atlántico y su posible llegada a la Península de Yucatán se utilizo otra propiedad de las partículas de aerosol como lo es el AOD. En la Figura 7.5 y 7.6 se puede ver el AOD del polvo mineral en julio del 2017 y 2018, respectivamente.



Figura 7.5.Espesor óptico del aerosol detectado por el satélite AQUA/TERRA MODIS, del mes de julio del 2017.



Figura 7.6. Espesor óptico del aerosol detectado por el satélite AQUA/TERRA MODIS, del mes de julio del 2018.

Para el período de polvo del Sahara en el 2017 también se utilizó el cabezal de PM_{10} . En la Figura 7.7 se puede observar composición elemental y en la Figura 7.8. la concentración másica PM_{10} por cada elemento analizado por FRX que obtuvo una correlación de Pearson y Spearman \ge 0.7.



Figura 7.7.Composición elemental por FRX de los filtros de PM₁₀ en el Período de la posible llegada del polvo del Sahara en el 2017.



Figura 7.8. Concentración másica PM₁₀ por cada elemento analizado por FRX que obtuvo una correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.7 en el 2017.

En la Figura 7.9 y 7.10, se pueden evidenciar todos los iones analizados con HPLC para $PM_{2.5}$ y PM_{10} , respectivamente para los filtros del año 2017 del período de polvo del Sahara.



Figura 7.9. Concentración másica PM_{2.5} por cada ion analizado por HPLC en el período de la posible llegada del polvo del Sahara en el año 2017.



Figura 7.10.Concentración másica PM₁₀ por cada ion analizado por HPLC en el período de la posible llegada del polvo del Sahara en el año 2017.

En la Figura 7.11 se encuentran las concentraciones másicas para los aniones y cationes con una correlación de Pearson y Spearman ≥ 0.7 con los filtros de PM₁₀ para el 2017.



Figura 7.11. Concentración másica PM₁₀ por cada ion analizado por HPLC que obtuvo una correlación de Pearson y Spearman ≥ a 0.7 en el 2017.

En la Figura 7.12, se pueden evidenciar todos los iones analizados con HPLC para PM_{2.5} para los filtros del año 2018 del período de polvo del Sahara.



posible llegada del polvo del Sahara en el año 2018.

8. Productos

A continuación, se nombrará algunos productos obtenidos en este proyecto de grado, incluyendo artículos científicos y eventos académicos como congresos.

Artículos:

C. Rodríguez-Gómez, **C. Ramírez-Romero**, F. Cordoba, G. B. Raga, E. Salinas, L. Martinez, I. Rosas, E.T. Quintana, L. Maldonado, D. Rosas, T. Amador, H. Alvarez, L. A. Ladino (2019). Characterization of culturable airborne microorganisms in the Yucatan Peninsula, *Atmospheric Environment.* Sometido a revisión el 17 de agosto del 2019.

C. Ramírez-Romero, F. Cordoba, G. B. Raga, J. Miranda, A. Jaramillo, H. Alvarez-Ospina, D. Rosas, E. Salinas, L. Martinez, I. Rosas, J. Kim, J. Yakobi-Hancock, T. Amador, D. Baumgardner, L. A. Ladino. The influence of the Sahara dust on air quality and mixed-phase cloud formation in the Yucatan Peninsula. *Journal Geophysical Research*. (Avance 40%).

F. Cordoba, **C. Ramírez-Romero**, G. B. Raga, J. Miranda, H. Alvarez-Ospina, D. Rosas, E. Salinas, L. Martinez, I. Rosas, J. Kim, J. Yakobi-Hancock, T. Amador, D. Baumgardner, L. A. Ladino. Ice Nucleation particle variability under the influence of cold fronts, Sahara dust and biomass burning plumes in the Yucatan Peninsula. *Journal Geophysical Research*. (Avance 40%).

Congresos:

C. Ramírez-Romero, L. A. Ladino, J. Miranda, G.B. Raga, D. Rosas, y T. Amador. *Influencia del Polvo Mineral y La Quema de Biomasa en la Calidad del Aire de Mérida, Yucatán En El Año 2017*. **Reunión Anual 2018 de la Unión Geofísica Mexicana (RAUGM2018).** Puerto Vallarta, México, 2018. Modalidad: Póster.

C. Ramírez-Romero, L. A. Ladino, J. Miranda, G.B. Raga, D. Rosas, y T. Amador. *The Influence of Mineral Dust and Biomass Burning in the Air Quality of Merida (Yucatan) in 2017*. School of Atmospheric Measurements in Latin America and the Caribbean: Atmospheric Particles and Reactive Gases (SAMLAC). San Juan, Puerto Rico, 2018. Modalidad: Póster.

C. Ramírez-Romero, F. Cordoba, G. B. Raga, J. Miranda, H. Alvarez-Ospina, D. Rosas, E. Salinas, L. Martinez, I. Rosas, J. Kim, J. Yakobi-Hancock, T. Amador, D. Baumgardner, L. A. Ladino. *The Influence of the Saharan Dust on Air Quality and Mixed-Phase Cloud Formation in the Yucatan Peninsula.* **100th American Meteorological Society Annual Meeting.** Boston, EE. UU, 2020.

1	Characterization of culturable airborne microorganisms in
2	the Yucatan Peninsula
3	Camila Rodriguez-Gomez ¹ , Carolina Ramirez-Romero ¹ , Fernanda Cordoba ¹ ,
4	Graciela B. Raga ¹ , Eva Salinas ¹ , Leticia Martinez ¹ , Irma Rosas ¹ , Erika T.
F	Quintana ² Luis A Maldonado ³ Daniel Bosas ⁴ Talib Amador ⁴ Harry Alvarez ⁵
5	
6	and Luis A. Ladino-'
7	¹ Centro de Ciencias de la Atmosfera, Universidad Nacional Autonoma de Mexico,
8	Mexico City, Mexico
9	² Escuela Nacional de Ciencias Biologicas, Instituto Politecnico Nacional, Mexico
10	City, Mexico
11	³ Facultad de Quimica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico City,
12	Mexico
13	⁴ Facultad de Quimica, Universidad Autonoma de Yucatan, Merida, Mexico
14	⁵ Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Mexico City,
15	Mexico
16	*Correspondence to: L.A.L. (luis.ladino@atmosfera.unam.mx)
17	August 17, 2019
18	Abstract
19	The concentration of biological particles in the atmosphere is widely variable because it
20	depends on several meteorological and geographical factors. Meteorological conditions in trop-
21	ical coastal cities are unique due to both marine and terrestrial influences that can strongly
22	modify the concentration and diversity of microorganisms. Nevertheless, very few studies have
23	been conducted in tropical coastal cities.
24	
25	This study presents the comparative results from four field campaigns carried out between
26	2017 and 2018 in two tropical cities located in the Yucatan Peninsula (Mexico): Sisal (a

village right on the coast) and Merida (the State capital, 50 km from coastline). The concentration (i.e., CFU m⁻³) of bacteria and fungal propagules sampled in Merida and Sisal are not comparable despite their proximity (i.e., 48 km away), but both show similar seasonality and inter-annual trends. The results indicate that terrestrial microbiota dominates over the marine one, and show that fungal propagules are the dominant microorganism present in both sites. Also, the present results indicate that meteorological conditions in the dry warm season are more favorable for the growth of microorganisms than dry cold conditions.

34 35

36

37

38

The predominant bacterial phylum sampled during the four field campaigns in 2017 and 2018 in the Yucatan Peninsula were Actinobacteria, Firmicutes, and Proteobacteria. The fungal propagules genera relative concentration varied between both sampling sites being *Cladosporium* and *Penicillium* the most common at the coast in Sisal and *Aspergillus* in Merida.

39

40 Highlights

The airborne microorganism concentration was observed to be higher in the dry warm season
and likely related to higher temperatures and relative humidities.

The long-range transport of microorganisms from other latitudes into the Yucatan Peninsula
was confirmed.

Fungal propagules were found to be in higher concentrations in comparison to bacteria and
actinobacteria.

47 1 Introduction

Aerosol particles from biological origin also known as bioaerosol (e.g., fungi, bacteria, pollen, phy-48 toplankton, viruses, and biofilms) are emitted into the atmosphere by different mechanisms such 49 as bubble bursting, erosion, winds, and precipitation (Löndahl, 2014; Huffman et al., 2013; De-50 sprés et al., 2012). The bioaerosol emission rate, on a global scale, has been estimated to be on 51 the order of $1,000 \text{ Tg yr}^{-1}$ (Deguillaume et al., 2008). Nevertheless, the bioaerosol represents a 52 small fraction of the total aerosol population with diameters ranging from 0.001 to $100 \mu m$, and 53 bioaerosol sizes are typically above 1.0 µm (Löndahl, 2014). Once bioaerosol is emitted into the 54 atmosphere, rapid dispersion of microorganisms can occur due to horizontal winds and convective and turbulent motions (Hurtado et al., 2014). 56

57

The type and concentration of microorganisms present in the atmosphere may vary depending on their origin, the environmental conditions experienced along their path in the atmosphere, and

the sampling collection site (Hurtado et al., 2014; Oliveira et al., 2009; Balyan et al., 2019). More-60 over, their concentration varies temporally and spatially, due to the 'micro environment' associated 61 with land use and the complex properties of the specific location (Balvan et al., 2017). Bioparti-62 cles with sizes in the accumulation mode, i.e., between 0.1 and 2.0 µm, have longer lifetime in the 63 atmosphere and can be efficiently transported far away from their sources (Prospero et al., 2005; 64 Mayol et al., 2017; Chen et al., 2012), due to their light weight and small size. DeLeon-Rodriguez 65 et al. (2013) clearly showed how tropical cyclones efficiently transport bioparticles from the sea surface into the upper troposphere. Bioparticles can be efficiently transported between oceans and continents in the tropics and subtropics (Mayol et al., 2017). 68

69

Airborne biological particles have the potential to affect human health, ecosystems, and the 70 climate system (Hirst, 1995; Pöschl, 2005; Burrows et al., 2009). Several fungi genera have been 71 linked with respiratory allergies sometimes leading to asthma (Ogórek et al., 2012), while airborne 72 bacteria contribute substantially to outdoor air pollution affecting human health and even the 73 local/regional economies (Fang et al., 2007; Kim et al., 2018; Douwes et al., 2003; Walser et al., 74 2015; Goldman & Huffnagle, 2009). Fungi, pollen, bacteria, and phytoplankton, among others, 75 have been found to influence the hydrological cycle given that they are able to efficiently catalyze ice formation within mixed-phase and cirrus clouds (Diehl et al., 2001, 2002; Yankofsky et al., 2002; Knopf et al., 2011; Wex et al., 2015; Ladino et al., 2016; Wilson et al., 2015; Wolf et al., 2019). The presence of bioparticles, even at low concentrations, have been shown to catalyze cloud 79 glaciation at higher temperatures than usual (i.e., $T - 5^{\circ}C$), affecting the precipitation patterns 80 and the radiative balance on a regional scale (Kanji et al., 2017; Demott et al., 2016; Huffman et 81 al., 2013), and thus, impacting the regional climate. 82

83

Fungal propagules and spores are usually detected in tropical sites at concentrations above 150 CFU m⁻³ (Gonçalves et al., 2010; Huertas et al., 2018; Hurtado et al., 2014; Ponce-Caballero et al., 2013). (Fang et al., 2007; Yousefi & Rama, 1992; di Giorgio et al., 1996; Pastuszka et al., 2000; Almeida et al., 2018; Grinn-Gofroń & Bosiacka, 2015; Nunes et al., 2008; Oliveira et al., 2007). The most common fungi genera with allergenic potential are *Cladosporium, Alternaria, Aspergillus* and *Fusarium* (El-Morsy, 2006). In Merida, the most common fungal phenotypes are *Cladosporium* spp., *Fusarium* spp., *Acremonium* spp., *Alternaria* spp., and *Bipolaris* spp. (Ponce-Caballero et al., 2010). Fang et al. (2007) indicate that the most predominant bacteria genera in the atmospheric air are *Micrococcus, Staphylococcus, Bacillus, Corynebacterium*, and *Pseudomonas*.

93

⁹⁴ The role of geography and climate is fundamental in determining airborne microbial concentra-

tion because bioaerosol transport is governed by hydrodynamic and kinetic factors (Bragoszewska 95 & Pastuszka, 2018). Correlations between meteorological conditions and culturable airborne mi-96 croorganism concentration have been widely analyzed in Europe and Asia during single campaigns 97 (Raisi et al., 2010; Chen et al., 2012), seasonal campaigns (Ho et al., 2005; Balyan et al., 2019; 98 Kruczalak et al., 2002; Fang et al., 2007; Y. Li et al., 2017; Nunes et al., 2008; Gao et al., 2016) 99 and multi-year campaigns (Almeida et al., 2018; Grinn-Gofroń & Bosiacka, 2015; Bovallius et 100 al., 1978; Bragoszewska & Pastuszka, 2018; Fahlgren et al., 2010). The results vary significantly 101 among locations and the influence of meteorology is different depending on the type of microorgan-102 ism. While temperature and relative humidity (RH) are the meteorological variables considered 103 in most of the studies, it is important to mention that not all studies considered the same variables. 104 105

Tropical coastal cities are influenced by marine and terrestrial aerosol particles which may con-106 tain a wide variety of microorganisms. The concentration and diversity of microorganisms can 107 be affected by the unique meteorological conditions of the tropics, such as high solar radiation, 108 high nocturnal temperature, high salinity, and high RH (Huertas et al., 2018). Despite the im-109 portance of the proper understanding of those atmospheric conditions for tropical coastal cities, a 110 limited number of studies have been conducted in such environments, e.g. in Cartagena, Colombia 111 (Huertas et al., 2018) and La Vela del Coro, Venezuela (Araujo et al., 2013). A larger number of 112 studies have been carried out in sub-tropical and extra-tropical coastal cities, such as, Tijuana, 113 Mexico (Hurtado et al., 2014) Qingdao, China (M. Li et al., 2011), Porto, Portugal (Oliveira et 114 al., 2007, 2009), Guangzhou, China (Chen et al., 2012), La Jolla, California (Urbano et al., 2011), 115 New Damietta, Egypt (El-Morsy, 2006) and the Gulf of Gdansk, Poland (Kruczalak et al., 2002). 116 117

Even fewer modelling studies have been conducted to understand the influence of bioaerosol on a global scale. The studies by Hoose et al. (2010), Sesartic et al. (2012), Sesartic et al. (2013) using global climate models suggest that fungal spores and bacteria have negligible effects on global cloud formation and precipitation, and only show small effects for large bioaerosol concentrations. However, those studies generally underestimate fungal spores and bacterial concentrations in comparison with *in-situ* observations. The poor characterization of bioaerosol on a global scale leads to large uncertainties in the parametrizations implemented in the climate models.

125

Given the potential impacts of bioaerosol on human health, ecosystem stability, cloud formation and climate, it is imperative to better characterize the microbiome in poorly sampled locations such as tropical coastal cities. The aim of this study is to characterize the culturable airborne microorganisms (bacteria, fungi, and actinobacteria) in the Yucatan Peninsula at two different locations and for two consecutive years (i.e., 2017 and 2018), to evaluate seasonal and inter-annual variability.

$_{132}$ 2 Methods

¹³³ 2.1 Measurement sites

Aerosol particles were collected at two different sampling sites in the Yucatan Peninsula: Sisal 134 (21.16°N, 90.04°W) and Merida (20.98°N, 89.64°W) to characterize the culturable microorganisms 135 in the planetary boundary layer (Figure 1). The Yucatan Peninsula, located in southeastern Mex-136 ico, is surrounded by the Caribbean sea and the Gulf of Mexico (GoM) and the terrain is mostly 137 flat. Warm sub-humid climate prevails in the Peninsula with an average annual temperature and 138 RH of 26.1°C and 79%, respectively (INEGI, 2019). The rainy season from June to early Octo-139 ber contributes significantly to the average annual precipitation of 194 mm monthly accumulated 140 rainfall (Díaz-Esteban & Raga, 2018). 141

142



Figure 1: Sampling sites in Yucatan Peninsula, Mexico. EI-UNAM and FC-UADY refers to the Engineering Institute of the Universidad Nacional Autónoma de México and the Faculty of Chemistry of the Universidad Autonoma de Yucatán, respectively (Map source: Google Maps).

Sisal is a small fishing community on the GoM with a population of 1,837 inhabitants in 2010, surrounded by mangroves at sea level (SEDESOL, 2013). The average temperature is 26°C, with maximum and minimum temperature of 38°C and 19°, respectively. The average RH is 80.8% \pm 26.8%. Southeast and northeast winds are predominant while the wind speed ranges from 6 m s⁻¹ to 10 m s⁻¹ according to Figueroa et al. (2017); however, during the entrance of cold fronts they can go up to 50 m s⁻¹ (Santoyo Palacios, 2017). Aerosol collection at the sampling site took place
on the rooftop of the building of the Engineering Institute of the Universidad Nacional Autónoma
de México (EI-UNAM), located 50 m from the shoreline and about 1.7 km from the center of Sisal
(Ladino et al., 2019). Two different sets of measurements were collected: dry cold season 2017 and
dry warm season 2018, as shown in Table 1.

153

The capital of the Yucatan State, Merida, is the largest city of the entire peninsula and home to 892,363 inhabitants (INEGI, 2015). The main economic activities in Merida are manufacturing industry, commerce, tourism, and services. The city has an average temperature of 25°C with an annual precipitation rate around 900 mm, at an altitude of 10 m.a.s.l. (INEGI, 2017). The sampling site is located in the Faculty of Chemistry of the Universidad Autonoma de Yucatán (FC-UADY) located in central-west part of the city and ca. 3 km away from downtown.

¹⁶¹ 2.2 Sample Collection

Four independent sets of samples were collected between January 2017 and July 2018: two in Merida and two in Sisal (Table 1). Samples labeled Merida 1 (M1) and Merida 2 (M2) were collected at 8:00 am and 12:00 pm, with one additional sample at 10:00 am between July 13th and 16th during M2. Samples labeled Sisal 1 (S1) were collected daily at 6:00 am, 8:00 am, 10:00 am, and 12:00 pm. Additionally, a daily profile with samples every two hours was obtained between January 22th and 23th. Samples labeled Sisal 2 (S2), were only collected in the morning at 4:00 am, 6:00 am, and 8:00 am.

169

Table 1: Detailed summary of the four sample collection campaigns.

rable 1. Detailed ballmary of the four ballpie concetion campaigns.									
Collection	Month	Year	Sample	No. of	Avg.	Avg. Relative	Avg. Wind	Avg. Wind	Avg. Solar
$\operatorname{campaign}$			Days	Samples	Temp [°C]	Humidity [%]	Direction	Speed $[m \ s^{-1}]$	Radiation [W m ⁻²]
Sisal 1 (S1)	January	2017	11	71	21.5	69.0	WSW	9.8	339.9
Sisal 2 (S2)	July	2018	12	36	26.1	86.4	NNW, NNO	4.2	496.7
Merida 1 (M1)	July	2017	18	34	28.6	74.8	NNW	2.6	426.3
Merida 2 (M2)	July	2018	13	30	28.1	73.5	N	3.2	452.5

170

One single-stage portable Quick Take 30 Sample Pump Biostage Viable Cascade Impactor (SKC Inc. USA) coupled to an air suction pump (Quick Take® 30 Sample Pump, SKC Inc. USA) was used to collect aerosol particles on Petri dishes having different growing media. The median cut point (D50) of the Quick Take 30 is 0.6 µm and it runs at a constant flow rate of 28.3 L min⁻¹ (SKC Inc., 2019). The Quick Take 30 were mounted on the rooftop of the EI-UNAM and FC-UADY buildings at ca. 10 m above ground level to collect the samples. The sampling time was typically 5.0 min; however, in S1 the first samples were collected with a sampling time
of 15 mins. The collecting media was then changed to collect a different type of microorganisms,
with differences of 15-20 minutes between the first sampled type of microorganism and the last one.

Petri dishes (100 x 10 mm) with Trypticase Soy Agar (TSA, BD Bioxon) media with 100 mg L⁻¹ Cycloheximide (Sigma-210 Aldrich) to avoid fungal growth, were used to collect Mesophilic Cultivable Bacteria (MCB). Additionally, Petri dishes with Malt Extract Agar (MEA; BD Bioxon) were used for culturable fungal propagules and Glucose-Yeast extract-Malt extract- Agar (GYM; Media no. 3, ISP2 slightly modified by adding CaCO₃ (Maldonado et al., 2005) with and without marine water were used for actinobacteria.

187

¹⁸⁸ 2.3 Microorganism analysis

The TSA plates were cultured at 37° C and the concentration of culturable bacteria reported as colony forming units per volume of air (CFU m⁻³) were counted at 24 h and 48 h. For the MEA and GYM plates, the incubation temperature were 25°C and 30°C, respectively, and the counts were performed at 48 h and 72 h. After 48 h (for bacteria) and 72 h (for fungi and actinobacteria) of cultivation, the Petri dishes were sealed with parafilm and stored at 4°C for further analysis. The CFU values include a positive-hole correction given by correction tables for 200 and 400 hole impactors to adjust colony counts (Macher, 1989).

Representative collected bacteria colonies in each plate were chopped and purified doing sev-196 eral re-planting on TSA. The Gram Stain reaction was verified through microscopic observation 197 (100x) of the bacteria preparation. The isolated bacteria were suspended in Luria Bertani LB (BD 198 Bioxon) with 30% of glicerol and stored at -72 °C before sequencing. Bacteria isolated from the 199 pure cultures were identified by partial 16S rRNA sequencing of 800-1000 nucleotides. DNA was 200 extracted using the QIA amp DNA Mini kit (QIAGEN), according to the manufacturer's protocol. 201 Partial 16S rRNA gene sequences were amplified by polymerase chain reaction (PCR) using univer-202 sal bacterial primers 27F (5'-AGA GTT TGA TCM TGG CTC AG-3') and 1492R (5'-TAC GGY 203 TAC CTT GTT ACG ACT T-3'). PCRs were performed in a total volume of 50 µL including 204 2 μ L of bacterial DNA, 35.4 μ L of ddH₂O, 5 μ L of 10 X buffer, 1.5 μ L of MgCl₂ (1.5 mM), 1 μ L 205 of dNTPs (10 mM), 0.1 μ L of Taq DNA polymerase (5 U μ L⁻¹), and 2.5 μ L each primer (10 μ M). 206 Cycle conditions were as follows: initial denaturation at 94° C for 1 min; followed by 35 cycles at 207 94° C for 1 min, 56° C for 30 s, 72° C for 1.5 min; and a final extension at 72° C for 5 min. The PCR 208 products were examined for size and yield using 1.0% (w/v) agarose gels in TAE buffer. After successful amplification, the obtained products were sequenced using a PRISM 3730 automated 210

sequencer (Applied Biosystem Inc.). DNA sequences were edited and assembled using the Seq-Man
and Edit Seq software (Chromas Lite, Technely Slom Pty Ltd. USA). Sequence similarity analysis was performed using the BLAST software (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/BLAST), obtaining
>98% matches between each sequenced bacteria and the BLAST databases.

215

Representatives of typical actinobacteria colonies in each plate were selected and purified either 216 by several re-plating on GYM media or serial dilutions distributed in the same media. Gram stain 217 reaction was carried out as described above. Pure strains were preserved as described by Wellington 218 and Williams (1978). Genomic DNA was extracted using standard procedures reported previously 219 by Maldonado et al. (2005). The DNA preparations used for 16S rRNA amplification were the 220 universal bacterial primers mentioned above. The following PCR components: 0.5 µL DNA tem-221 plate (final concentration 100 ng μg^{-1}), 5 μL 10x DNA polymerase buffer, 1.5 μL MgCl₂ (50 mM 222 stock solution, Bioline), 1.25 µL dNTP (10 mM stock mixture, Bioline), 0.5 µL of each primer (20 223 μ M stock solution), 2.0 units of Taq polymerase (Bioline) made up to 50 μ L with deionized sterile 224 distilled water. Amplification was achieved using a Techne 512 gradient machine using a protocol 225 previously described by Maldonado et al. (2005). 16S rRNA gene PCR products were checked by 226 electrophoresis, purified and sequenced as mentioned above. Sequences were edited and assembled 227 as described for bacteria. Partial identification of actinobacteria (800-1000 nt) was performed using the BLAST software as mentioned above. 229

230

The genus of fungal propagules were identified based on the macroscopic characteristics of the colonies and microscopic examination of the spores (60x).

233

234 2.4 Meteorological Data

Meteorological variables such as temperature, RH, wind direction, wind speed, and solar radiation were obtained from the Red Universitaria de Observatorios Atmosfericos (RUOA) meteorological stations placed at the EI-UNAM and FC-UADY. The meteorological stations were located ca. 20 m away from the Quick Take 30 (RUOA, 2018, 2019).

239

The meteorological data were correlated with fungal phenotypes and bacteria CFU m^{-3} results through Spearman Correlation.

²⁴² 3 Results and discussion

²⁴³ 3.1 Bioparticle concentration

Significant variations in bacteria and fungal concentrations were observed seasonally and annu-244 ally, as shown in Figure 2; detailed mean and standard deviation results are shown in Table S1. 245 Seasonal variations were found between the two sampling periods conducted in Sisal, i.e., S1 (dry 246 cold) and S2 (dry warm), consistent with the results found in different locations such as New Dami-247 etta, Egypt (El-Morsy, 2006), Qingdao, China (M. Li et al., 2011), the Gulf of Gdansk, Poland 248 (Kruczalak et al., 2002) and Beja, Portugal (Almeida et al., 2018). The dry warm season bacteria and fungal concentrations were 76.7% and 63.3% higher than the dry cold season, respectively. 250 The average bacteria concentration in the dry warm season was 69 \pm 57 CFU m⁻³ while the dry 251 cold season concentration was 16 \pm 37 CFU m⁻³. Similarly, the average fungal concentration 252 was 1,018 \pm 490 CFU m⁻³ in the dry warm season and 374 \pm 370 CFU m⁻³ in the dry cold 253 season. The inhibition of culturable microorganisms due to lower temperatures and RH (Table 1) is 254 a possible explanation for the lower values found for bacteria and fungi in winter (M. Li et al., 2011). 255 256



Figure 2: Microorganism concentration [CFU m⁻³]. S1, S2, M1 and M2 refers to each sample collection campaign. (a) Concentration of Bacteria at 24h counting (yellow) and 48h counting (blue), (b) Concentration of fungal propagules at 48h counting (blue) and 72h counting (orange), (c) Concentration of Terrestrial Actinobacteria at 48h counting (blue) and 72h counting (orange), (d) Concentration of Marine Actinobacteria at 48h counting (blue) and 72h counting (orange).

The average dry warm season bacterial concentration in the present study (i.e., 69 CFU m⁻³) is lower than results reported for Tijuana, Mexico (i.e., 100 CFU m⁻³) (Hurtado et al., 2014), Cartagena, Colombia (i.e., 146 ± 38 CFU m⁻³) (Huertas et al., 2018), Guangzhou, China (i.e.,

260 > 105 CFU m⁻³) (Chen et al., 2012), Qingdao, China (i.e., 83 CFU m⁻³) (M. Li et al., 2011) but 261 higher than the concentrations found in La Vela del Coro, Venezuela (i.e., < 50 CFU m⁻³) (Araujo 262 et al., 2013), and the Gulf of Gdansk, Poland (Kruczalak et al., 2002) (i.e., < 50 CFU m⁻³). The 263 literature results for winter months also report higher concentrations than the present study (i.e., 264 16 ± 37 CFU m⁻³) for the coastal cities of Qingdao, China (i.e., 168 CFU m⁻³) (M. Li et al., 265 2011), the Gulf of Gdansk, Poland (i.e., > 20 CFU m⁻³) (Kruczalak et al., 2002), Tijuana, Mexico 266 < 100 CFU m⁻³) and non-coastal cities such as Gliwice, Poland (i.e., 49 CFU m⁻³) (Bragoszewska 267 & Pastuszka, 2018) and Ankara Turkey (i.e., 57 CFU m⁻³).

268

In contrast, fungal propagules show higher concentration in the dry warm season for S2 (i.e., 269 1,018 CFU m⁻³) and M2 (i.e., 1,180 CFU m⁻³), compared with the concentrations in Qingdao, 270 China (M. Li et al., 2011) and the Gulf of Gdansk (Kruczalak et al., 2002) where the average 271 concentrations was found to be 300 CFU m^{-3} . However, the present results are lower than results 272 retrieved in 2010 in Merida, for (Ponce-Caballero et al., 2013) where the average outdoor concen-273 tration of total fungi was 1,429 CFU m⁻³. Also, another cities like New Damietta, Egypt (i.e., 274 $1,452 \text{ CFU m}^{-3}$ (El-Morsy, 2006) and Porto, Portugal (i.e., > 40,000 \text{ CFU m}^{-3})(Oliveira et al., 275 2009), shows higher results than our study. The dry cold season comparison between our results 276 from S1 (i.e., 374 ± 370 CFU m⁻³) and the other cities are consistent with the dry warm season ones. 278

279

Note that the enhanced concentrations of bacteria and fungal propagules in the dry warm season compared to the dry cold season, is not exclusive to bioparticles. The aerosol particle concentration as measured by an optical particle counter (LasAir 310, PMS) also reported an increase of 96% the in dry warm season, for particles sizes larger than 300 nm (Cordoba Benavides, 2019). The influence of the meteorological variables in bioparticle concentrations is discussed below.

285

Inter-annual comparison of the culturable bioparticle concentration was obtained from M1 (2017) and M2 (2018). As shown in Figure 2, the concentration of bacteria increased by 38.9%from 2017 (62 ± 124 CFU m⁻³) to 2018 (85 ± 45 CFU m⁻³). This increase was more pronounced 288 for fungi (i.e., 85.2%) with concentrations of 175 \pm 167 CFU m⁻³ for 2017 and 1,180 \pm 1381 CFU 289 m^{-3} for 2018. Similarly, marine and terrestrial actinobacteria showed differences of 93.8% and 290 73.5% between 2017 and 2018, respectively. Consistently, the total particle concentration (as mea-201 sured by a condensation particle counter, CPC 3010, TSI) and PM2.5 (as measured by a PM2.5 292 monitor FH 62 C14 Thermo Scientific) showed increases in particle number concentration and mass 293 concentration of 23.4% and 32.1%, respectively (Ramirez Romero, 2019). 294

Although Sisal and Merida are located rather close (i.e., 48 km away), the distribution of 296 bioparticles may not be comparable at these two sites as shown by the observed differences be-297 tween S2 and M2 for the different microorganisms (i.e., 13.7% - 90.7%), with Merida showing the 298 highest concentrations. Merida is believed to be mostly influenced by terrestrial microorganisms, 299 whereas Sisal is likely influenced by both marine and terrestrial microbiota (Ladino et al., 2019). 300 These results are consistent with the comparative results of Bovallius et al. (1978) for bacterial 301 counts who found a difference of 16.8% between a city street location and a coastal zone in Sweden. 302 Additionally, di Giorgio et al. (1996) also found differences for bacteria (i.e., 96.4%) and fungi (i.e., 303 50%) concentrations as measured in Marseilles and Porquerolles Island. Also, Oliveira et al. (2009) 304 found some differences for fungal spores between Porto (a coastal city) and Amares (an inland city 305 with marine influence) (i.e., 41.8% - 45.5%). 306

307

Our results indicate that fungal propagules are the predominant airborne microorganism (in CFU m⁻³) present in the Yucatan Peninsula (Figure 2), consistent with Kruczalak et al. (2002) who found that fungal concentration was higher than bacterial concentration in the Gulf of Gdansk (a marine coastal region). In contrast, results by M. Li et al. (2011) and Negrin et al. (2007) do not show fungi concentration higher than bacteria concentration in all seasons.

314 3.1.1 Bioparticle concentration vs. meteorology

The average temperature, RH, solar radiation, wind speed, and predominant wind direction for each sampling period are reported in Table 1, the correlation results are shown in Figure 3 and detailed in Table S2.

318

During the 2018 dry warm season campaigns (i.e., S2 and M2), temperatures exceeded 26.1 °C \pm 1.0 °C and RH was above 73.5% \pm 13.5%, with the coastal site (S2) cooler by 2°C. However, opposite results were found for solar radiation (44.2 W m⁻² higher), RH (12.9% higher) and wind speed (1.0 km h⁻¹ faster). The wind direction was rather similar for both places with prevalent northerly winds.

324

As expected, temperature, RH, and solar radiation were higher in the dry warm season (S2) than the dry cold season (S1). However, a significant difference of 5.6 km h⁻¹ was observed between S1 and S2, with higher wind speeds in the dry cold season, likely associated with the passages of cold fronts. The predominant wind direction for S2 were NNW, N, and NNO from the GoM, while

295

330



Figure 3: Correlation coefficients between microorganisms concentration and meteorological variables. AC in the y-axis refers to Actinobacteria. * Statistically significant values (p < 0.05).

The largest positive correlation (p < 0.05) between meteorological variables and culturable mi-331 croorganisms concentration was observed for RH, with r values up to 0.73 as shown in Figure 332 3. The highest correlation was found between RH and the concentration of terrestrial actinobac-333 teria. Although similar trends have been found in previous studies (e.g., Zhong et al. (2016); 334 Bragoszewska and Pastuszka (2018)), there are some contradictory results in the literature. For 335 example, Zhong et al. (2016) indicate that the microbial activity is inhibited if RH is too low because 336 the metabolism and physiological activities gets depressed. Along the same line, Bragoszewska and 337 Pastuszka (2018) found positive correlations between RH and bacteria concentration with r values 338 ranging between 0.47 and 0.82. In contrast, M. Li et al. (2011) found negative correlations for 339 terrestrial and marine bacteria with RH. Additionally, Oliveira et al. (2007) and Oliveira et al. 340 (2009) also found negative correlations between fungal spores and RH. Finally, El-Morsy (2006) 341 and Huertas et al. (2018) did not found statistically significant relationships between RH and mi-342 croorganisms concentration. 343

344

Different correlations were found between each of the other meteorological variables and the microorganism studied. Temperature is positively correlated with bacterial concentration (i.e., r=0.58(p<0.01)); however, it showed a negative correlation with actinobacteria and fungal propagules. Again, the literature shows contradictory results regarding the relationship between temperature and microorganisms concentration. Huertas et al. (2018) found no correlation between fungi and ³⁵⁰ bacteria with temperature, while Oliveira et al. (2009) found positive and negative correlations
³⁵¹ depending on the season and type of microorganism studied. Finally, Oliveira et al. (2007) and
³⁵² Zhong et al. (2016) found positive correlations for fungal spores and combined microorganisms
³⁵³ with temperature, respectively.

354

Bacteria and terrestrial actinobacteria concentrations showed statistically significant positive 355 correlation with wind speed, with r values of 0.7 and 0.33 (p < 0.01), respectively. Higher wind 356 speeds can cause bacteria to be re-suspended in the atmosphere, suggesting that the dispersal of 357 terrestrial bacteria is enhanced during strong winds (Uetake et al., 2019). While bacteria were 358 found to be positively correlated with solar radiation (i.e., 0.47 (p < 0.01)), terrestrial actinobac-359 teria showed a negative correlation (i.e., -0.51 (p < 0.01)). According to Huertas et al. (2018) the 360 positive correlation of solar radiation and bacteria could be explained because Gram-Positive bac-361 teria, predominant in our study, have a peptidoglycan wall that makes them more resistant to solar 362 radiation and desiccation. 363

364

365 3.2 Microorganism heterogeneity

366 3.2.1 Bacteria Gram staining and microscopy identification

The Gram staining analysis indicated that the majority of the bacteria were Gram positive (including filamentous), ranging from 86% to 93%. The present results are consistent with previous studies where Gram Positive bacteria were identified as dominant (Prospero et al., 2005; Griffin et al., 2007; Kellogg et al., 2004; Bragoszewska & Pastuszka, 2018; Huertas et al., 2018). The most common collected culturable bacteria was Cocobacillus (34%-44%) and *Bacillus* (30%-41%) for S2 and M2, respectively. The observations conducted in the Yucatan Peninsula are in agreement with García-Mena et al. (2016) who found that in Mexico City *Bacillus* spp. is the most common bacteria both in the dry cold season and the dry warm season.

375

376 3.2.2 Bacteria and actinobacteria sequencing

Although similar genera were observed between the sampling periods, the identified bacteria species were different as shown in Table 2. Only *Staphylococcus epidermidis* and *Rhodococcus corynebacterioides* was found in S1 and M1. Ladino et al. (2019) showed that the winter 2017 campaign at the coastal site (S1) was affected by the passage of two cold fronts, and therefore, this could explain the presence of *Vibrio* species. In contrast, the S2, M1, and M2 campaigns were likely influenced by air masses arriving from Africa (Cordoba Benavides, 2019; Ramirez Romero, 2019). Therefore, it is not surprising that different bacteria were detected between S1 and the other campaigns. It
is interesting to note the similarity in the identified genera between M1 and M2, both during the
mid-dry warm season, when the probability of African dust arrival is highest for the entire the
Caribbean basin (Prospero & Mayol-Bracero, 2013; Adams et al., 2012). Microbacterium foliarum,
Bacillus cohnii and Pseudomonas psychrotoleran were found in both consecutive years (i.e., M1,
M2). Also, Bacillus infantis and Paenibacillus dendritiformis were found in 2018 at the two different sampling sites (i.e., S2 and M2).

390

Souza et al. (2019) and Tanaka et al. (2019) found that the predominant identified bacteria phylum were Proteobacteria, Actinobacteria and Firmicutes for all the campaigns. Griffin (2007) found that when African dust was visibly present in the northern Caribbean air, the predominant genera detected were *Microbacterium*, *Sphingomonas*, *Bacillus*, and *Streptomyces*. As shown in Table 2, during M1 and M2 the microorganisms of *Microbacterium* and *Bacillus* genera are present in the samples.

397

Table 2: Bacterial species identification. S1, S2, M1, M2 refers to the specific sample collection campaign (Merida 1, Merida 2, Sisal 1 and Sisal 2, respectively).

Phylum	Campaign								
1 ny tuni	S1	S2	M1	M2					
Actinobacteria	Kocuria palustris Micrococcus lentus Micrococcus yunnanensis Rhodococcus corynebacteroides Streptomyces galbus	Streptomyces albogriseolus . Streptomyces champavatii Streptomyces humidus Streptomyces seudogriseoulus Streptomyces violaceus	Microbacterium arborescens Microbacterium esteraromaticum Microbacterium palúdicola Rhodococcus corynebacterioides Microbacterium sp. Steptomyces macrosporeus	Kocuria polaris Microbacterium foliorum Microbacterium oleivorans Psudoclavibacter faecalis Streptomyces sp. Streptomyces pilosus Streptomyces rubrogriseus					
Firmicutes	Staphylococcus kloosii Staphylococcus lugdunensis Staphylococcus nepalensis Staphylococcus epidermidis Staphylococcus entus Staphylococcus equorum Bacillus aryabhattai Bacillus gibsonii Bacillus gibsonii Bacillus nearini Bacillus nearini Bacillus subidis Planomicrobium koreense Solibacillus isronensis	Bacillus drentensis Bacillus infantis Bacillus pumilus Enterococcus casseliflavus Eziguobacterium indicum Lysinibacillus manganicus Paenibacillus dendritiformis Terribacillus goriensis	Exiguobacterium aurantiacum Bacillus nealsonii Bacillus firmus Terribacillus saccharophilus Staphylococcus epidermidis Bacillus cohnii	Bacillus cohnii Bacillus licheniformis Exiguobacterium aestuarii Paenibacillus dendritiformis Bacillus infantis Bacillus infantis Exiguobacterium aestuarii Paenibacillus amylolyticus Paenibacillus dendritiformis Bacillus sp.					
Proteobacteria	Proteus mirabilis Pseudomonas stutzeri Pseudomonas reactants Vibrio alginolyticus Vibrio natriegens Vibrio neocaledonicus Vibrio parahaemolyticus Zobellella spp.	Delftia tsuruhatensis Pseudomonas alcaligenes	Pseudomonas psychrotolerans	Stenotrophomonas maltophilia Atlantibacter hermanii Enterobacter cloacae Enterobacter soli Klebsiella sp. Pantoea sglomerans Pantoea septica Pantoea stewartii Pantoea vagans Pseudomonas aeruginosa Pseudomonas psychrotolerans					
Bacteroidetes	Sphingomonas mucosissima	Daejeonia ginsenosidivorans		Sphingobacterium sp. Chryseobacterium formosense					
Alphaproteobacteria		Roseomonas aerophila							

Bacteria from grass, leaf litter and plants were found in all four sampling periods. Interestingly, bacteria such as *Exiguobacterium indicum*, *Terribacillus goriensis*, *Exiguobacterium aestu-*

14

arii, Terribacillus saccharophilus and Microbacterium palúdicola that are originally from Asia, and
Microbacterium esteraromaticum originally identified from australian golf courses, were detected
in the Yucatan Peninsula. Bacteria commonly present in rice seeds and rice paddies (*Pseudomonas psychrotolerans, Delftia tsuruhatensis*) can originate in Veracruz (700 km away from the sampling
sites). Finally, bacteria such as Enterobacter cloacae, Pseudomonas aeruginosa, Stenotrophomonas
maltophilia and Sphingobacterium sp. could represent a risk factor for humans.

406

407 3.2.3 Fungal propagules identification

Cladosporium and Penicillium were the most common genera found in Sisal for the dry cold and dry warm seasons (i.e., S1, S2), while Aspergillus, Alternaria and Cladosporium were prevalent in Merida for both studied years (i.e., M1, and M2). The results are shown in Figure 4 and detailed in Table S3. A previous study in the Yucatan Peninsula shows that Cladosporium, Penicillium, Aspergillus, Fusarium and Acremonium are the main fungal genera found in Merida for dry cold, dry warm and rainy seasons (Ponce-Caballero et al., 2013).

414

Studies around the world with different meteorological conditions indicate that the most fre-415 quent genus found in the fungal propagules samples was *Cladosporium* (El-Morsy, 2006; Ho et al., 416 2005; Oliveira et al., 2009; Negrin et al., 2007; Pyrri & Kapsanaki-Gotsi, 2012; Soleimani et al., 417 2013). The reason that these genus are found around the world is because they are cosmopolitan 418 organisms with spores found in water, soil and air (Ogórek et al., 2012), that requires cold and 419 damp weather conditions for its growth. Our study found that the *Cladosporium* spores are preva-420 lent (80% of the total fungal propagules) in the dry cold season (i.e., S1), with ideal conditions for 421 spore release enhanced by the passage of cold fronts in the winter. 422

423

Several studies conducted in tropical latitudes influenced by anthropogenic activities found that 424 Aspergillus is the most common fungal genus (Huertas et al., 2018; Araujo et al., 2013; Balyan 425 et al., 2019; Gonçalves et al., 2010), consistent with our findings for Merida (i.e., Figure 4) and 426 previous findings by Ponce-Caballero et al. (2013). During the dry warm season when there is high 427 probability of the arrival of African dust (i.e., S2, M1, M2), our results show higher abundance of 428 Aspergillus, compared with the dry cold season (i.e., S1). Note that Aspergillus was also reported 429 present in dust samples collected by Griffin et al. (2007) between March and October 2002 in 430 Erdemly, Turkey. 431

432

433 The majority of the fungal genus found in the present study (i.e., *Cladosporium*, *Alternaria*,

Penicillium and Aspergillus) were commonly found in patients with chronic rhinosinusitis (Shin et al., 2007). Aspergillus is also associated with allergic diseases like aspergillosis, asthma and cystic
fibrosis (Goldman & Huffnagle, 2009). Ogórek et al. (2012) report also that Cladosporium can cause allergic reactions in humans, sometimes even leading to asthma.



Figure 4: Fungal propagules phenotypes concentration fraction expressed in percentage [%]. M1, M2, S1, S2 refers to each sample collection campaign (Merida 1, Merida 2, Sisal 1 and Sisal 2, respectively).

439 4 Conclusions

438

This is one of the few studies that identifies airborne microorganisms (fungal propagules, bacteria, terrestrial and marine actinobacteria) in two tropical cities in the Yucatan Peninsula: Sisal, a village on the coast, and Merida, the State capital located 48 km away. Samples were taken over a period of two years and covered both warm and cold seasons.

The microbiota concentration in the Yucatan Peninsula presents clear seasonal variations, with higher values found in the dry warm season than in the dry cold season. These differences in the seasonal trends in concentration are partially explained by differences in meteorological variables (i.e., temperature, RH, wind speed and solar radiation).

Bacteria are the most sensitive microorganism to changes in meteorological variables, as seen in the correlation coefficients shown in Figure 3. Differences in bacterial concentration between 2017 and 2018 are an indicator of the inter-annual variability of the meteorological conditions. The two years analyzed in this study should be considered as a first step towards the development of 452 systematic, long-term sampling to better understand the link between the inter-annual variability
453 of meteorological variables and microbiota concentration .

454

The results from Merida, a city with fairly high population density and low vegetation cover, indicate higher concentration of all the microorganisms studied compared with Sisal, a coastal town, closely surrounded by vegetation cover and with higher marine influence. The difference of microbial concentrations can be partially explained by the larger anthropogenic influence in Merida, such as waste-water plants, human activities, and changes in wind speed/direction and turbulence due to urban canyons. Furthermore, the direct influence of human activities into bioaerosol concentration and composition should be extended to a larger number of sites to reduce the gaps in knowledge.

463

The main microorganisms present in the Yucatan Peninsula are fungal propagules, independent of season (dry cold vs. dry warm season), with predominantly allergenic genus. The scope of the present study did not cover the identification of the specie of the fungal propagules, but we recognize the importance of expanding it in the future to determine fungal species in different sites of the Peninsula.

469

The bacteria identified in the Yucatan Peninsula highlight the resilience of airborne microorganisms under extreme conditions (i.e., high temperatures and high solar radiation), surviving even long-range transport. Additionally, some of the identified bacterial species that constitute a threat to human health, have sources associated with human activities that need to be mitigated as a matter of public health.

475

476 Funding Information

This study was financially supported by the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia (Conacyt)
and by the Direccion General de Asuntos del Personal Academico (DGAPA) through grants FC2164 and PAPIIT IA108417, respectively.

Acknowledgments

The authors thank Elizabeth Garcia, Gabriel Garcia, Manuel Andino, Agustin Garcia, Irma Gavilan, Rafaela Gutierrez, Luis Landeros, Bernardo Figueroa, Rosario Pool Chi, Javier Juarez, Aline
Cruz and Luis Contreras for their invaluable help and support.

484 References

- Adams, A. M., Prospero, J. M., & Zhang, C. (2012, 10). CALIPSO-Derived three-dimensional
- structure of aerosol over the atlantic basin and adjacent continents. Journal of Climate,
 25(19), 6862–6879. doi: 10.1175/JCLI-D-11-00672.1
- Almeida, E., Caeiro, E., Todo-Bom, A., Ferro, R., Dionísio, A., Duarte, A., & Gazarini, L. (2018).
- The influence of meteorological parameters on Alternaria and Cladosporium fungal spore concentrations in Beja (Southern Portugal): preliminary results. *Aerobiologia*, 34(2), 219–
- 491 226. doi: 10.1007/s10453-018-9508-8
- Araujo, J., Rojas, Y., & Yegres, F. (2013). Evaluación aeromicrobiológica en la costa del puerto
 de La Vela de Coro, patrimonio cultural de la humanidad. *Multiciencias*, 13(4), 355–362.
 doi: 10.1108/JEIM-10-2015-0099
- Balyan, P., Ghosh, C., Das, S., & Banerjee, B. (2019). Spatio-temporal characterisation of
 bioaerosols at diverse outdoor land-use sites in an urban environment. Aerobiologia, 2.
 doi: 10.1007/s10453-019-09582-2
- Balyan, P., Shulka, D., Ghosh, C., & B.D., B. (2017). Spatial Variation of Biogenic Aerosols
 at Different Land Use Configurations in Urban Delhi. International Journal of Applied
 Environmental Sciences, 12(5), 731–744.
- Bovallius, A. K. E., Bucht, B., Roffey, R., & Anas, P. E. R. (1978). Three-Year Investigation of the
 Natural Airborne Bacterial Flora at Four Localities in Sweden. Applied and Environmental
 Microbiology, 35(5), 847–852.
- Bragoszewska, E., & Pastuszka, J. S. (2018). Influence of meteorological factors on the level
 and characteristics of culturable bacteria in the air in Gliwice , Upper Silesia (Poland).
 Aerobiologia, 34, 241–255. doi: 10.1007/s10453-018-9510-1
- Burrows, S. M., Butler, T., Jöckel, P., Tost, H., Kerkweg, A., Pöschl, U., & Lawrence, M. G. (2009).
 Atmospheric Chemistry and Physics Bacteria in the global atmosphere-Part 2: Modeling of
 emissions and transport between different ecosystems. Atmospheric Chemistry and Physics,
 9(2002), 9281–9297.
- ⁵¹¹ Chen, X., Ran, P., Ho, K., Lu, W., Li, B., Gu, Z., ... Wang, J. (2012). Concentrations and
 ⁵¹² size distributions of airborne microorganisms in Guangzhou during summer. Aerosol and Air
 ⁵¹³ Quality Research, 12(6), 1336–1344. doi: 10.4209/aaqr.2012.03.0066
- 514 Cordoba Benavides, M. F. (2019). Caracterización del Aerosol Atmosférico en la Península de
- Yucatán y su potencial influencia en los patrones de precipitación regional, MSc thesis, Universidad Nacional Autónoma de México. México City, México.
- Deguillaume, L., Leriche, M., Amato, P., Ariya, P. A., Delort, A. M., Pöschl, U., ... Morris, C. E.
- ⁵¹⁸ (2008). Microbiology and atmospheric processes: Chemical interactions of primary biological

519

aerosols. Biogeosciences, 5(4), 1073-1084. doi: 10.5194/bg-5-1073-2008

- DeLeon-Rodriguez, N., Lathem, T. L., Rodriguez-R, L. M., Barazesh, J. M., Anderson, B. E.,
 Beyersdorf, A. J., ... Konstantinidis, K. T. (2013). Microbiome of the upper troposphere:
 Species composition and prevalence, effects of tropical storms, and atmospheric implications.
 Proceedings of the National Academy of Sciences, 110(7), 2575–2580. doi: 10.1073/pnas
 .1212089110
- Demott, P. J., Hill, T. C. J., Mccluskey, C. S., Prather, K. A., Collins, D. B., Sullivan, R. C., ...
 Wentzell, J. J. B. (2016). Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. *PNAS*, 113(21), 5797–5803. doi: 10.1073/pnas.1514034112
- Després, V. R., Alex Huffman, J., Burrows, S. M., Hoose, C., Safatov, A. S., Buryak, G., ...
 Jaenicke, R. (2012). Primary biological aerosol particles in the atmosphere: A review. *Tellus*,
 Series B: Chemical and Physical Meteorology, 64(1). doi: 10.3402/tellusb.v64i0.15598
- Díaz-Esteban, Y., & Raga, G. B. (2018, 1). Weather regimes associated with summer rainfall
 variability over southern Mexico. International Journal of Climatology, 38(1), 169–186. doi:
 10.1002/joc.5168
- Diehl, K., Matthias-Maser, S., Jaenicke, R., & Mitra, S. (2002, 2). The ice nucleating ability of
 pollen:: Part II. Laboratory studies in immersion and contact freezing modes. Atmospheric *Research*, 61(2), 125–133. doi: 10.1016/S0169-8095(01)00132-6
- Diehl, K., Quick, C., Matthias-Maser, S., Mitra, S., & Jaenicke, R. (2001, 7). The ice nucleating
 ability of pollen: Part I: Laboratory studies in deposition and condensation freezing modes.
 Atmospheric Research, 58(2), 75–87. doi: 10.1016/S0169-8095(01)00091-6
- di Giorgio, C., Krempff, A., Guiraud, H., Binder, P., Tiret, C., & Dumenil, G. (1996, 1). Atmospheric pollution by airborne microorganisms in the city of Marseilles. Atmospheric Environment, 30(1), 155–160. doi: 10.1016/1352-2310(95)00143-M

Douwes, J., Thorne, P., Pearce, N., & Heederik, D. (2003). Bioaerosol health effects and exposure
assessment: Progress and prospects. Annals of Occupational Hygiene, 47(3), 187–200. doi:
10.1093/annhyg/meg032

- El-Morsy, E. S. M. (2006). Preliminary survey of indoor and outdoor airborne microfungi at coastal buildings in Egypt. *Aerobiologia*, 22, 197–210. doi: 10.1007/s10453-006-9032-0
- Fahlgren, C., Hagström, [U+FFFD], Nilsson, D., & Zweifel, U. L. (2010). Annual variations in the
 diversity, viability, and origin of airborne bacteria. Applied and Environmental Microbiology,
 76(9), 3015–3025. doi: 10.1128/AEM.02092-09
- Fang, Z., Ouyang, Z., Zheng, H., Wang, X., & Hu, L. (2007). Culturable airborne bacteria in
 outdoor environments in Beijing, China. *Microbial Ecology*, 54(3), 487–496. doi: 10.1007/
 s00248-007-9216-3

- Figueroa, B., Salles, P., & Ruiz-Angulo, A. (2017). Caracterización del viento en Sisal. In
 Aracterización multidisciplinaria de la zona costera de sisal, yucatán (pp. 15–29). Retrieved
 from https://www.researchgate.net/publication/324210460
- Gao, M., Yan, X., Qiu, T., Han, M., & Wang, X. (2016). Variation of correlations between factors
 and culturable airborne bacteria and fungi. *Atmospheric Environment*, 128, 10–19. doi:
 10.1016/j.atmosenv.2015.12.008
- García-Mena, J., Murugesan, S., Pérez-Muñoz, A. A., García-Espitia, M., Maya, O., JacintoMontiel, M., ... Núñez-Cardona, M. T. (2016). Airborne Bacterial Diversity from the
 Low Atmosphere of Greater Mexico City. *Microbial Ecology*, 72(1), 70–84. doi: 10.1007/
 s00248-016-0747-3
- Goldman, D. L., & Huffnagle, G. B. (2009). Potential contribution of fungal infection and col onization to the development of allergy. *Medical Mycology*, 47(5), 445–456. doi: 10.1080/
 13693780802641904
- Gonçalves, F. L. T., Bauer, H., Cardoso, M. R. A., Pukinskas, S., Matos, D., Melhem, M., &
 Puxbaum, H. (2010). Indoor and outdoor atmospheric fungal spores in the São Paulo
 metropolitan area (Brazil): Species and numeric concentrations. International Journal of
 Biometeorology, 54(4), 347–355. doi: 10.1007/s00484-009-0284-6
- Griffin, D. W. (2007). Atmospheric movement of microorganisms in clouds of desert dust and
 implications for human health. *Clinical Microbiology Reviews*, 20(3), 459–477. doi: 10.1128/
 CMR.00039-06
- Griffin, D. W., Kubilay, N., Koçak, M., Gray, M. A., Borden, T. C., & Shinn, E. A. (2007). Airborne
 desert dust and aeromicrobiology over the Turkish Mediterranean coastline. Atmospheric *Environment*, 41(19), 4050–4062. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.01.023
- Grinn-Gofroń, A., & Bosiacka, B. (2015). Effects of meteorological factors on the composition of selected fungal spores in the air. *Aerobiologia*, 31(1), 63–72. doi: 10.1007/s10453-014-9347-1
- Hirst, J. (1995). Bioaerosols: Introduction, Retrospect and Prospect. In C. S. Cox & C. M. Wathes
 (Eds.), *Bioaerosols handbook* (p. 10). Lewis Publishers.
- Ho, H.-m., Rao, C. Y., Hsu, H.-h., Chiu, Y.-h., Liu, C.-m., & Chao, H. J. (2005). Characteristics
 and determinants of ambient fungal spores in Hualien, Taiwan. Atmospheric Environment,
 39, 5839–5850. doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.06.034
- Hoose, C., Kristjánsson, J. E., & Burrows, S. M. (2010). How important is biological ice nucleation
 in clouds on a global scale? *Environmental Research Letters*, 5(2). doi: 10.1088/1748-9326/
 5/2/024009
- Huertas, M. E., Acevedo-Barrios, R. L., Rodríguez, M., Gaviria, J., Arana, R., & Arciniegas,
 C. (2018). Identification and Quantification of Bioaerosols in a Tropical Coastal Region:

- Cartagena de Indias, Colombia. Aerosol Science and Engineering. doi: 10.1007/s41810-018
 -0037-1
- Huffman, J. A., Prenni, A. J., Demott, P. J., Pöhlker, C., Mason, R. H., Robinson, N. H., ...
 Pöschl, U. (2013). High concentrations of biological aerosol particles and ice nuclei during
 and after rain. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(13), 6151–6164. doi: 10.5194/
 acp-13-6151-2013
- Hurtado, L., Rodríguez, G., López, J., Castillo, J. E., Molina, L., Zavala, M., & Quintana, P. J.
 (2014). Characterization of atmospheric bioaerosols at 9 sites in Tijuana, Mexico. Atmo-*spheric Environment*, 96, 430–436. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.07.018
- 598 INEGI. (2015). Principales resultados de la encuesta Intercensal 2015, Yucatán (Tech. Rep.). Re-
- trieved from http://internet.contenidos.inegi.org.mx/contenidos/productos/prod ______serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/nueva_estruc/702825078966.pdf
- INEGI. (2017). Anuario estadístico y geográfico de Yucatán 2017 (Tech. Rep.). Retrieved from
 www.inegi.org.mx
- INEGI. (2019). Información por entidad: Yucatán. Retrieved from http://cuentame.inegi.org
 .mx/monografias/informacion/yuc/territorio/clima.aspx?tema=me&e=31
- Kanji, Z. A., Ladino, L. A., Wex, H., Boose, Y., Burkert-KoHn, M., Cziczo, D. J., & Krämer, M.
 (2017). Overview of Ice Nucleating Particles. AMS Meteorological Monographs, 1–33. doi:
 10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0006.1
- Kellogg, C. A., Griffin, D. W., Garrison, V. H., Peak, K. K., Royall, N., Smith, R. R., & Shinn,
 E. A. (2004). Characterization of aerosolized bacteria and fungi from desert dust events in
 Mali, West Africa. Aerobiologia, 20, 99–110.
- Kim, K. H., Kabir, E., & Jahan, S. A. (2018). Airborne bioaerosols and their impact on human
 health. Journal of Environmental Sciences (China), 67, 23–35. doi: 10.1016/j.jes.2017.08
 .027
- Knopf, D. A., Alpert, P. A., Wang, B., & Aller, J. Y. (2011). Stimulation of ice nucleation by
 marine diatoms. *Nature Geoscience*, 4(2), 88–90. doi: 10.1038/ngeo1037
- 616 Kruczalak, K., Olańczuk-Neyman, K., & Marks, R. (2002). Airborne Microorganisms Fluctuations
- over the Gulf of Gdańsk Coastal Zone (Southern Baltic). Polish Journal of Environmental Studies, 11(5), 531–536.
- Ladino, L. A., Raga, G. B., Alvarez-Ospina, H., Andino-Enríquez, M. A., Rosas, I., Martínez,
 L., ... Irish, V. E. (2019). Ice-nucleating particles in a coastal tropical site. Atmospheric *Chemistry and Physics*, 19(9), 6147–6165. doi: 10.5194/acp-19-6147-2019
- Ladino, L. A., Yakobi-hancock, J. D., Kilthau, W. P., Mason, R. H., Si, M., Li, J., ... Abbatt,
- J. P. D. (2016). Addressing the ice nucleating abilities of marine aerosol : A combination

624 625 of deposition mode laboratory and fi eld measurements. Atmospheric Environment journal, 132, 1–10. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.02.028

- Li, M., Qi, J., Zhang, H., Huang, S., Li, L., & Gao, D. (2011). Concentration and size distribution
 of bioaerosols in an outdoor environment in the Qingdao coastal region. Science of the Total
 Environment, 409(19), 3812–3819. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.06.001
- Li, Y., Lu, R., Li, W., Xie, Z., & Song, Y. (2017). Concentrations and size distributions of viable
 bioaerosols under various weather conditions in a typical semi-arid city of Northwest China.
 Journal of Aerosol Science, 106 (January 2017), 83–92. doi: 10.1016/j.jaerosci.2017.01.007
- Löndahl, J. (2014). Physical and Biological Properties of Bioaerosol. In P. Jonsson, G. Olofsson,
- & T. Tjärnhage (Eds.), *Bioaerosol detection technologies* (chap. 3). Springer. doi: 10.1007/
 978-1-4419-5582-1
- Macher, J. M. (1989). Positive-Hole Corrections for Multiple-Jet Impactors for Collecting Viable
 Microorganisms. American Industrial Hygiene Association Journal, 50(11), 561–8.

Maldonado, L. A., Stach, J. E., Pathom-Aree, W., Ward, A. C., Bull, A. T., & Goodfellow, M.

- (2005). Diversity of cultivable actinobacteria in geographically widespread marine sediments.
- Antonie van Leeuwenhoek, International Journal of General and Molecular Microbiology. doi:

б40 10.1007/s10482-004-6525-0

- Mayol, E., Arrieta, J. M., Jiménez, M. A., Martínez-Asensio, A., Garcias-Bonet, N., Dachs, J., ...
 Duarte, C. M. (2017). Long-range transport of airborne microbes over the global tropical and
 subtropical ocean. *Nature Communications*, 8(1), 1–8. doi: 10.1038/s41467-017-00110-9
- Negrin, M. M., Del Panno, M. T., & Ronco, A. E. (2007). Study of bioaerosols and site influence
- in the La Plata area (Argentina) using conventional and DNA (fingerprint) based methods.
 Aerobiologia, 23(4), 249–258. doi: 10.1007/s10453-007-9069-8
- Nunes, C., Câmara, I., Ferreira, M. B., Almeida, M. M. D., Gaspar, [U+FFFD], Loureiro, C., ...
 Brandão, R. (2008). Fungos na atmosfera de Portugal. Society, 16(4), 377–394.
- Ogórek, R., Pląskowska, E., & Kalinowska, K. (2012). Characteristics and taxonomy of Cladosporium fungi. *Mikologia Lekarska*, 19(3), 80–85.
- Oliveira, M., Abreu, I., & Ribeiro, H. (2007). Esporos fúngicos na atmosfera da cidade do Porto
 e suas implicações alergológicas. Revista Portuguesa de Imunialergologia, 15(1), 61–85.
- Oliveira, M., Ribeiro, H., Delgado, J. L., & Abreu, I. (2009). The effects of meteorological factors on
- airborne fungal spore concentration in two areas differing in urbanisation level. International
 Journal of Biometeorology, 53(1), 61–73. doi: 10.1007/s00484-008-0191-2
- Pastuszka, J. S., Kyaw Tha Paw, U., Lis, D. O., Wlazło, A., & Ulfig, K. (2000, 1). Bacterial and
 fungal aerosol in indoor environment in Upper Silesia, Poland. Atmospheric Environment,
 34(22), 3833–3842. doi: 10.1016/S1352-2310(99)00527-0

- Ponce-Caballero, C., Cerón-Palma, I. M., López-Pacheco, M., Gamboa-Marrufo, M., & Quintal Franco, C. (2010). Indoor-outdoor fungal-aerosols ratios of domestic homes in Merida ,
 Mexico. Ingeniería, 14(3), 169–175.
- Ponce-Caballero, C., Gamboa-Marrufo, M., López-Pacheco, M., Cerón-Palma, I., Quintal-Franco,
 C., Giácoman-Vallejos, G., & Loría-Arcila, J. H. (2013). Seasonal variation of airborne fungal
 propagules indoor and outdoor of domestic environments in Mérida, Mexico. Atmosfera,

65 26(3), 369–377. doi: 10.1016/S0187-6236(13)71083-X

- Pöschl, U. (2005). Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health
 effects. Angewandte Chemie International Edition, 44(46), 7520–7540. doi: 10.1002/
 anie.200501122
- Prospero, J. M., Blades, E., Mathison, G., & Naidu, R. (2005). Interhemispheric transport of
 viable fungi and bacteria from Africa to the Caribbean with soil dust. Aerobiologia, 21(1),
 1–19. doi: 10.1007/s10453-004-5872-7
- Prospero, J. M., & Mayol-Bracero, O. L. (2013, 9). Understanding the transport and impact
 of African dust on the Caribbean Basin. Bulletin of the American Meteorological Society,
 94(9), 1329–1337. doi: 10.1175/BAMS-D-12-00142.1
- Pyrri, I., & Kapsanaki-Gotsi, E. (2012, 6). Diversity and annual fluctuations of culturable airborne
 fungi in Athens, Greece: A 4-year study. Aerobiologia, 28(2), 249–262. doi: 10.1007/
 s10453-011-9233-z
- Raisi, L., Lazaridis, M., & Katsivela, E. (2010). Relationship between airborne microbial and
 particulate matter concentrations in the ambient air at a mediterranean site. *Global NEST Journal*, 12(1), 84–91. doi: 10.30955/gnj.000694
- Ramirez Romero, M. C. (2019). Influencia del polvo mineral y la quema de biomasa en la forma ción en la formación de nubes mixtas en la Península de Yucatán, MSc thesis, Universidad
- Nacional Autónoma de México. México City, México.
- RUOA. (2018). Observatorio Atmosférico Mérida (MEDA). Ficha técnica.
- 685 RUOA. (2019). Estación Meteorológica Sisal (SISL). Ficha técnica.
- Santoyo Palacios, A. B. (2017). Esbozo Monográfico de Sisal, Yucatán (Tech. Rep.).
- 687 SEDESOL. (2013). Secretaria de desarrollo social: Cédulas de Información Municipal
- (SCIM). Retrieved from http://www.microrregiones.gob.mx/zap/datGenerales.aspx
 ?entra=pdzp&ent=31&mun=038
- Sesartic, A., Lohmann, U., & Storelvmo, T. (2012). Bacteria in the ECHAM5-HAM global
 climate model. Atmospheric Chemistry and Physics, 12(18), 8645–8661. doi: 10.5194/
 acp-12-8645-2012
- Sesartic, A., Lohmann, U., & Storelvmo, T. (2013). Modelling the impact of fungal spore ice nuclei

- on clouds and precipitation. Environmental Research Letters, 8(1). doi: 10.1088/1748-9326/
 8/1/014029
- Shin, S.-H., Ye, M.-K., & Lee, Y.-H. (2007, 10). Fungus Culture of the Nasal Secretion of
 Chronic Rhinosinusitis Patients: Seasonal Variations in Daegu, Korea. American Journal of
 Rhinology, 21(5), 556–559. doi: 10.2500/ajr.2007.21.3065
- 699 SKC Inc. (2019). BioStage (R) Impactor Operating Instructions.
- Soleimani, Z., Goudarzi, G., Naddafi, K., Sadeghinejad, B., Latifi, S. M., Parhizgari, N., ...
 Shahsavani, A. (2013, 6). Determination of culturable indoor airborne fungi during normal
 and dust event days in Ahvaz, Iran. Aerobiologia, 29(2), 279–290. doi: 10.1007/s10453-012
 -9279-6
- Souza, F. F., Rissi, D. V., Pedrosa, F. O., Souza, E. M., Baura, V. A., Monteiro, R. A., ... Huergo,
 L. F. (2019, 10). Uncovering prokaryotic biodiversity within aerosols of the pristine Amazon
 forest. Science of the Total Environment, 688, 83–86. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.218
- Tanaka, D., Sato, K., Goto, M., Fujiyoshi, S., Maruyama, F., Takato, S., ... Nakamura, S. (2019,
- 2). Airborne Microbial Communities at High-Altitude and Suburban Sites in Toyama, Japan
 Suggest a New Perspective for Bioprospecting. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 7. doi: 10.3389/fbioe.2019.00012
- Uetake, J., Tobo, Y., Uji, Y., J Hill, T. C., DeMott, P. J., & Misumi, R. (2019). Seasonal changes
 of airborne bacterial communities over Tokyo and 1 influence of local meteorology. *Frontiers in Microbiology*, 10. Retrieved from http://dx.doi.org/10.1101/542001
- Urbano, R., Palenik, B., Gaston, C. J., & Prather, K. A. (2011). Detection and phylogenetic
 analysis of coastal bioaerosols using culture dependent and independent techniques. *Biogeo-sciences*, 8(2), 301–309. doi: 10.5194/bg-8-301-2011
- Walser, S. M., Gerstner, D. G., Brenner, B., Bünger, J., Eikmann, T., Janssen, B., ... Herr,
 C. E. (2015). Evaluation of exposure-response relationships for health effects of microbial
 bioaerosols A systematic review. International Journal of Hygiene and Environmental
 Health, 218(7), 577–589. doi: 10.1016/j.ijheh.2015.07.004
- Wellington, E. M. H., & Williams, S. T. (1978). Preservation of actinomycete inoculum in frozen
 glycerol. *Microbios Letters*.
- Wex, H., Augustin-Bauditz, S., Boose, Y., Budke, C., Curtius, J., Diehl, K., ... Stratmann, F.
 (2015). Intercomparing different devices for the investigation of ice nucleating particles using
 Snomax (R) as test substance. Atmospheric Chemistry and Physics, 15(3), 1463–1485. doi:
 10.5194/acp-15-1463-2015
- Wilson, T. W., Ladino, L. A., Alpert, P. A., Breckels, M. N., Brooks, I. M., Browse, J., ...
 Murray, B. J. (2015). A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles.

- ⁷²⁹ Nature, 525(7568), 234–238. doi: 10.1038/nature14986
- Wolf, M. J., Coe, A., Dove, L. A., Zawadowicz, M. A., Dooley, K., Biller, S. J., ... Cziczo,
 D. J. (2019). Investigating the Heterogeneous Ice Nucleation of Sea Spray Aerosols Using
 Prochlorococcus as a Model Source of Marine Organic Matter. *Environmental Science and Technology*, 53(3), 1139–1149. doi: 10.1021/acs.est.8b05150
- 734 Yankofsky, S. A., Levin, Z., Bertold, T., & Sandlerman, N. (2002). Some Basic Characteristics of
- Bacterial Freezing Nuclei (Vol. 20) (No. 9). doi: 10.1175/1520-0450(1981)020<1013:sbcobf>
 2.0.co;2
- Yousefi, V., & Rama, D. (1992, 5). Monitoring of air for microbial and metal contamination at se-
- lected sites in the vicinity of Johannesburg, South Africa. Science of The Total Environment,
 116(1-2), 159–167. doi: 10.1016/0048-9697(92)90371-X
- Zhong, X., Qi, J., Li, H., Dong, L., & Gao, D. (2016). Seasonal distribution of microbial activ-
- ity in bioaerosols in the outdoor environment of the Qingdao coastal region. Atmospheric
- *Environment*, 140, 506–513. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.06.034