



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA**  
**CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA**  
**FÍSICA DE LA ATMÓSFERA**

**PROPIEDADES ÓPTICAS Y CONCENTRACIÓN DE CARBONO NEGRO DE  
PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS EN ZONAS URBANAS Y RURALES DE MÉXICO**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA**

PRESENTA:

**RAFAEL NERY LIÑÁN ABANTO**

TUTORA:

**DRA. TELMA GLORIA CASTRO ROMERO**  
**CCA-UNAM**

COMITÉ TUTOR:

**DR. LUIS GERARDO RUÍZ SUÁREZ**  
**CCA-UNAM**

**DRA. DARA SALCEDO GONZÁLEZ**  
**UMDI-FCIENCIAS-UNAM**

**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. NOVIEMBRE, 2019.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

"Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales".

A la memoria de mis queridos y recordados padres, **Miguel y Lidia**, quienes aun en el cielo siguen guiando mi vida.

Con inmenso amor, a los seres que motivan mi vida, mi esposa **Doris** y mis hijos: **Anthony, Franco y Paolo**.

A mis hermanos, a mi familia y a todos mis amigos que sienten mis logros, como suyos.

# Agradecimientos

A mi esposa e hijos, por soportar mi ausencia física y su apoyo incondicional para conseguir este ansiado logro; sin este sacrificio de mi familia hubiera sido muy difícil culminar esta tesis y graduarme. Muy contento que este esfuerzo haya servido, como luz y guía, para que mi hijo Franco Nery ingrese y estudie en el posgrado de la UNAM.

A mi tutora Dra. Telma Castro Romero, por dirigir acertada y correctamente el desarrollo de la presente tesis; y los integrantes de mi comité tutor: Dra. Dara Salcedo González y Dr. Luis Gerardo Ruíz Suárez por la orientación, comentarios y sugerencias durante mis estudios doctorales y el desarrollo de este trabajo.

A los sinodales quienes estudiaron mi tesis y la aprobaron.

Un agradecimiento especial al Dr. Patrick Arnott y Dra. Guadalupe Paredes Miranda, por sus invaluable enseñanzas sobre aerosoles y calibración del PAX.

A mis colegas del Departamento Académico de Física de la Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann de Tacna-Perú, especialmente a: Carlos Zavaleta Caballero, Juan Ríos Marquezado, Hugo Torres Muro, Orlando López Cornejo, Carlos Polo Bravo; Juan Abanto Sáenz; por su valiosa e inmensurable apoyo dictando de los cursos a mi cargo, facilitando la obtención de la licencia para realizar mis estudios doctorales.

A José Ordoñez Miranda por su constante motivación para realizar el doctorado en México. A Giovanni Carabalí Sandoval, por su desinteresado apoyo y consejos en los momentos más difíciles de mi estancia en México. A Bertha Mar Morales, Nancy Serrano Silva, Omar Ramos Pérez, Oscar Jurado de Larios por todo su apoyo en la elaboración de mapas, elaboración de programas para el tratamiento y procesamiento de datos.

Al grupo de Aerosoles Atmosféricos, en la persona del Dr. Óscar Peralta Rosales y a toda la comunidad del CCA-UNAM, en especial a mis profesores por sus enseñanzas y Dra. Rosario Romero Centeno por su orientación en la etapa de ingreso al doctorado.

Al Posgrado de Ciencias de la Tierra y al CONACYT por la beca doctoral durante cuatro años y por el apoyo para participar en eventos internacionales. La beca facilitó mi estancia en la Ciudad de México, y permitió que tenga la tranquilidad necesaria para realizar mis estudios doctorales.

<b>Dedicatoria</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>ii</b>

## ÍNDICE

<b>Resumen</b>	<b>01</b>
<b>Abstract</b>	<b>03</b>
<b>CAPÍTULO 1. Introducción</b>	<b>04</b>
<b>CAPÍTULO 2: Marco teórico</b>	<b>08</b>
2.1 Aerosoles atmosféricos	08
2.2 Carbono negro	09
2.3 Gases atmosféricos	10
2.4 Interacción radiación electromagnética-partícula	11
2.4.1 Teoría de la absorción de la luz por una partícula	12
2.4.2 Teoría de la dispersión de la luz por una partícula	15
2.5 Métodos de medición de absorción y dispersión de la luz	18
2.6 Antecedentes	26
<b>CAPÍTULO 3: Métodos experimentales</b>	<b>31</b>
3.1 Sitios de mediciones	31
3.1.1 Ciudad de México (UNAM)	31
3.1.2 Juriquilla-Querétaro (JQRO)	32
3.2 Métodos e instrumentos de medición	33
3.2.1 Parámetros meteorológicos	33
3.2.2 Contaminantes criterio	33
El analizador CRDS ( <i>Cavity Ring-Down Spectroscopy</i> )	34
3.2.3 Propiedades ópticas	36
El Extinciómetro Fotoacústico (PAX)	36
3.3 Metodología para determinar la densidad del tráfico	41
3.4 Metodología para evaluar inventario de emisiones	42

<b>CAPÍTULO 4: Resultados y Discusión</b>	<b>44</b>
4.1 Mediciones meteorológicas	44
4.2 Contaminantes criterio	46
4.2.1 Gases	46
4.2.2 Materia particulada (PM <sub>2.5</sub> )	50
4.3 Coeficiente de Dispersión (B <sub>scat</sub> )	51
4.3.1 Influencia de velocidad del viento en el coeficiente de dispersión	56
4.4 Coeficiente de Absorción (B <sub>abs</sub> )	59
4.4.1 Influencia de la velocidad del viento en el coeficiente de absorción	61
4.5 Comparación de B <sub>scat</sub> y B <sub>abs</sub>	63
4.6 Albedo de Dispersión Simple (SSA)	64
4.7 Correlación: B <sub>scat</sub> -PM <sub>2.5</sub> , Sección Transversal de Dispersión de Masa Específica (MSC)	67
4.7.1 Variación diaria de MSC	70
4.8 BC, CO y CO <sub>2</sub> bajo condiciones de viento débil en Ciudad de México	71
4.8.1 Ciclos diarios de BC, CO y CO <sub>2</sub>	72
4.8.2 Correlaciones: BC-CO, BC-CO <sub>2</sub> y CO-CO <sub>2</sub>	75
4.8.3 Las relaciones $\Delta BC/\Delta CO$ , $\Delta BC/\Delta CO_2$ y $\Delta CO-\Delta CO_2$	77
4.8.4 El efecto fin de semana	82
4.8.5 Densidad del tráfico en Ciudad de México	84
4.8.6 Evaluación del inventario de emisiones de Ciudad de México	87
4.8.7 Comparación con otras ciudades	89
<b>CAPÍTULO 5: Conclusiones</b>	<b>91</b>
<b>Referencias</b>	<b>95</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA</b>	<b>Página</b>
2.1. Estudios previos sobre propiedades ópticas en Ciudad de México y Querétaro	29
4.1. Estadística estacional de los parámetros meteorológicos en la UNAM (Ciudad de México) y JQRO (Juriquilla-Querétaro)	45
4.2. Estadística estacional de contaminantes criterio en la UNAM y JQRO	47
4.3. Estadística estacional de las propiedades ópticas de las partículas en la UNAM y JQRO	52
4.4. Coeficiente de dispersión promedio en HR = 85% y condiciones secas (HR < 30 %) y factor de mejora de la dispersión $f(RH)$ en la UNAM y JQRO	55
4.5. Concentraciones promedio de BC, CO y CO <sub>2</sub> , bajo condiciones de viento débil y sus concentraciones de fondo (BC <sub>0</sub> , CO <sub>0</sub> y CO <sub>2,0</sub> ) durante todo el periodo de observaciones y de las tres temporadas en Ciudad de México	73
4.6. Relaciones $\Delta BC/\Delta CO$ , $\Delta BC/\Delta CO_2$ y $\Delta CO/\Delta CO_2$ y coeficientes de determinación (R <sup>2</sup> ) bajo condiciones de viento débil durante las tres temporadas en Ciudad de México	77
4.7. Rango de validez de las relaciones de BC/ $\Delta CO$ , $\Delta BC/\Delta CO_2$ y $\Delta CO/\Delta CO_2$ , durante el periodo de observación en Ciudad de México	79
4.8. Concentraciones promedio del BC, CO y CO <sub>2</sub> bajo condiciones de viento débil en día de semana y fin de semana	83
4.9. Factores de emisión (g/km) del BC, CO y CO <sub>2</sub> , y relaciones de emisión (g.km <sup>-1</sup> /g.km <sup>-1</sup> ) para BC/CO, BC/CO <sub>2</sub> y CO/CO <sub>2</sub> para HDDVs y LDGVs	86
4.10. Emisión de BC, CO y CO <sub>2</sub> , y relaciones de emisión de BC/CO, BC/CO <sub>2</sub> y CO/CO <sub>2</sub> derivados del inventario de emisiones para Ciudad de México-2014	88
4.11. Comparación del rango de las relaciones BC/ $\Delta CO$ , $\Delta BC/\Delta CO_2$ y $\Delta CO/\Delta CO_2$ en Ciudad de México con otras ciudades en el mundo	90

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA	Página
2.1. Mecanismos de interacción entre la radiación incidente y una partícula (Seinfeld y Pandis,2006)	13
2.2. La geometría de la dispersión (Heintzemberg and Charson, 1996)	17
2.3. Esquema del Nefelómetro de integración (NI) (Abu-Rahmah et al., 2006)	20
2.4. El PSAP. (Moosmüller et al., 2009)	23
2.5. El MAAP. (Moosmüller et al., 2009)	24
2.6. Proceso de formación de una onda acústica (Moosmüller et al., 2009)	25
3.1. Ubicación de los observatorios UNAM y JQRO de la RUOA en Ciudad de México y Juriquilla-Querétaro, respectivamente	32
3.2. Esquema del analizador CRDS ( <i>Cavity Ring-Down Spectroscopy</i> ) ( <a href="http://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy">http://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy</a> )	35
3.3. Esquema de las celdas de dispersión y absorción del PAX ( <a href="http://dropletmeasurement.com">http://dropletmeasurement.com</a> )	37
3.4. Esquema utilizado en la calibración del PAX	38
3.5. $B_{scat}$ , potencia láser y curvas de calibración para $B_{scat}$ en UNAM y JQRO	39
3.6. $B_{abs}$ , potencia láser y curvas de calibración para $B_{abs}$ , en UNAM y JQRO	40
3.7. Ubicación del sitio de monitoreo del tráfico en la Avenida Delfín Madrigal al noreste de UNAM	41
4.1. Series de tiempo de precipitación diaria acumulada en UNAM y JQRO	44
4.2. Ciclo diario de humedad relativa; irradiancia solar y velocidad del viento en UNAM y JQRO	46
4.3. Perfiles de Concentración-tiempo de NO, NO <sub>2</sub> , y O <sub>3</sub> , en UNAM y JQRO	49
4.4. Gráfica de dispersión de las concentraciones O <sub>3</sub> -NO <sub>x</sub> en UNAM y JQRO	50
4.5. Ciclo diario por temporada del PM <sub>2.5</sub> en UNAM y JQRO	51
4.6. Ciclo diario por temporada del $B_{scat}$ en UNAM y JQRO	53
4.7. Dependencia de la velocidad del viento del coeficiente de dispersión, en UNAM y-JQRO	57
4.8. Ciclo diario por temporada del $B_{abs}$ en UNAM y JQRO	59

<b>4.9.</b>	Dependencia de la velocidad del viento del coeficiente de absorción, en UNAM y JQRO	62
<b>4.10.</b>	Ciclo diario por temporada del Albedo de Dispersión Simple (SSA) en UNAM y JQRO	65
<b>4.11.</b>	Correlación $B_{\text{scat-PM}_{2.5}}$ durante todas las temporadas en UNAM	68
<b>4.12.</b>	Correlación $B_{\text{scat-PM}_{2.5}}$ durante todas las tres temporadas en JQRO	69
<b>4.13.</b>	Variación diaria por temporada de MSC en UNAM y JQRO	70
<b>4.14.</b>	El valor medio de las concentraciones de BC, CO, y CO <sub>2</sub> para cuatro direcciones	72
<b>4.15.</b>	Variación estacional de BC, CO y CO <sub>2</sub> en UNAM (viento débil)	73
<b>4.16.</b>	Ciclo diario de BC, CO y CO <sub>2</sub> en UNAM (viento débil)	75
<b>4.17.</b>	Gráficas de dispersión de (a) BC-CO, (b) BC-CO <sub>2</sub> y (c) CO-CO <sub>2</sub>	76
<b>4.18.</b>	Ciclo diario de (a) $\Delta BC/\Delta CO$ , (b) $\Delta BC/\Delta CO_2$ y (c) $\Delta CO/\Delta CO_2$	78
<b>4.19.</b>	Ciclo diario de la mediana de tres métodos para determinar (a) $\Delta BC/\Delta CO$ , (b) $\Delta BC/\Delta CO_2$ y (c) $\Delta CO/\Delta CO_2$ para cada temporada	80
<b>4.20.</b>	Ciclo diario de BC, CO y CO <sub>2</sub> para días laborables y fin de semana	83
<b>4.21.</b>	Ciclo diario de densidad del tráfico para día laborable y fin de semana	85
<b>4.22.</b>	Ciclo diario $(\Delta BC/\Delta CO)_{\text{vehículo}}$ y ciclo diario de la mediana 3 métodos	87

## Resumen

En Ciudad de México (UNAM) y Querétaro (JQRO) se midieron las propiedades ópticas de partículas atmosféricas, concentración de carbono negro (BC), relaciones de mezcla de monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), con un Extinciómetro Fotoacústico (*Photoacoustic Extinctionmeter, PAX*) de 870 nm y un Analizador por Espectroscopia de Cavidad de Anillo Descendente (*Cavity Ring Down Spectroscopy, CRDS*), instrumentos muy precisos y de alta resolución temporal. Las mediciones se realizaron del 1 de noviembre de 2014 al 31 de julio de 2016. La Zona Metropolitana de Ciudad de México tiene alrededor de 21 millones de habitantes y la Zona Metropolitana de Querétaro tiene un poco más de un millón. Las observaciones de los parámetros meteorológicos (humedad relativa, radiación solar y velocidad del viento) se utilizaron para identificar las temporadas secas y lluviosa y explicar los comportamientos diarios y estacionales de las propiedades ópticas de las partículas. En la UNAM, los valores promedio del coeficiente de dispersión ( $B_{\text{scat}}$ ) durante las temporadas seca fría, seca caliente y lluviosa fueron: 35.8 Mm<sup>-1</sup>, 27.1 Mm<sup>-1</sup> y 31.3 Mm<sup>-1</sup>, respectivamente; mientras que en JQRO 10.9 Mm<sup>-1</sup>, 11.9 Mm<sup>-1</sup> y 15.0 Mm<sup>-1</sup>. Los valores promedio del coeficiente de absorción ( $B_{\text{abs}}$ ) en la UNAM durante las temporadas seca fría, seca caliente y lluviosa fueron: 14.5 Mm<sup>-1</sup>, 12.7 Mm<sup>-1</sup> y 12.7 Mm<sup>-1</sup>, respectivamente; por su parte, en JQRO se obtuvieron valores de 4.9 Mm<sup>-1</sup>, 4.7 Mm<sup>-1</sup> y 3.9 Mm<sup>-1</sup>. Los coeficientes de dispersión y absorción mostraron comportamientos diarios similares, pero en la UNAM son alrededor de tres veces mayores que en JQRO. Las correlaciones BC-CO, BC-CO<sub>2</sub> y CO-CO<sub>2</sub> se utilizan para estimar las principales fuentes de BC y CO. Se encontró una buena correlación de BC-CO, BC-CO<sub>2</sub> y CO-CO<sub>2</sub> en todo el periodo de mediciones debido a la similitud de las fuentes. Por lo tanto, las pendientes de las correlaciones BC-CO ( $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ ), BC-CO<sub>2</sub> ( $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}_2$ ) y CO-CO<sub>2</sub> ( $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ ) son parámetros útiles para validar inventarios de emisiones. Para viento débil ( $WS \leq 2$  m/s), BC, CO, CO<sub>2</sub> y  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$  alcanzan sus máximos temprano por la mañana. Estos resultados indican una contribución dominante de los escapes de los vehículos diésel al BC de la mañana. También se midieron las concentraciones de gases criterio (ozono (O<sub>3</sub>), NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>). En la UNAM no se observa diferencia entre los valores estacionales del Albedo de Dispersión Simple (*Single Scattering Albedo, SSA*); mientras que en JQRO, la temporada lluviosa presenta el más alto valor promedio estacional, siendo 13 % mayor

que los valores de las temporadas secas. Los valores de la Sección Transversal de Dispersión de Masa Específica (*Mass Scattering Cross-Section, MSC*) en la UNAM son cercanos a  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ; mientras que en JQRO los valores del MSC son menores que  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Los resultados sugieren una variabilidad estacional en las propiedades ópticas del aerosol en los dos sitios, lo que debe verificarse con estudios de larga duración.

## Abstract

Optical properties of atmospheric particles, black carbon (BC), CO and CO<sub>2</sub> at Mexico City (UNAM) and Queretaro (JQRO) were measured with a Photoacoustic Extinctionmeter (PAX) at 870 nm and a Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) analyzer. The measurements were made from November 1, 2014 to July 31, 2016. The Mexico City Metropolitan Area has around 21 million inhabitants and Queretaro Metropolitan Area has little more than a million. Observations of meteorological parameters (relative humidity, solar radiation, and wind speed) were used to identify the rainy and dry seasons and explain the daily and seasonal behaviors of particles optical properties. At UNAM, the mean values of the scattering coefficient ( $B_{\text{scat}}$ ) in cold dry, warm dry, and rainy seasons were  $35.8 \text{ Mm}^{-1}$ ,  $27.1 \text{ Mm}^{-1}$ , and  $31.3 \text{ Mm}^{-1}$ , respectively; while at JQRO were  $10.9 \text{ Mm}^{-1}$ ,  $11.9 \text{ Mm}^{-1}$ , and  $15.0 \text{ Mm}^{-1}$ . The average values of the absorption coefficient ( $B_{\text{abs}}$ ) at UNAM during the cold dry, warm dry, and rainy seasons were  $14.5 \text{ Mm}^{-1}$ ,  $12.7 \text{ Mm}^{-1}$ , and  $12.7 \text{ Mm}^{-1}$ , respectively; whereas at JQRO were  $4.9 \text{ Mm}^{-1}$ ,  $4.7 \text{ Mm}^{-1}$ , and  $3.9 \text{ Mm}^{-1}$ . Both absorption and scattering coefficients showed similar diurnal behaviors, but at UNAM they are three times higher than JQRO. The BC-CO, BC-CO<sub>2</sub> and CO-CO<sub>2</sub> correlations are used to estimate the main sources of BC and CO. A good correlation of BC-CO, BC-CO<sub>2</sub> and CO-CO<sub>2</sub> was found throughout the measurement period due to the similarity of the sources. Therefore, the slopes of the BC-CO ( $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ ), BC-CO<sub>2</sub> ( $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}_2$ ) and CO-CO<sub>2</sub> ( $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ ) correlations are useful parameters for validating emission inventories. For weak wind ( $\text{WS} \leq 2 \text{ m/s}$ ), BC, CO, CO<sub>2</sub> and  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$  reach their maximum early in the morning. These results indicate a dominant contribution of diesel vehicles to the BC in the morning. Concentrations of criteria gases (O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub>) were also measured. At UNAM no difference was observed between the seasonal values for the single scattering albedo (SSA); while in JQRO, the rainy season had the highest seasonal value, being 13 % higher than in the dry seasons. The Mass Scattering Cross-Section (MSC) values at UNAM were close to  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ; on the other hand, at JQRO the MSC values were lower than  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . The results suggest a seasonal variability in the aerosol optical properties in both sites, which should be verified with more long-term studies.

## Capítulo 1. Introducción

Los aerosoles atmosféricos tienen un rol muy significativo en los procesos atmosféricos, afectan de manera directa el equilibrio radiativo de la tierra y el clima, mediante la dispersión y absorción de la luz cuando interactúan con la radiación incidente. La dispersión de la luz por aerosoles tiene un efecto de enfriamiento directo de la atmósfera, al reflejar la radiación solar de regreso al espacio. Ciertos aerosoles atmosféricos, específicamente partículas carbonosas y polvo mineral, absorben la radiación solar, lo que provoca un aumento en la temperatura del aire (He et al., 2009; Lyamani et al., 2010). El forzamiento radiativo debido a los aerosoles tiene la mayor incertidumbre respecto al cambio climático futuro.

La distribución temporal y espacial de los aerosoles en la atmósfera planetaria es muy variable. Se estima que el tiempo de residencia en la atmósfera varía de menos de un día a más de un mes, lo que resulta en distancias de transporte de unas pocas millas a escalas hemisféricas (Marley et al., 2000; Williams et al., 2002). Esta variabilidad en la composición y distribución dificulta la cuantificación del impacto de los aerosoles en el clima.

Las propiedades ópticas de los aerosoles (coeficientes de dispersión y absorción) dependen de su distribución de tamaño, composición química, índice de refracción y estado de mezcla. Los aerosoles pueden cambiar sus propiedades físicas, químicas y ópticas debido a un aumento en el contenido de agua (Hennigan et al., 2008 a, b; Flores et al., 2012; IPCC, 2013). Los aerosoles que contribuyen fuertemente al coeficiente de dispersión incluyen partículas orgánicas, especies inorgánicas solubles en agua (sulfatos, nitratos y amonio), polvo y sal marina (Lyamani et al., 2010).

El carbono negro (BC) es un componente importante del material particulado atmosférico (PM) y una de las partículas más importantes en la atmósfera debido a que es el aerosol antropogénico más absorbente de la radiación solar y el más eficiente calentador de la atmósfera. Gran parte de las concentraciones de carbono negro atmosférico se deben a actividades antropogénicas.

Comprender la absorción de la radiación solar por partículas atmosféricas (por ejemplo, carbono negro) es importante para explicar los efectos de las partículas en el

clima. Las partículas con baja capacidad de absorción tienen un forzamiento climático negativo (enfriamiento) mientras que las partículas con alta absorción pueden tener un forzamiento positivo (calentamiento) (Heintzenberg et al., 1997).

Las partículas de carbono negro (BC) han recibido mayor interés, desde que se publicaron los resultados que indican que puede ser más barato controlar las partículas de carbono negro que el CO<sub>2</sub> (Hansen et al., 2000). La reducción de las emisiones de BC representa una estrategia de mitigación potencial que podría reducir el forzamiento climático global de las actividades antropogénicas a corto plazo (Bond et al., 2013).

La contaminación del aire es un problema global en áreas donde los compuestos orgánicos volátiles (COV) y las emisiones de NO<sub>x</sub> de las principales fuentes móviles y estacionarias quedan "atrapadas" por las inversiones térmicas e irradiadas por la luz solar durante el transporte a las regiones a favor del viento (Finlayson and Pitts, 2000).

El CO desempeña un papel importante en la química troposférica y actúa como un trazador útil para las emisiones de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O procedentes de la combustión de biomasa y combustibles fósiles (Andreae and Merlet, 2001). Se conoce que el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) son trazadores claves para caracterizar las fuentes de BC porque también son producidos por la combustión de combustibles fósiles y biocombustibles (Kondo et al., 2006; Takegawa et al., 2006; Han et al., 2009).

Se ha demostrado que las mediciones de concentraciones de BC con alta resolución temporal son muy útiles para interpretar las variaciones temporales de las emisiones de BC. Asimismo, es conocido que el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) son trazadores claves para caracterizar las fuentes de BC porque también son producidos por la combustión de combustibles fósiles y biocombustibles (Kondo et al., 2006; Takegawa et al., 2006; Han et al., 2009).

La Ciudad de México es una de las más pobladas del mundo, por lo mismo tiene una alta demanda de servicios como energía, transporte, distribución de insumos etc., lo que conlleva a un aumento en las emisiones de contaminantes a la atmósfera y con ello una mala calidad del aire. Desde hace varias décadas se vienen realizando diversos estudios y campañas de campo para comprender mejor la evolución y transporte de la pluma de contaminantes, a fin de adoptar estrategias que permitan su disminución. Querétaro es una ciudad mediana de México con un fuerte crecimiento socioeconómico,

donde existe poco conocimiento sobre los procesos químicos y físicos que se producen en la atmósfera durante las diferentes temporadas.

El objetivo principal de este estudio es evaluar las variaciones temporales de las propiedades ópticas medidas en un sitio urbano (Ciudad de México) y sitio periurbano (Juriquilla-Querétaro); y analizar cómo están influenciados por las variaciones estacionales de los parámetros meteorológicos. Los resultados obtenidos sugieren una variabilidad estacional de los aerosoles e indica la importancia de los estudios a largo plazo.

En este trabajo, presentamos los resultados de propiedades ópticas de las partículas (coeficiente de dispersión, coeficiente de absorción, albedo de dispersión simple), contaminantes criterio ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{PM}_{2.5}$ ), concentración en masa de  $\text{BC}$  y relación de mezcla del  $\text{CO}_2$ ; medidos en Ciudad de México (sitio urbano) y Querétaro (sitio periurbano), desde el 1 de noviembre de 2014 hasta 31 de julio de 2016. También se analizan los parámetros meteorológicos (velocidad del viento, humedad relativa, precipitación y radiación solar). Las variaciones estacionales y diurnas de las propiedades ópticas y contaminantes criterio, se explican a partir de las actividades antropogénicas y la meteorología. Además, estimamos la fiabilidad de los inventarios de emisiones, a partir de las relaciones de emisión  $\text{BC}/\text{CO}$ ,  $\text{BC}/\text{CO}_2$  y  $\text{CO}/\text{CO}_2$  derivadas del inventario de emisiones de Ciudad de México-2014 (<http://www.aire.cdmx.gob.mx>) para compararlas con las pendientes  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ ,  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}_2$  y  $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ , obtenidas de las observaciones.

El presente trabajo se ha estructurado en 5 capítulos. En el primer capítulo se hace una introducción de carácter general. En el capítulo 2, está dedicado al marco teórico de la investigación, donde se definen los principales parámetros a estudiar, las bases físicas de la dispersión y absorción de la luz por partículas, en la interacción de la radiación con las partículas, se describen los diferentes métodos de medición de las propiedades ópticas de los aerosoles y terminamos con los antecedentes de la investigación.

En el capítulo 3, referido a los métodos experimentales, se describen detalladamente los sitios de medición de la Red de Observatorios Atmosféricos Universitario de la UNAM (RUOA) ubicados en Ciudad de México (UNAM) y Juriquilla-Querétaro (JQRO). Asimismo, se describen los instrumentos principales utilizados en este trabajo. Específicamente, se hace una descripción profunda del

Extinciómetro Fotoacústico (PAX) y el analizador CRDS (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*) y la técnica de medición en que se fundamenta su operación. Terminamos este capítulo con la descripción de la metodología para medir el ciclo diario de la densidad del tráfico y evaluar inventario de emisiones en Ciudad de México.

En el capítulo 4 se muestran y se discuten los resultados obtenidos. Empezamos con la caracterización climatológica de Ciudad de México y Querétaro, se utiliza la serie de tiempo de la precipitación diaria acumulada para determinar el inicio y final de las tres temporadas climáticas: seca fría, seca caliente y lluviosa. Luego, se discuten los ciclos diarios de los parámetros meteorológicos (humedad relativa, irradiancia solar y velocidad del viento) y los gases atmosféricos ( $O_3$ , NO y  $NO_2$ ). Para clasificar el tipo de masas de aire en los dos sitios de medición, se analizan las gráficas de dispersión de las concentraciones  $O_3$ - $NO_x$ . Posteriormente, se analizan las variaciones diarias del coeficiente de dispersión ( $B_{scat}$ ) y coeficiente de absorción ( $B_{abs}$ ); asimismo, mediante graficas polares se analizan las ubicaciones de las fuentes de estas propiedades ópticas. Las tendencias diarias del albedo de dispersión simple, de la concentración en masa de carbono negro (BC) y del material particulado de diámetro aerodinámico menor a  $2.5 \mu m$  ( $PM_{2.5}$ ) son estudiadas. Finalmente, se realiza un análisis de las concentraciones de BC, CO y  $CO_2$  bajo condiciones de velocidad débil, concentraciones que representan a las provenientes de emisiones locales.

En el capítulo 5 se muestran las principales conclusiones obtenidas en esta tesis doctoral, y se presentan líneas de trabajo futuro.

## Capítulo 2. Marco teórico

### 2.1 Aerosoles atmosféricos

La atmósfera terrestre está compuesta principalmente de gases, pero también contiene materia líquida y sólida en la forma de partículas. Las partículas, o materia particulada, pueden ser sólidas o líquidas, con diámetros entre  $\sim 0.002 \mu\text{m}$  y  $\sim 100 \mu\text{m}$ . El extremo inferior del rango de tamaño no está definido claramente porque no hay un criterio aceptado en el cual un grupo de moléculas se convierta en una partícula. El extremo superior corresponde al tamaño de llovizna fina o arena muy fina; estas partículas son tan grandes que rápidamente se caen de la atmósfera. Las partículas más importantes para la física y química atmosférica se encuentran en el rango de  $0.002 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$  (Finlayson and Pitts, 2000).

Un aerosol es definido como una suspensión de partículas finas sólidas o líquidas en un gas. Se emiten directamente como partículas (aerosol primario) o se forman en la atmósfera mediante procesos de conversión de gas a partícula (aerosol secundario). Los aerosoles se diferencian de las partículas en que un aerosol incluye tanto las partículas como el gas en el que están suspendidas. Sin embargo, el término aerosol se usa a menudo en la literatura de física y química atmosférica para indicar solo las partículas. Las partículas de aerosol interactúan con la radiación solar a través de la absorción y dispersión y, en menor medida, con la radiación terrestre a través de la absorción, dispersión y emisión. Los aerosoles pueden de origen natural o antropogénico. (IPCC, 2013; Finlayson and Pitts, 2000; Seinfeld and Pandis, 2006).

Los aerosoles atmosféricos han ganado mucha atención debido a su significativo y complejo rol en los procesos atmosféricos: (a) Afectan directamente el equilibrio radiativo de la tierra y el clima mediante la dispersión y absorción de la radiación solar incidente (He et al., 2009; Lyamani et al., 2010), (b) impactan indirectamente el clima actuando como núcleos de condensación de nubes, cambiando así sus propiedades microfísicas (Kaufman et al., 2005; Foster et al., 2007), (c) Afectan la concentración de otros constituyentes atmosféricos como el ozono. (Schwartz et al., 1995), (d) Tienen impacto en la salud humana (Dockery and Pope, 1996; Pope III and Dockery 2006; Borja-Aburto, 1998); y (e) reducen la visibilidad (Horvath, 1995, IPCC, 2013). Ciertos

aerosoles atmosféricos, específicamente partículas carbonosas y polvo mineral, absorben la radiación solar, lo que provoca un aumento en la temperatura del aire

Los modelos de aerosoles han sugerido que la dispersión y la absorción podrían causar cambios en la superficie del campo de radiación UV (Corr et al., 2009; Liu et al., 1991). Estas perturbaciones de los aerosoles en el campo de la radiación UV pueden conducir a cambios sustanciales en las tasas de reacción fotolítica troposférica (Castro et al., 1997), que pueden influir en las vías de fotooxidación de los COV. Estos cambios son complejos y dependen de la altitud, el régimen químico y la dispersión o absorción de los aerosoles.

En los modelos climáticos es importante representar las propiedades ópticas de los aerosoles atmosféricos. Se supone que sus efectos radiativos pueden predecirse a partir de sus concentraciones y composición química. Predecir esta relación es un gran desafío, porque la dispersión y la absorción dependen de la forma de las partículas. (Bond and Bergstrom, 2006).

La sección transversal de dispersión normalizadas a la masa del aerosol (MSC) es dependiente de la composición de la partícula y la distribución de tamaño. La composición de la partícula es importante debido a que esto determina su índice de refracción (partículas con alto índice de refracción dispersa más luz) y sus propiedades higroscópicas. Al evaluar el MSC, la densidad de la partícula también es importante; partículas con menor densidad dispersan más luz. Las partículas de modo fino tienen mayor MSC comparado con las partículas de modo grueso, debido a que las partículas pequeñas dispersan más eficientemente en longitudes de onda en el visible. La variabilidad en el MSC es generalmente más dependiente sobre la distribución de tamaño de la masa que sobre la densidad o el índice refractivo (Hand and Malm, 2007).

## **2.2 Carbono negro (BC)**

El carbono negro (BC) es un tipo de material carbonoso que se forma principalmente en llamas durante la combustión incompleta y se emite directamente a la atmósfera; se encuentra generalmente en partículas de aerosoles atmosférico que contienen otros materiales, muchos de los cuales son emitidos junto con el BC desde una variedad de fuentes (IPCC, 2013; Bond et al., 2013). Es emitido en la combustión

incompleta de combustibles fósiles, biocombustibles y biomasa (Kondo et al., 2006; Han et al., 2009).

El BC tiene las siguientes propiedades físicas: (a) absorbe fuertemente la luz visible, con una sección transversal de absorción de masa de por lo menos  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  a una longitud de onda de 550 nm (Bond and Bergstrom, 2006; Bond et al., 2013); (b) es refractario, es decir, conserva su forma básica a muy altas temperaturas, con una temperatura de vaporización de cerca de 4000 K (Schwarz et al., 2006; Bond et al., 2013); (c) es insoluble en agua y disolventes orgánicos como el metanol y la acetona; y (d) existe como un agregado de pequeñas esferas de carbono formadas en las llamas que rápidamente se coagulan (Bond et al., 2013). El BC tiene muy baja reactividad química en la atmósfera; su proceso de remoción principal a la superficie es a través del depósito húmedo o seco. Similar a los gases de efecto invernadero, como agente de calentamiento climático, el BC puede influenciar en los procesos de formación de nubes, el derretimiento de la nieve y el albedo.

### **2.3 Gases atmosféricos**

En la atmósfera, el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es el gas traza dominante y es el mayor contribuidor al incremento del forzamiento radiativo. Entre 1750 y 2011, las emisiones antropogénicas de  $\text{CO}_2$  fueron de  $555 \pm 85 \text{ Pg}$ ; estas emisiones provienen principalmente de la combustión de combustibles fósiles ( $375 \pm 30 \text{ Pg}$ ) y las derivadas de cambios de uso de suelos ( $180 \pm 80 \text{ Pg}$ ) (IPCC, 2013). Los océanos y ecosistemas terrestres actúan como sumideros y almacenan aproximadamente la mitad de las emisiones de  $\text{CO}_2$ , la otra mitad ( $240 \pm 10 \text{ Pg}$ ) permanecen en la atmósfera. La relación de mezcla de  $\text{CO}_2$  troposférico ha aumentado de 278 ppm en 1750 a 390.5 ppm en 2011 (Ballantyne et al., 2012; IPCC, 2013). Cada año, en primavera y verano, las relaciones de mezcla del  $\text{CO}_2$  en la atmósfera disminuyen en el hemisferio norte a medida que el carbono se incorpora en las frondosas plantas. De octubre a enero, la fotosíntesis se limita en a los trópicos y al hemisferio sur. En esta época del año, la respiración de las plantas y la descomposición dominan y los niveles de  $\text{CO}_2$  aumentan (Seinfeld and Pandis, 2006).

El monóxido de carbono atmosférico ( $\text{CO}$ ) es producido por la combustión incompleta de combustibles fósiles, y en las grandes zonas urbanas de los países desarrollados la mayor fuente son los escapes de los vehículos ligeros a gasolina (*light*

*duty gasoline vehicles, LDGVs*). Las fuentes naturales de CO incluyen CO de la quema de biomasa y la oxidación de material orgánico tal como el metano e isopreno, CO de procesos biológicos en suelos, CO de vegetación y termitas y CO del océano (Finlayson and Pitts., 2000).

Algunas especies químicas reactivas cambian sus concentraciones y sus relaciones entre ellas, de tal manera que algunas de estas relaciones pueden usarse como un indicador fotoquímico (PI, por sus siglas en inglés) del envejecimiento del aerosol. La relación  $O_3/NO_y$  es una de estas (Chameides et al, 1993; Zaveri et al., 2003; Sillman and He, 2002). En general, en un plano ( $NO_y$ ,  $O_3$ ), las concentraciones bajas de  $O_3$  con  $NO_y = NO_x + NO_z$  altas, a lo largo del eje X, corresponden a condiciones sensibles al VOC. Estas condiciones también pueden indicar parcelas de aire fotoquímicamente frescas, cuando la mayoría de  $NO_y$  todavía está en la forma de  $NO_x = NO + NO_2$ . Por otro lado, concentraciones altas de  $O_3$  y bajas de  $NO_y$ , a lo largo del eje Y, corresponden a condiciones sensibles a  $NO_x$ . Estas condiciones también indican parcelas de aire envejecidas donde la mayoría de  $NO_y$  está en la forma de  $NO_z = HNO_3 + PAN +$  especies como  $RONO_2$ . Se ha demostrado (Dunlea et al., 2007) que los monitores estándar actuales de  $NO_x$  sufren el artefacto positivo de ser sensibles a algunos compuestos  $NO_z$ . La interferencia positiva aumenta a lo largo del día. A partir de este hecho y en ausencia de instrumentos  $NO_y$ , las mediciones de  $NO_x$  de la tarde (entre las 12:00 h y 15:00 h), denominadas como  $NO_x^*$ , fueron consideradas como sustitutos del  $NO_y$  (García-Yee et al., 2018).

#### **2.4 Interacción radiación electromagnética-partícula.**

La dispersión de ondas electromagnéticas por cualquier sistema se relaciona con la heterogeneidad de tal sistema: heterogeneidad en la escala molecular o en la escala de agregaciones de muchas moléculas. Independientemente del tipo de heterogeneidad, la física de la dispersión es la misma para todos los sistemas. La materia está compuesta por cargas eléctricas discretas: electrones y protones. Si un obstáculo, que puede ser un electrón simple, un átomo o molécula, una partícula sólida o líquida es iluminada por una onda electromagnética, las cargas eléctricas en el obstáculo se ponen en movimiento oscilatorio por el campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas eléctricas aceleradas irradian energía electromagnética en todas

las direcciones, es esta *radiación secundaria* la que es llamada la radiación dispersada por el obstáculo:

### **Dispersión = excitación + re-irradiación**

Además de energía electromagnética re-radiante, la carga elemental excitada puede transformar parte de la energía electromagnética incidente en otras formas (energía térmica, por ejemplo) un proceso llamado absorción. La dispersión y la absorción no son procesos mutuamente independientes (Bohren and Huffmann, 1983).

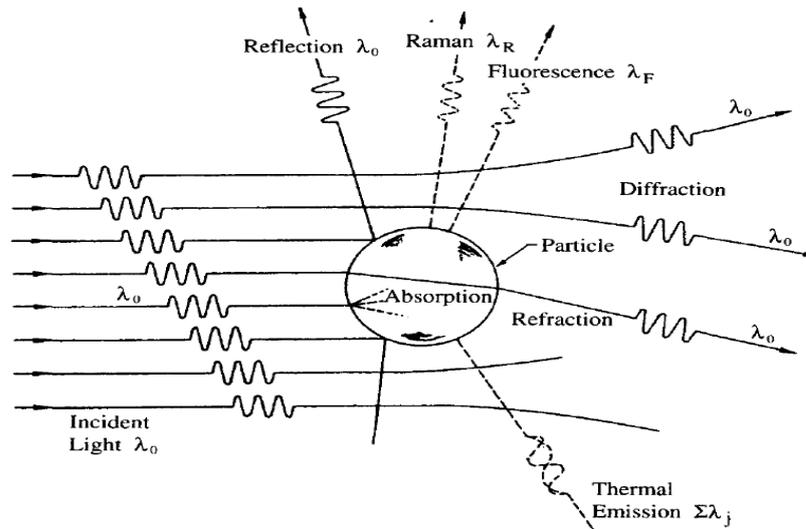
#### **2.4.1 Teoría de la absorción de la luz por una partícula**

Cuando un haz de luz impacta sobre una partícula, las cargas eléctricas de la partícula son excitadas y vibran con movimiento oscilatorio. Las cargas excitadas re-irradian la energía en todas las direcciones (dispersión) y pueden convertir una parte de la radiación incidente en energía térmica calentando la partícula absorbente y sus alrededores (absorción) (Figura 2.1). El efecto combinado de la dispersión y absorción se conoce como una extinción (es decir, la remoción de la luz de un haz) debido a la partícula (Seinfeld and Pandis, 2006; Moosmüller et al., 2009).

La radiación electromagnética transporta energía. La intensidad de la radiación se define como la potencia (rapidez de la energía) que atraviesa el área de un detector perpendicular a su dirección de propagación, se mide en  $\text{W}/\text{m}^2$ . La potencia de la luz extinguida por la partícula ( $P_{ext}$ ) es proporcional a la intensidad de la luz del haz incidente ( $I_0$ ), entonces:

$$P_{ext} = \sigma_{ext} I_0 \quad (2.1)$$

$\sigma_{ext}$ , es la sección transversal de extinción de la partícula ( $\text{m}^2$ ).



**Figura 2.1** Mecanismos de interacción entre la radiación incidente y una partícula (Seinfeld and Pandis, 2006).

El principio de conservación de la energía exige que la luz removida del haz incidente (extinción) por la partícula sea igual a la dispersión en todas las direcciones y la absorción de la partícula; en consecuencia, la potencia de luz extinguida se puede expresar como  $P_{ext} = P_{sca} + P_{abs}$ , entonces:

$$P_{sca} + P_{abs} = \sigma_{ext} I_0 \quad (2.2 a)$$

Podemos expresar la potencia de dispersión y de absorción en la ecuación (2.a); en función de sus respectivas secciones transversales e intensidad de luz incidente, de la misma forma que la ecuación (2.1):

$$\sigma_{sca} I_0 + \sigma_{abs} I_0 = \sigma_{ext} I_0 \quad (2.2 b)$$

De donde obtenemos:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} \quad (2.3)$$

$\sigma_{sca}$ , es la sección transversal de dispersión de la partícula ( $m^2$ ).

$\sigma_{abs}$ , es la sección transversal de absorción de la partícula ( $m^2$ ).

La absorción de una partícula individual se caracteriza por su sección transversal de absorción  $\sigma_{abs}$  (m<sup>2</sup>), y su eficiencia de absorción  $Q_{abs}$ , que es la relación entre la sección transversal de absorción y geométrica.

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\sigma_{geométrica}} \quad (2.4)$$

Para partículas esféricas  $\sigma_{geométrica} = \pi r^2$  ; su eficiencia de absorción es:

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi r^2} \quad (2.5)$$

Para un conjunto de  $n$  partículas suspendidas, el coeficiente de absorción  $B_{abs}$  (Mm<sup>-1</sup>) es la suma de sus secciones transversales de absorción individuales  $\sigma_{abs-i}$  dividido por el volumen  $V$  (m<sup>3</sup>) ocupado por el conjunto de  $n$  partículas:

$$B_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_{abs-i}}{V} \quad (2.6)$$

Si las partículas son idénticas, tienen la misma sección transversal de absorción, entonces:

$$\sum_{i=1}^n \sigma_{abs-i} = n\sigma_{abs}$$

Por lo tanto, (2.6) se puede expresar como:

$$B_{abs} = \frac{n\sigma_{abs}}{V}$$

$$B_{abs} = N\sigma_{abs} \quad (2.7)$$

Donde  $N = n/V$  es la densidad en número (m<sup>-3</sup>) (número de partículas idénticas divididas por el volumen que ocupan).

La eficiencia de absorción de masa  $E_{abs}$  (m<sup>2</sup>/g), es el coeficiente de absorción  $B_{abs}$  del conjunto de partículas dividido por su densidad de masa  $\rho$  (g/m<sup>3</sup>).

$$E_{abs} = \frac{B_{abs}}{\rho}$$

$$B_{abs} = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n \sigma_{abs-i}}{V}}{\frac{\sum_{i=1}^n m_i}{V}}$$

$$E_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_{abs-i}}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (2.8)$$

Bond and Bergstrom. (2006) sugieren usar el término “sección transversal de absorción de masa” (MAC) por ser más descriptivo e indica que la sección transversal de absorción está referenciado o normalizado a la masa de la partícula.

#### 2.4.2 Teoría de la dispersión de la luz por una partícula

A continuación, analizamos un número de propiedades ópticas que se van a usar en discusiones posteriores de mediciones con el nefelómetro. Cuando un haz de radiación paralelo, monocromático, de longitud de onda  $\lambda$ , con intensidad inicial  $I_0$  pasa a través de una delgada capa de un aerosol homogéneo, parte de la radiación será absorbida en la capa y parte de esta será dispersada en todas las direcciones alrededor de la dirección inicial del haz. Después del paso a lo largo de un camino de longitud  $x$  a través del aerosol, el haz inicial será atenuado a la intensidad  $I$ , la ley de Beer-Lambert, en términos de la intensidad, puede expresarse como:

$$I = I_0 e^{-B_{ext}x},$$

Como:  $B_{ext} = B_{sca} + B_{abs}$ , entonces:

$$I = I_0 e^{-(B_{abs}+B_{sca})x},$$

Donde  $B_{abs}$  y  $B_{sca}$  son los coeficientes volumétricos monocromáticos de absorción y dispersión, respectivamente. La suma de los dos procesos de atenuación describe la extinción, con su coeficiente correspondiente, que es  $B_{ext}$ , cada uno de los coeficientes tiene un componente debido al gas transportado (índice  $g$ ); y otro debido a las partículas suspendidas (índice  $p$ ):

$$B_{abs} = B_{abs,g} + B_{abs,p} \quad (2.9 a)$$

$$B_{sca} = B_{sca,g} + B_{sca,p} \quad (2.9 b)$$

El coeficiente de dispersión  $B_{sca}$ , también se puede definir con la ayuda de la función dispersión  $f(\Omega)$  que da la intensidad dispersada en cualquier incremento de ángulo sólido  $\Omega$  alrededor de la dirección inicial del haz. La integral de  $f(\Omega)$  sobre todas las direcciones es igual al coeficiente de dispersión,

$$B_{sca} = \int_{\Omega=4\pi} f(\Omega) d\Omega \quad (2.10)$$

En coordenadas polares  $\Phi$  y  $\Theta$ , donde  $\Phi$  y  $\Theta$  son los ángulos azimutal y de dispersión, respectivamente, y suponiendo procesos de dispersión simétricos con respecto a  $\Phi$ ,

$$B_{sca} = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=180} f(\theta) \text{sen}\theta d\theta \quad (2.11)$$

La Figura 2.2 ilustra la geometría de la dispersión y define  $\Phi$  y  $\Theta$ .

De la misma manera que con los coeficientes completos (ecuación 2.9 b), la función de dispersión  $f(\theta)$  de un aerosol tiene una componente del gas transportado y una de las partículas suspendidas

$$f(\theta) = f_g(\theta) + f_p(\theta) \quad (2.12)$$

Cuando integramos sobre los hemisferios delantero y posterior, podemos definir las integrales sobre una parte de la esfera de dispersión,  $B_{sca,f}$ ,  $B_{sca,b}$ , como

$$B_{sca,f} = 2\pi \int_{\theta=0}^{\theta=90} f(\theta) \text{sen}\theta d\theta \quad (2.13 a)$$

$$B_{sca,b} = 2\pi \int_{\theta=90}^{\theta=180} f(\theta) \text{sen}\theta d\theta \quad (2.13 b)$$

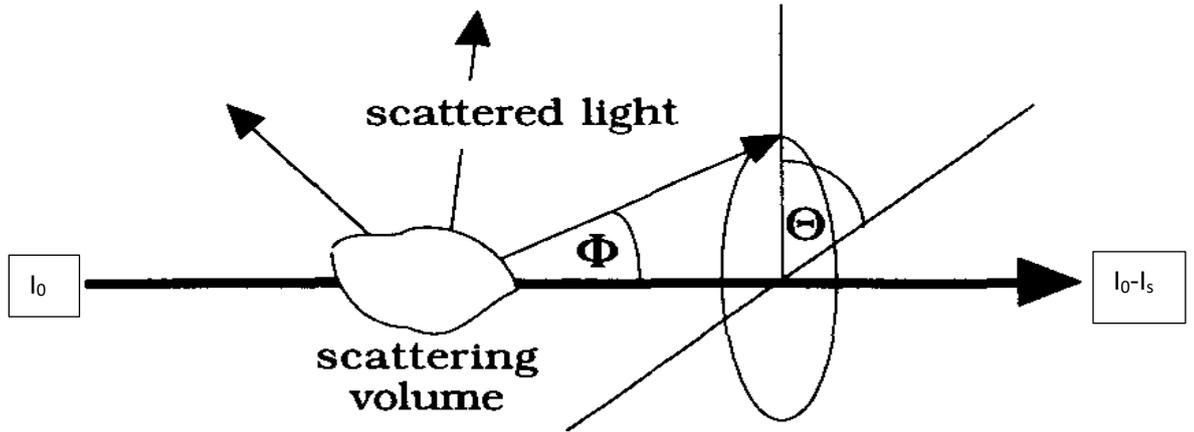


Figura 2.2 La geometría de la dispersión (Heintzemberg and Charson, 1996)

Las relaciones  $B_{sca,f}/B_{sca}$  y  $B_{sca,b}/B_{sca}$  dan las fracciones de la energía dispersada total que es dispersada por volumen en los hemisferios delantero y posterior, respectivamente. El promedio ponderado de la función de dispersión coseno ( $\overline{\cos\theta}$ ) para un volumen dado, se conoce como factor asimétrico ( $g$ ), que es una medida de la región angular en la que la mayor parte de la energía se dispersa:

$$\overline{\cos\theta} = \frac{2\pi}{B_{sca}} \int_{\theta=0}^{\theta=180} f(\theta) \sin\theta \cos\theta d\theta \quad (2.14)$$

Las relaciones  $B_{sca,f}/B_{sca}$  y  $B_{sca,b}/B_{sca}$  o  $\overline{\cos\theta}$  se usan en cálculos de transferencia radiativa tomando en cuenta la distribución angular de la radiación dispersada cuando la función de dispersión completa no está disponible o requieren recursos computacionales demasiados grandes.

Otras de las cantidades utilizadas en cálculos de transferencia radiativa es el albedo de dispersión simple de las partículas de aerosol, SSA:

$$SSA = \frac{B_{sca,p}}{B_{sca,p} + B_{abs,p}} = \frac{B_{sca,p}}{B_{ext,p}} = 1 - \frac{B_{abs,p}}{B_{ext,p}} \quad (2.15)$$

## 2.5 Métodos de medición de absorción y dispersión de la luz.

El primer método de medición de la absorción de la luz por aerosoles es el método de la *Cortina de Humo Británico (British Smoke Shade, BSS)*, un método de monitoreo continuo que fue el primero usado en Londres durante 1920 y después utilizado en una red nacional. El método BSS mide la reflectancia de un medio de filtro fibroso en comparación con un filtro limpio, como un indicador de la contaminación del aire por aerosoles. Cuando son propuestas las relaciones empíricas que vinculan al BSS con la masa de la materia particulada suspendida total (TSP), queda claro que la reflectancia es controlada por la absorción de la luz del aerosol y puede usarse para estimar los coeficientes de absorción de la luz (Moosmüller et al., 2009).

Durante la década de 1970, los principios de la dispersión de los medios de filtros empezaron a utilizarse para mediciones de la absorción de luz por aerosoles. El tiempo de resolución de las mediciones de filtro se lograron mediante el monitoreo continuo de la transmisión óptica en el filtro, durante el depósito de partículas. Los estudios de calibración mejoraron la comprensión de los errores sistemáticos de los métodos basados en filtros y las formas para su reducción. La incandescencia inducida por láser (LII) se introdujo a mediados de la década de 1970 para el diagnóstico *in situ* de partículas de hollín y se ha convertido en una poderosa técnica para la detección y caracterización de carbono negro (BC). La técnica fotoacústica fue introducida por Bell y empezó a utilizarse a finales de la década de 1960 para medir absorción gaseosa débil y a finales de la década de 1970 como una técnica de medición *in situ* más directa y de resolución temporal para la absorción de luz por aerosoles. Debido a la disponibilidad de láseres compactos de estado sólido y la mejora de los diseños acústicos, la técnica fotoacústica se ha convertido en un primer método principal para la determinación de la absorción de luz de aerosoles (Arnot et al., 1999; Moosmüller et al., 2009).

La medición de la absorción de la luz debida a los aerosoles se realiza tanto con técnicas de filtros, donde se recogen las partículas en un filtro antes de la caracterización de su coeficiente de absorción, y técnicas *in situ*, que miden la absorción de la luz por el aerosol en su estado natural de suspensión. Dentro de estas técnicas se pueden considerar a las siguientes: fotoacústica, basada en el índice de refracción, de incandescencia, de extinción menos dispersión y las técnicas de teledetección (Bond et al., 2013; Moosmüller et al., 2009). El término coeficiente de

absorción se usa comúnmente para describir la magnitud absoluta de la absorción atmosférica, esta cantidad tiene unidades de inversa de longitud ( $m^{-1}$ ), o sección transversal por volumen de aire ( $m^2/m^3$ ) (Bond y Bergstrom, 2006).

Una reciente comparación de instrumentos para mediciones de absorción de luz por aerosoles concluye que los dos métodos de mediciones independientes más fundamentales (la técnica fotoacústica y la de extinción menos dispersión) muestran excelente concordancia, típicamente dentro de un pequeño porcentaje, con mediciones basadas en filtros muestran menos concordancia. (Moosmüller et al., 2009).

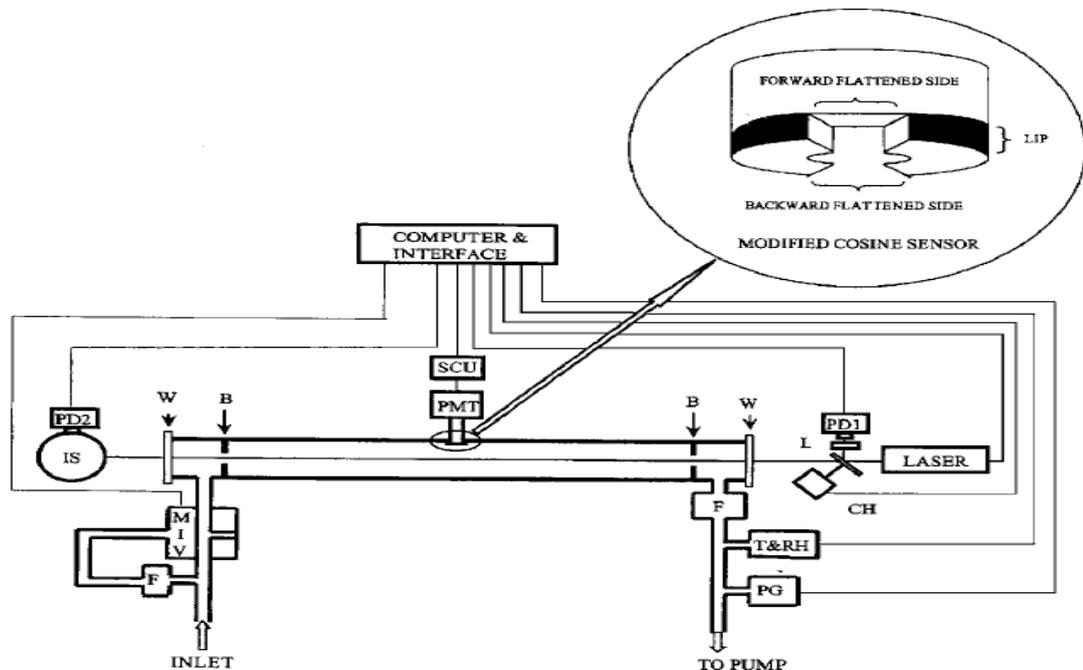
Han pasado más de 70 años desde que R.G. Beuttell y A.W. Brewer idearon dos técnicas para integrar la dispersión de la intensidad de la luz geoméricamente sobre la mayor parte del rango angular (es decir,  $4\pi$ ). En el primer arreglo una fuente de luz difusa coseno ponderada es utilizada para iluminar el volumen de dispersión que se ve con un detector. En la segunda disposición el detector y la fuente de luz se invierten, se utiliza un haz de luz paralelo y la luz dispersada es detectada por un detector de coseno. El primer tipo es el más común, mientras que la segunda disposición se identifica como un nefelómetro recíproco (Abu-Rahmah et al., 2006). Estos instrumentos producen una señal que es proporcional a la función de dispersión coseno ponderada (Figura 2.3); la cantidad necesaria para la determinación de la parte de dispersión del coeficiente de extinción (Heintzenberg and Charlson, 1996).

### **El Nefelómetro de Integración (IN)**

Un nefelómetro de integración (NI) ideal es básicamente un fotómetro que mide el coeficiente de dispersión total del aerosol atmosférico en un rango angular de integración completa de  $4\pi$ . Sin embargo, los nefelómetros de integración existentes no son ideales y por lo general se integran en ángulos de dispersión que van desde  $7^\circ$  a  $170^\circ$ . Estos ángulos de dispersión limitantes se conocen como ángulos de truncamiento. En particular, la luz dispersada en ángulos más pequeños que  $\sim 7^\circ$  y más grandes que  $\sim 170^\circ$  no es detectado por la mayoría de los nefelómetros de integración modernos.

Los nefelómetros de integración consideran ángulos de dispersión que van desde  $7^\circ$  a  $170^\circ$ . La luz dispersada cerca a la parte posterior y cerca de la parte delantera

que no se mide por el detector es una función del ángulo de truncamiento y por lo tanto se identifica como un error de truncamiento. Como la distribución angular de la luz dispersada por las partículas depende mucho del tamaño de partícula, el coeficiente de dispersión total medido con un nefelómetro de integración depende de los ángulos de truncamiento del instrumento.



**Figura 2.3** Esquema del Nefelómetro de integración (NI). L: lentes, CH: chopper, PD<sub>1</sub>: fotodiodo 1, PD<sub>2</sub>: fotodiodo 2, SCU: unidad de control de sensibilidad F: filtro, T: temperatura, RH: humedad relativa, PG: medidor de presión de gauge, W: ventana, B: deflector, MIV: válvula de entrada motorizada, PMT: tubo foto multiplicador, IS: esfera integradora. En el recuadro, el sensor coseno modificado se muestra girando 90° alrededor de la vertical para una ilustración detallada (Abu-Rahmah et al., 2006).

Para partículas cuyos tamaños son más grandes que la longitud de onda, la función de fase de dispersión está dominada por la dispersión en la dirección hacia adelante de manera que el error de truncamiento inducido depende fuertemente del tamaño de la partícula. Varios estudios, sobre la base de los cálculos de dispersión de Mie, se han hecho para calcular los errores de truncamiento para diferentes tipos de dispersión de partículas y para diferentes diseños de nefelómetros. En estos estudios, se han encontrado errores de truncamiento del orden del 10 % - 20 % para distribuciones de tamaño típicas de aerosoles atmosféricos.

Cabe destacar que los cálculos basados en Mie, los errores de truncamiento se limitan a partículas esféricas homogéneas individuales. Obviamente, las partículas no

esféricas son comunes en la atmósfera y en otros lugares. Por ejemplo, las partículas de polvo son generalmente no esféricas y las partículas de la combustión toman la forma de aglomerados como fractales. En consecuencia, para partículas no esféricas se necesitan códigos de dispersión más complejos para calcular errores de truncamiento como una función de la forma y tamaño de las partículas.

La absorción de luz por el aerosol puede medirse después del depósito de los aerosoles sobre los filtros o *in situ*, con el aerosol en su estado natural de suspensión. Existen diversos métodos para medir la absorción de luz por aerosoles. Algunos utilizan la captura del aerosol en filtros, seguido de una medición óptica para determinar la absorción de luz del aerosol. Pero es ideal medir la absorción de luz de aerosoles por medios que no requieren el uso de filtros, y que permitan observar el aerosol más cerca de su estado natural

### 2.5.1 Técnicas basadas en filtros

Las técnicas basadas en filtros para las mediciones de la absorción de la luz del aerosol concentran y depositan aerosoles sobre los filtros de partículas, que pueden ser filtros de membrana con agujeros o filtros de fibra. Las mediciones ópticas de la absorción de luz por aerosol están fuertemente influenciadas por el tipo de filtro y las características del filtro específico que determina el mejoramiento potencial de la absorción debido a la dispersión múltiple por el medio del filtro y las partículas depositadas, ubicación de la partícula en o sobre el medio del filtro, distribución angular de la luz dispersada, cambios en la morfología de la partícula sobre el depósito.

Los aerosoles son depositados con una rapidez de flujo volumétrico  $F$  (conocido) sobre el área del filtro  $A_f$ . El volumen de la muestra ( $V$ ) en un intervalo de tiempo  $\Delta t$  es;

$$V = F\Delta t.$$

Entonces podemos visualizar al volumen de la muestra como que tiene un área  $A_f$ , y una longitud  $l$ ,

$$V = A_f l$$

Si la muestra se mueve con una velocidad ( $v$ ) durante el tiempo  $\Delta t$ , entonces

$$l = v \cdot \Delta t.$$

Por lo tanto, el volumen será

$$V = F \frac{l}{v}$$

Entonces la velocidad ( $v$ ) durante el tiempo  $\Delta t$  de la muestra es:

$$v = \frac{F}{A_f}$$

Si la partícula no dispersará luz podríamos medir el coeficiente de absorción  $B_{abs}$ , con una simple medición de su transmitancia óptica (la fracción de luz incidente, a una longitud de onda especificada, que pasa a través de una muestra) en su estado natural de suspensión o después de su depósito en el filtro.

De acuerdo con la Ley de Beer

$$I = I_0 e^{-(B_{abs} + B_{sca})l} \quad (2.16)$$

Siendo:

$I_0$  : La intensidad transmitida a través de un filtro blanco o del volumen de la muestra desprovista de partículas; e

$I$  : La intensidad transmitida a través de un filtro cargado o del volumen de la muestra conteniendo partículas.

Entonces, (16) queda:

$$I = I_0 e^{-(B_{abs} + B_{sca}) \frac{F \Delta t}{A_f}} \quad (2.17)$$

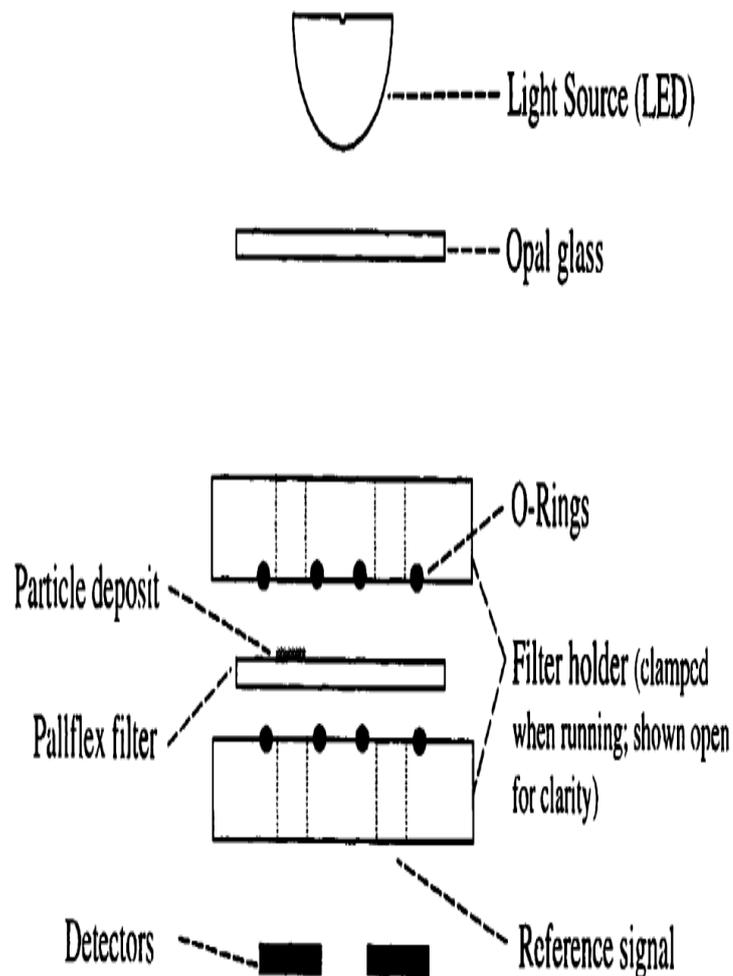
De donde podemos obtener el coeficiente de absorción  $B_{abs}$ ,

$$B_{abs} = \frac{A_f}{F \Delta t} \ln \left( \frac{P_0}{P} \right) - B_{sca} \quad (2.18)$$

Si se conoce el coeficiente de dispersión  $B_{sca}$ , o la partícula no dispersa  $B_{sca} = 0$ , obtenemos el coeficiente de absorción  $B_{abs}$ .

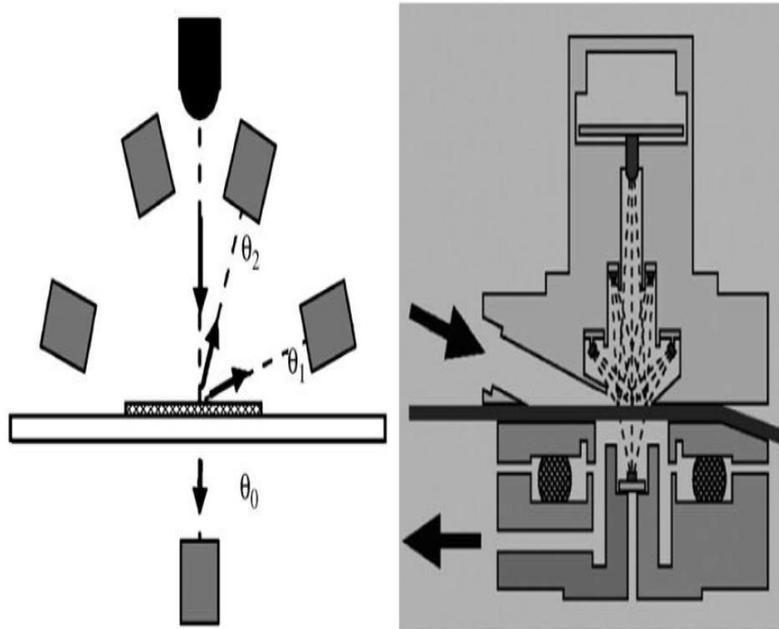
Para las partículas colectadas en sustratos de filtros, se supone que a) la dispersión y la absorción de aerosol no cambian al concentrarlos en una capa delgada; b) la dispersión por el medio de filtro puede despreciarse o está incluida en el término  $B_{sca}$ ; c) las interacciones entre la óptica de los filtros y la óptica de los aerosoles es despreciada (por ejemplo, la dispersión múltiple) y d) la morfología de las partículas no cambia tras el depósito o los cambios no afectan a la óptica. A continuación, como ejemplos, presentamos figuras con los esquemas de algunos equipos que utilizan la técnica basada en filtros.

Ejemplo 1. El Fotómetro de Absorción de Partículas de Hollín (PSAP)



**Figura 2.4** Sección transversal del filtro dispuesto en el PSAP. La muestra es extraída a través de uno de los agujeros, mostrado en la izquierda, y las partículas son depositadas en el filtro. El aire filtrado es extraído a través del agujero mostrado en la derecha para una medición de referencia (Moosmüller et al., 2009).

## Ejemplo 2. El Fotómetro de Absorción de Multi-Ángulo (MAAP)



**Figura 2.5** Sensor óptico del MAAP. Izquierda: Posición de los fotodetectores en ángulos de detección  $\theta_0 = 0^\circ$ ,  $\theta_1 = 130^\circ$  y  $\theta_2 = 165^\circ$ , con respecto al rayo de luz ( $\lambda_{MAAP} = 670 \text{ nm}$ ). A la derecha diseño del sensor de una unidad MAAP, las flechas indican el flujo de aire a través de la unidad del sensor transversal a la cinta de filtro. (Moosmüller et al., 2009).

### 2.5.2 Técnicas *in situ*

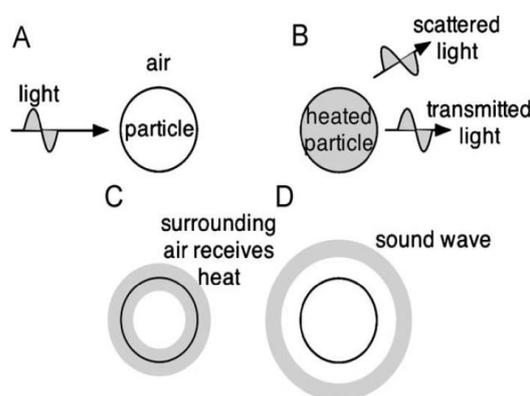
Las técnicas que se basan en el calentamiento y la expansión del aire que rodea las partículas absorbentes y técnicas de extinción-menos-dispersión generalmente miden la suma de los coeficientes de absorción del conjunto de partículas y del aire circundante. Para obtener el coeficiente de absorción del conjunto de partículas es ventajoso utilizar una longitud de onda donde se minimiza la absorción gaseosa de aire y para restar cualquier absorción gaseosa sobrante midiendo periódicamente la absorción de partículas de aire libre (es decir, filtrada) para la sustracción de línea de base. Para la técnica fotoacústica, la potencia óptica se modula a una frecuencia acústica y la transferencia de calor, modulada a la misma frecuencia, el aire circundante genera una onda acústica a tal frecuencia que es detectada con un micrófono.

### 2.5.2.1 El método fotocústico.

El método se basa en el efecto fotoacústico que consiste en la conversión de luz en sonido. La energía electromagnética absorbida por el aerosol se convierte en energía térmica. Debido a que los aerosoles son pequeños, y tienen una conductividad térmica suficientemente alta, el calor absorbido fluirá rápidamente al aire circundante (Terhune and Anderson, 1977). El aire caliente responde expandiendo su volumen y/o presión (Figura 2.6). Colocando el aire cargado con aerosoles en un resonador acústico, y modulando la energía electromagnética a su frecuencia de resonancia, la perturbación variable de la presión (señal acústica) puede amplificarse en el resonador (Arnott et al., 1999). Así, mediante la medición de la presión del sonido que está asociado con la absorción de luz de aerosol, podemos obtener una medida del coeficiente de absorción (Arnott et al., 1999).

### 2.5.2.2 Técnica basada en el índice de refracción.

La técnica basada en el índice de refracción usa una configuración similar al método fotoacústico; sin embargo, el cambio de temperatura de las partículas en el aire circundante se detecta vía los cambios simultáneos en el índice de refracción del aire, por ejemplo, por interferometría.



**Figura 2.6** (A) Luz incidente sobre una partícula. (B) Parte de la luz incidente es absorbida por la partícula, parte es transmitida, y parte es dispersada. La partícula se calienta por la absorción de luz. (C) La transferencia de calor de la partícula al aire que lo rodea. (D) El aire circundante se expande, lo que resulta es una onda acústica de salida (Moosmüller et al., 2009).

### **2.5.2.3 Técnica basada en la incandescencia.**

La técnica basada en incandescencia usa un láser de alta intensidad para calentar las partículas hasta temperaturas muy elevadas y cuantifica estos cambios de temperatura a través de mediciones de su espectro de emisión térmica.

Las técnicas térmicas *in situ* para la medición de la absorción están basadas en el incremento de la temperatura de partículas tras la exposición a la luz. Este incremento de la temperatura puede diagnosticarse a través de la incandescencia de la partícula si es lo suficientemente grande a través del calentamiento y la expansión del aire circundante o para gotitas líquidas individuales monitoreando el cambio del tamaño de la gota de equilibrio con sensibilidad manométrica (a través de la posición espectral de los modos de galería susurrante) como una función de la potencia láser incidente.

### **2.5.2.4 Técnica de extinción-menos-dispersión.**

La técnica de extinción-menos-dispersión mide el coeficiente de extinción y dispersión y obtiene el coeficiente de absorción como la diferencia de los dos, que puede aumentar considerablemente el ruido para los albedos de dispersión simple pequeños.

## **2.6 Antecedentes**

En la Ciudad de México, desde hace varias décadas se vienen realizando diversos estudios y campañas de campo para comprender mejor la evolución y transporte de la pluma de contaminantes. Del 24 de febrero hasta el 22 de marzo de 1997 se realizó la primera campaña “*Investigación sobre Material Particulado y Deterioro Atmosférico-Aerosol and Visibility Evaluation Research (IMADA-AVER)*”, esta campaña tenía como objetivo identificar la naturaleza y causas de las altas concentraciones de  $PM_{10}$  y  $PM_{2.5}$ , deterioro de la visibilidad y alto niveles de ozono en Ciudad de México (Doran et al., 1998). En la primavera del 2003 (31 de marzo-4 de mayo) se realizó la segunda campaña “*The Mexico City Metropolitan Area field experiment (MCMA-2003)*”. El proyecto MILAGRO (*Megacity Initiative: Local and Global Research Observations*) se llevó a cabo en marzo del 2006 y fue la primera campaña de campo de gran escala que se enfoca en una megaciudad tropical. Las publicaciones de los resultados de estas campañas son abundantes. A continuación, haremos una revisión de los estudios

referentes a propiedades ópticas y BC en partículas atmosféricas y sus relaciones con los parámetros meteorológicos y algunos gases atmosféricos, en Ciudad de México y Querétaro.

Baumgardner et al. (2002) analizaron las relaciones entre el carbono negro (BC) y el monóxido de carbono (CO) usando mediciones de dos sitios en la Ciudad de México, Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) y el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP); y seis zonas urbanas en Alemania. Comparan las relaciones BC/CO con la fracción relativa de combustible diésel usado respecto al consumo de combustible total en una zona urbana. Derivan la concentración de carbono negro a partir de las mediciones del coeficiente de absorción obtenidas con un *fotómetro de absorción para partículas de hollín (particle soot absorption photometer, PSAP)* y con una *sección transversal de absorción de masa o coeficiente de absorción específica (mass absorption cross-section, MAC)* derivada de mediciones directas del carbono elemental por la técnica de termo-separación. En esta técnica llamada *análisis de gas desprendido (evolved gas analysis, EGA)*, los filtros son calentados a una razón constante de incremento de temperatura en presencia de oxígeno. El CO<sub>2</sub> desprendido se mide con un analizador infrarrojo y la distribución de carbono como función de la temperatura se utiliza para distinguir carbono orgánico (OC) de carbono elemental (EC). La masa de carbono a una temperatura de 450 °C se asume que es EC y la que está por debajo de esta temperatura se designa como OC. También reportan un valor promedio del coeficiente de absorción específico de  $7 \pm 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  para ambos sitios de la Ciudad de México. Además, el coeficiente de correlación entre BC y CO era mayor a 0.90 para todos los sitios con una pendiente promedio de regresión lineal de 2.2  $\mu\text{g}/\text{mg}$  para Alemania. La pendiente en Ciudad de México fue de 1.1  $\mu\text{g}/\text{mg}$  y 1.0  $\mu\text{g}/\text{mg}$  para los sitios IMP y CCA, respectivamente.

Jiang et al. (2005) colectaron datos de BC, PPAHs, CO, NO<sub>x</sub>, VOCs y PM<sub>2.5</sub> por 75 horas sobre 13 días en el mes de abril del 2003, con un laboratorio móvil, conduciendo en todas direcciones alrededor de la Universidad Autónoma Metropolitana de México (UAM) en Iztapalapa. Estimaron que los motores de los vehículos en Ciudad de México emiten  $1700 \pm 200$  toneladas métricas de BC,  $57 \pm 6$  toneladas de PPAHs,  $1190000 \pm 40000$  toneladas de CO,  $120\ 000 \pm 3000$  toneladas de NO<sub>x</sub>,  $240000 \pm 50000$  toneladas de VOCs y  $4400 \pm 400$  toneladas de PM<sub>2.5</sub>.

Salcedo et al. (2006) reportan estimaciones de carbono negro en aerosoles en modo fino a partir de las mediciones de la absorción de luz del aerosol, usando un *etalómetro* de 7 canales, en el Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental (CENICA) en el sureste de la Ciudad de México, del 31 de marzo al 4 de mayo del 2003. Diseñaron una línea de muestreo para aerosoles en el rango de tamaños 0.1  $\mu\text{m}$  a 2.0  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_2$ ). El instrumento automáticamente estima la concentración de carbono negro, asumiendo que el BC es la única especie de aerosol absorbente en las muestras, con un coeficiente de absorción específico de masa de 19  $\text{m}^2/\text{g}$ . Los valores promedio diario del BC varían de 0.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a 52.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  con un valor promedio de 3.4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y una desviación estándar de 2.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con un máximo temprano por la mañana durante las horas de mayor circulación vehicular.

Doran et al. (2007) estudiaron la evolución de los aerosoles y sus propiedades ópticas pocas horas después de su emisión, en el norte (sitio T1) y noreste (sitio T2) de la Ciudad de México. Enfocaron su estudio a cambios en la absorción específica del carbono negro (BC), su envejecimiento y su composición química. Obtienen estimaciones de la absorción específica del carbono elemental (EC), midiendo el coeficiente de absorción con un *espectrómetro fotoacústico* (*photoacoustic spectrometer, PAS*) operando a la longitud de onda de 870 nm, y al combinarlos con los valores del EC obtenidos con técnicas analíticas calculan valores promedio del coeficiente de absorción sobre periodos de 46 minutos. Concluyen que probablemente casi toda la absorción medida por el PAS en T1 y T2 es debido al EC, porque el polvo y el OC no absorben significativamente en la longitud de onda de las mediciones del PAS.

Baumgardner et al. (2007) reportaron mediciones de 14 días de la concentración en masa del Carbono Absorbente de Luz (LAC) con un *fotómetro de hollín de partícula simple* (*single particle soot photometer, SP2*) en el Centro de Ciencias de la Atmósfera ubicado en el interior del campus de la UNAM, y evaluadas con respecto a concentraciones de monóxido de carbono (CO). Encuentran que la absorción varía de un mínimo de 7  $\text{Mm}^{-1}$  en la madrugada (01:00 LST) a un máximo de 33  $\text{Mm}^{-1}$  a las 06:00 LST. Bond y Bergstrom. (2006), sugieren el nombre de LAC para las sustancias carbonosas absorbentes de luz, como el carbono negro (BC)

Marley et al., (2009) realizaron una comparación de los resultados de las mediciones de absorción y dispersión de luz para aerosoles en modo fino en los sitios

T0 y T1 durante el mes de marzo del 2006. Utilizaron *PSAP* y un *nefelómetro* integrado de 3 longitudes de onda TSI para medir la absorción y dispersión, respectivamente. Encontraron que el rango de valores diario del coeficiente de absorción fue de  $7 \text{ Mm}^{-1}$  a  $107 \text{ Mm}^{-1}$  en T0 y de  $3 \text{ Mm}^{-1}$  a  $147 \text{ Mm}^{-1}$  en T1. Asimismo, los valores diarios para el coeficiente de dispersión oscilaron entre  $16 \text{ Mm}^{-1}$  a  $344 \text{ Mm}^{-1}$  en T0 y de  $2 \text{ Mm}^{-1}$  a  $136 \text{ Mm}^{-1}$  en T1.

Paredes-Miranda et al. (2009) reportan mediciones de coeficientes de absorción usando un *PAS* a una longitud de onda de 532 nm, que se comparan favorablemente con mediciones convencionales efectuadas con un *etalómetro* y un *nefelómetro* TSI. Encontraron que los promedios diarios de los coeficientes de absorción y dispersión de la luz varían entre  $20 \text{ Mm}^{-1}$  y  $80 \text{ Mm}^{-1}$  y entre  $60 \text{ Mm}^{-1}$  y  $170 \text{ Mm}^{-1}$ , respectivamente. El albedo de dispersión simple del aerosol (SSA) a 532 nm fue calculado a partir de las mediciones de dispersión y extinción. Los valores promedio diario del SSA varían de 0.60 y 0.85 con el valor máximo coincidiendo con el pico al medio día y el valor mínimo a las 07:00 h. Estiman que la producción fotoquímica de aerosoles secundarios (inorgánicos y orgánicos) fue de aproximadamente 75% de la concentración de masa del aerosol.

**Tabla 2.1.** Estudios previos sobre propiedades ópticas y BC en Ciudad de México y Querétaro.

Referencia	Periodo medición	Método de determinación BC	Sitios	$B_{\text{scat}}$ $\text{Mm}^{-1}$	$B_{\text{abs}}$ $\text{Mm}^{-1}$	SSA	BC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ $\mu\text{gm}^{-3}/\text{ppm}$
Baumgardner et al. (2002)	22Feb-10Mar 2000	Absorción de luz (PSAP)	IMP CCA	-	-	-	-	0.961 0.874
Jiang et al. (2005)	75h,13 días, (abril) 2003	Absorción de luz (Etalómetro)	UAM Iztapal	-	-	-	-	1.636
Salcedo et al. (2006)	31Mar-4May 2003	Absorción de luz (Etalómetro, $7\lambda$ )	CENICA	-	-	-	0.2-52.7 (3.4)	-
Baumgardner et al. (2007)	13 días 2003-2005	Absorción de luz (SP2)	CCA	-	7-33	-	-	0.873
Marley et al. (2009)	Marzo 2006	Absorción de luz (MAAP, PSAP), Nefelómetro	T0 T1	16-344 (105) 2-136 (53)	7-107 (37) 3-147 (27)	0.47-0.92 (0.73) 0.35-0.86 (0.68)	-	-
Paredes-Miranda et al. (2009)	Marzo 2006	Absorción de luz (PAS)	IMP	60-170	20-80	0.6-0.85	-	-
Subramanian et al. (2010)	Marzo 2006	Absorción de luz (SP2)	Vuelos CDMX	-	-	-	0.05- 1.04	2.89
Retama et al. (2015)	Marzo2013- Marzo2015	Absorción de luz (PAX)	RAMA	37 <sup>a</sup> 41 <sup>b</sup> 35 <sup>c</sup>	-	0.72 0.75 0.76	3.1 2.8 2.3	3.6 <sup>d</sup> 2.1 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> estación seca fría, <sup>b</sup> estación seca caliente, <sup>c</sup> estación lluviosa, <sup>d</sup> día de semana, <sup>e</sup> domingo, ( ) promedio

Baumgardner et al. (2009) evaluaron las propiedades de los gases y las partículas en la capa de mezcla regional (RML), en función de tres patrones de la circulación del aire, en el sitio de montaña Alzomoni (4000 m) que generalmente se encuentra sobre la capa de mezcla regional. Encontraron que el coeficiente de absorción,  $B_{abs}$ , coincide con el patrón del BC y su valor máximo diario es de aproximadamente  $3 \text{ Mm}^{-1}$  y el coeficiente de dispersión,  $B_{sca}$ , correlaciona muy bien con el material particulado orgánico (POM) en todas las direcciones del flujo de aire, siendo su valor máximo diario de aproximadamente  $50 \text{ Mm}^{-1}$ .

Subramanian et al. (2010) durante los vuelos sobre la Ciudad de México, del 18, 19, 22 y 23 de marzo del 2006, encontraron en el extremo occidental concentraciones de BC  $\sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mientras que extremo oriente concentraciones de BC de  $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$  o menores, en el sur de la ciudad, el aire fue relativamente limpio con BC frecuentemente por debajo de  $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Las emisiones de un pequeño incendio en los cerros se muestrearon al sureste de Ciudad de México, con BC de  $1.041 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Los investigadores determinaron una relación de  $2.89 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de carbono negro por 1 ppm de CO, casi el triple de lo encontrado por Baumgardner *et al.* (2002) a nivel del suelo. Asimismo, determinaron que la composición química del carbono negro domina el carbono en 85 % - 95 %; el oxígeno, 3 % - 8 %; y el hidrógeno 1 % - 3 %.

Retama et al. (2015) en el estudio de las tendencias diarias y estacionales en las propiedades de BC y co-contaminantes en Ciudad de México, encontraron promedios estacionales y máximos de  $B_{scat}$ , SSA y BC. El  $B_{scat}$ , presenta promedios de  $37 \text{ Mm}^{-1}$ ,  $41 \text{ Mm}^{-1}$  y  $35 \text{ Mm}^{-1}$  en las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa. Los valores promedios estacionales del SSA, son 0.72, 0.75 y 0.76. El BC presenta el mayor promedio estacional de  $3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  durante la estación seca fría y el menor de  $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en la estación lluviosa; mientras que en la estación seca caliente su valor promedio es  $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Los investigadores determinaron una relación de  $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  y  $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de carbono negro por 1 ppm de CO para un día de semana y domingo, respectivamente.

## **Capítulo 3. Métodos experimentales**

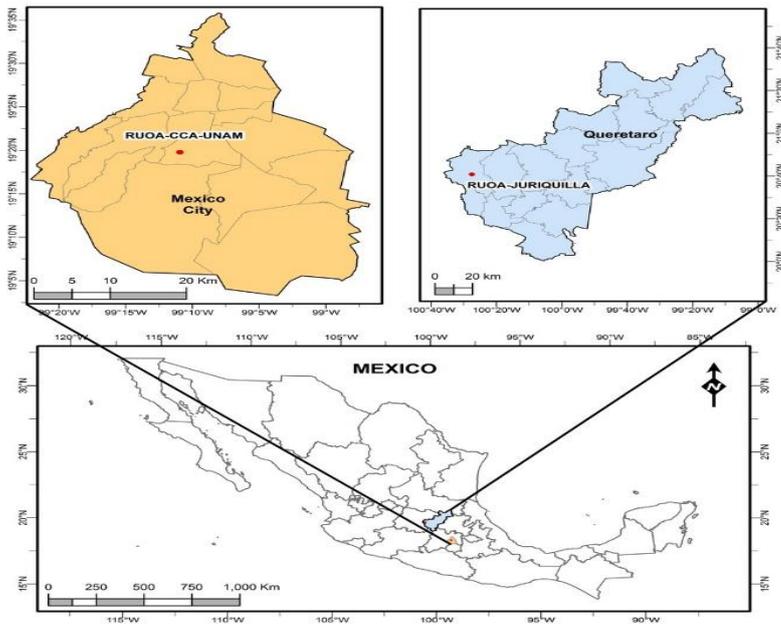
Las mediciones de propiedades ópticas del aerosol atmosférico, contaminantes gaseosos y parámetros meteorológicos (velocidad del viento, humedad relativa, radiación solar y precipitación) presentadas en este estudio se registraron, desde el 1 de noviembre de 2014 hasta el 31 de julio de 2016, en un sitio urbano en la Ciudad de México y en un sitio periurbano en Querétaro. A continuación, se describen estos sitios de medición.

### **3.1 Sitios de medición**

#### **3.1.1 Ciudad de México (UNAM)**

El observatorio UNAM en la Ciudad de México de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos – RUOA, se encuentra en la azotea del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) en el campus de la Universidad Nacional Autónoma de México - UNAM, localizado en el cuadrante sureste de la Ciudad de México ( $19^{\circ}19'34''$  N,  $99^{\circ}10'34''$  O, 2280 metros sobre el nivel del mar) (Fig.3.1). Se tomaron muestras de aire a aproximadamente 15 metros sobre el nivel del suelo (m.s.n.s). El campus está ubicado dentro de un área residencial con muy poca actividad industrial; sin embargo, hay tráfico vehicular cercano. El sitio está a unos 400 m al noroeste de una estación de metro, y hay muchos autobuses de transporte público en sus alrededores (Peralta et al., 2007).

La Ciudad de México tiene un clima subtropical, y se han identificado tres estaciones climáticas: seca fría (noviembre-febrero); seca caliente (marzo-abril) y lluviosa (mayo-octubre) (Jáuregui et al., 1999; Ruiz-Suárez et al., 1999; de Foy et al., 2005; Bravo et al., 2014). El clima durante todo el año está determinado por las dos corrientes alternas regionales principales: los vientos occidentales predominantemente secos que se extienden sobre México durante la estación seca de noviembre a abril asociados con condiciones secas y vientos ligeros (clima anticiclónico), y la corriente húmeda del noreste que trae las lluvias de mayo a octubre (Jáuregui, 1973, 1997, 2002). Estos patrones climáticos y de tiempo tienen una influencia importante en el comportamiento y la distribución de la contaminación durante todo el año (Castro et al., 1997).



**Figura 3.1.** Ubicación de los observatorios UNAM y JQRO de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) en Ciudad de México y Juriquilla-Querétaro, respectivamente.

### 3.1.2 Juriquilla-Querétaro (JQRO)

El observatorio JQRO de la RUOA se encuentra en el campus de la UNAM en Juriquilla, ubicado en el límite norte del Área Metropolitana de Querétaro ( $20^{\circ}42'11''$  N;  $100^{\circ}26'50''$  O, 1893 m.s.n.m) (Fig. 3.1). Las tomas de muestras de aire estaban ubicadas aproximadamente a 15 m.s.n.s. Este campus está rodeado de áreas residenciales y comerciales, que están adyacentes a una carretera con tránsito mixto.

Querétaro tiene 1.2 millones de habitantes (aproximadamente el 45% de la población del estado) y está ubicada a 220 km al noroeste de la Ciudad de México. Su clima predominante es templado semiseco, con un rango de temperatura de  $12^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  y precipitación entre 500 mm y 700 mm (INEGI, 2018). Dos de las principales carreteras de México, la Ruta 45 y la Ruta 57, conectan el noroeste y noreste de México a través de Querétaro (Burgos and Johnson, 2016). El Municipio de Querétaro, por su carácter metropolitano, ha captado el mayor crecimiento industrial y de servicios del estado. Tiene una vocación industrial, destacando la industria metalmecánica desde hace más de 30 años, así como la industria de partes de automóvil y electrónica. Del total de las industrias el 86 % de las empresas exportan su producción (<http://queretaro.gob.mx>).

## **3.2 Métodos e instrumentos de medición.**

Para el análisis de las variaciones temporales de las propiedades ópticas ( $B_{\text{scat}}$ ,  $B_{\text{abs}}$  y SSA), los contaminantes criterio ( $O_3$ ,  $NO_x = NO + NO_2$ , CO y  $PM_{2.5}$ ), concentración en masa de BC,  $CO_2$  y los parámetros meteorológicos (precipitación, humedad relativa, irradiancia solar y velocidad del viento), se obtuvieron sus valores horarios promediando las mediciones registradas en minutos o segundos (en algunos periodos). Posteriormente, los datos horarios se agruparon en las tres temporadas climáticas típicas de Ciudad de México y la región central de la república de México: la temporada seca fría de noviembre a febrero, la temporada seca caliente de marzo a abril y la temporada lluviosa de mayo a octubre (Jauregui et al., 1999; de Foy et al., 2005; Bravo et al., 2014). Asimismo, se agrupó los datos durante todo el período de estudio.

### **3.2.1 Parámetros meteorológicos**

Los parámetros meteorológicos (humedad relativa, radiación solar y velocidad del viento) en los observatorios UNAM y JQRO se midieron con una resolución temporal de un minuto. La precipitación se midió con un radar Doppler Lufft Modelo WS600-UMB con un límite de respuesta de 0.002 mm. La humedad relativa se midió con un dispositivo Lufft Modelo WS600-UMB, que mide la diferencia en la capacidad conductora de un sensor de película de polímero en los cambios de humedad con una sensibilidad del 3 %. La velocidad del viento (intensidad y dirección) se midió con un anemómetro ultrasónico Lufft Modelo WS600-UMB con tres transductores en un plano horizontal (límite de activación mínimo de intensidad de 0.3 m/s y una resolución de la dirección del viento menor que  $3^\circ$ ).

### **3.2.2 Contaminantes criterios**

Las concentraciones de contaminantes criterio: gases ( $O_3$ ,  $NO_x$  y CO) y partículas ( $PM_{2.5}$ ) se midieron con una resolución de tiempo de un minuto. En el observatorio UNAM, la concentración de ozono se midió con un analizador de ozono Teledyne API T400; mientras que en JQRO, se midió con un modelo Thermo Scientific 49i. Ambos analizadores utilizan la tecnología de fotometría de absorción UV, con un límite de detección inferior a 0.03 ppb.

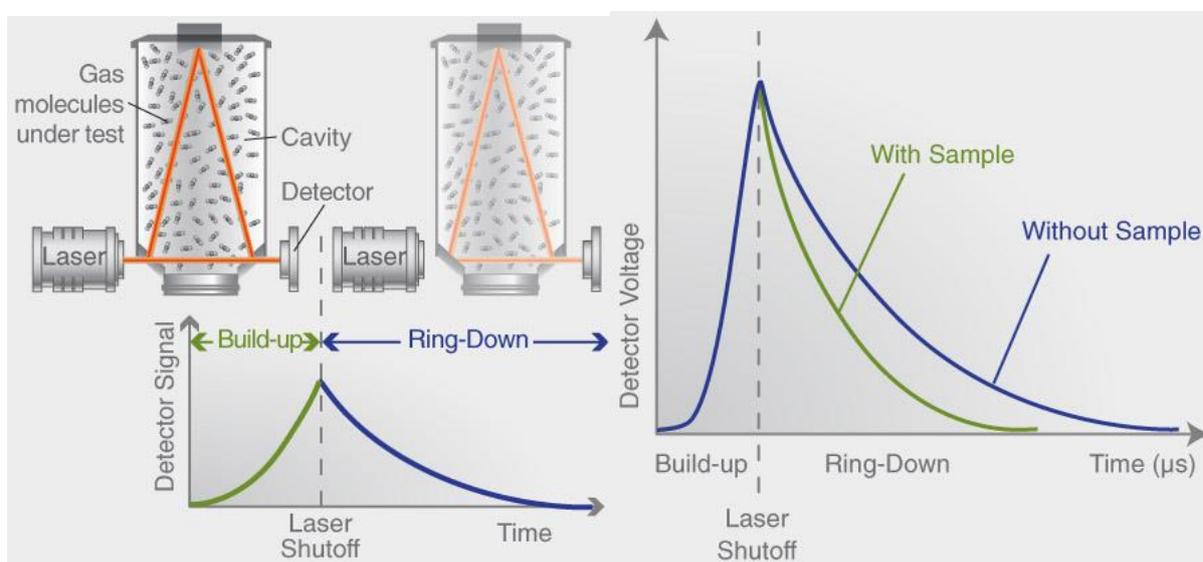
En la UNAM, los óxidos de nitrógeno (NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>) se midieron con un analizador NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> de Teledyne API 200E utilizando tecnología de quimioluminiscencia, con un límite de detección más bajo de 0.40 ppb. En JQRO, se utilizó un analizador NO-NO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> de Thermo Scientific 42i con un límite de detección más bajo de 0.40 ppb (tiempo promedio de 60 segundos).

La concentración de PM<sub>2.5</sub> se midió con un monitor continuo de partículas ambientales C14 FH62C14 (FH62C14) de Thermo Andersen BAM, en la UNAM; mientras que en JQRO, se utilizó un equipo Thermo Scientific FH62C1410, que es un monitor de masas de partículas radiométricas capaz de proporcionar mediciones en tiempo real. El monitor FH62C14 incorpora mediciones promediadas en el tiempo de un sensor de masa integral de atenuación beta. Se utiliza un cabezal EPA para la separación de las partículas por tamaño, el límite inferior de detección es menor que 4 µg/m<sup>3</sup> para promedios de una hora.

### **Analizador CRDS**

Un analizador CRDS (*Cavity Ring-Down Spectroscopy*, CRDS, G2401, Picarro Inc.) fue utilizado para realizar mediciones continuas y simultáneas del CO y CO<sub>2</sub> atmosférico en niveles de trazas. La técnica del CRDS está implementándose exitosamente en un analizador de gases de efecto invernadero a nivel de superficie. En la CRDS, una muestra de gas es introducida en una cavidad óptica altamente fina y la absorbancia óptica de la muestra está determinada por la tasa de disipación de luz en la cavidad óptica, así se provee de mediciones de concentraciones o relaciones isotópicas de una especie de gas particular de interés. Los componentes que hacen un espectrómetro de cavidad tipo “*ring-down*” básico son un láser, una cavidad óptica altamente fina consistente de dos o más espejos y un fotodetector (Crosson, 2008; Chen et al., 2010). Durante las mediciones, la luz en una longitud de onda específica de un diodo láser es dirigida a una pequeña cavidad óptica resonante (35 cm<sup>3</sup>) definida por dos o más espejos de alta reflectividad. La intensidad de la luz dentro de la cavidad luego se acumula con el tiempo y se monitorea a través de un segundo espejo parcialmente reflectante usando un fotodetector ubicado fuera de la cavidad. El fotodetector detecta la pequeña cantidad de luz que se filtra a través de uno de los espejos para producir una señal que es directamente proporcional a la intensidad en la cavidad. Las mediciones “*ring-down*” se realizan apagando rápidamente el láser (cuando la acumulación de luz en la cavidad alcanza la intensidad requerida) y

mediendo la intensidad de la luz en la cavidad a medida que decae exponencialmente con una constante de tiempo,  $\tau$ , que depende de las pérdidas debidas a los espejos de la cavidad y la absorción y dispersión de la muestra que se está midiendo. Después de apagar el láser, la mayor parte de la luz permanece atrapada dentro de la cavidad durante un largo período de tiempo. La luz circula en la cavidad aproximadamente 100000 veces, viajando 20 km o más (Figura 3.2). La alta precisión del CRDS proviene de una longitud de trayectoria increíblemente larga, que proporciona niveles de detección de trazas para las cuatro especies de gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Crosson, 2008).



**Figura 3.2** Vista esquemática del analizador *Cavity Ring-Down Spectroscopy* (CRDS). La medición *ring-down*, se produce cuando la cavidad se llena de moléculas de gas bajo observación (curva verde), el láser se apaga y el detector registra la caída de señal acumulada en la cavidad (curva azul). ([http://www.picarro.com/technology/cavity\\_ring\\_down\\_spectroscopy](http://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy)).

La energía decae en la cavidad, a través de mecanismos de pérdida exponencialmente en el tiempo. Esta disminución de energía se mide, en función del tiempo, en el fotodetector y se conoce como "*ring-down*". Los perfiles "*ring down*" se transforman en una curva de absorción con una forma bien definida. La concentración de gas de cada especie está determinada por un ajuste multiparamétrico a la forma de la curva y son proporcionales al área bajo la curva. El monitor de longitud de onda controla la posición del láser con alta precisión, asegurando que la medición sea independiente de las especies potencialmente interferentes del gas (<http://www.picarro.com>).

La incertidumbre, para una resolución temporal de un segundo, en las mediciones para el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) son menores que 2 ppb y 50 ppb; respectivamente. El límite de detección para el CO es menor que 30 ppb; y del CO<sub>2</sub> es menor que 200 ppb.

### 3.2.3 Propiedades ópticas

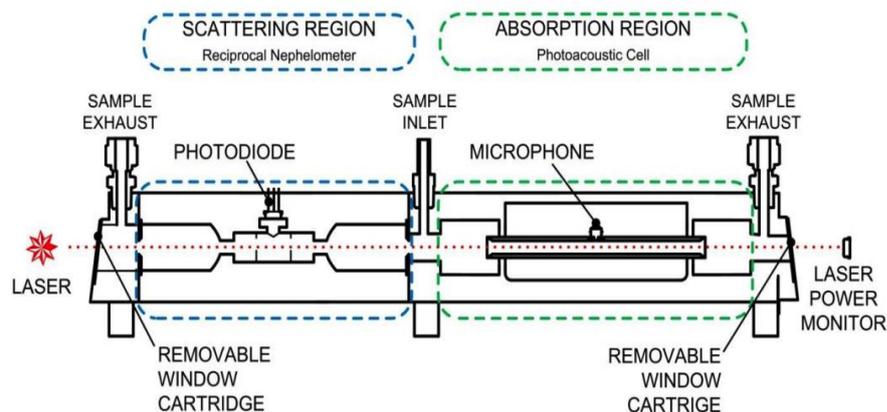
Los coeficientes de dispersión y absorción de la luz por partículas con un diámetro aerodinámico menor que 2.5  $\mu\text{m}$  se midieron *in situ* utilizando un extinciómetro fotoacústico (*photoacoustic extinctionmeter, PAX, DMT Inc.*)

#### El Extinciómetro Fotoacústico (PAX)

Este instrumento realiza mediciones simultáneas del coeficiente de dispersión ( $B_{\text{scat}}$ ) y del coeficiente de absorción ( $B_{\text{abs}}$ ) de aerosoles, y con base en estos coeficientes, deriva el albedo de dispersión simple (*single scattering albedo, SSA*) y la concentración de masa de carbono negro (BC). Utiliza un diodo láser modulado a 1500 Hz y a una longitud de onda de 870 nm. Esta longitud de onda infrarroja estándar es altamente específica para partículas de carbono negro. La Figura 3.3 muestra la celda de dispersión (región de dispersión) y la celda de absorción (región de absorción) del PAX. Un flujo nominal de muestras de aerosol de 1 L/min pasa a través del PAX utilizando una bomba de vacío interna controlada por dos orificios críticos. El flujo se divide entre el nefelómetro y un resonador fotoacústico para mediciones simultáneas de los coeficientes de dispersión y absorción, respectivamente. Las mediciones de absorción utilizan tecnología fotoacústica (Arnott et al., 1999, 2000). Un rayo láser dirigido a través de la corriente de aerosol se modula a la frecuencia de resonancia de la cámara acústica. Las partículas absorbentes se calientan y transfieren rápidamente el calor al aire circundante. El calentamiento periódico produce ondas de presión que pueden detectarse con un micrófono sensible. El coeficiente de absorción es directamente proporcional a la presión detectada por el micrófono.

El PAX utiliza un nefelómetro recíproco de amplia integración angular para medir el coeficiente de dispersión de la luz. La medida de dispersión responde a todos los tipos de partículas independientemente de su composición química, estado de

mezcla o morfología. El valor de BC se obtiene dividiendo el valor de  $B_{abs}$  entre el valor de la sección transversal de absorción de masa específica (MAC). En el presente estudio consideramos el valor estándar de MAC de  $4.74 \text{ m}^2/\text{g}$ , obtenido a partir del valor del MAC de  $7.75 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $550 \text{ nm}$  y utilizando la relación inversa de la longitud de onda al MAC, recomendado por Bond and Bergstrom (2006). La dispersión de la luz y la absorción de las partículas dependen de su composición química, el estado de mezcla y la morfología (Arnott et al., 1999; Paredes-Miranda et al., 2009; Retama et al., 2015).



**Figura. 3.3** Vista esquemática de la celda de dispersión (región de dispersión) y la celda de absorción (región de absorción) del PAX (<http://dropletmeasurement.com>)

Para garantizar que las partículas que ingresan en la corriente de partículas al PAX sean de diámetro aerodinámico menor que  $2.5 \mu\text{m}$ , se utilizó un ciclón separador de partículas  $\text{PM}_{2.5}$  en la entrada, con la finalidad de eliminar las partículas más grandes. El PAX se conectó al ciclón mediante tubos conductores de  $3/8''$ . Las pérdidas de transmisión son insignificantes al caudal de  $1 \text{ Lpm}$  (Retama et al., 2015).

La incertidumbre en el  $B_{scat}$  y  $B_{abs}$  medido es  $\pm 10 \%$  y  $\pm 20 \%$ , respectivamente. Esta incertidumbre se debería a la precisión con la que se puede calibrar el instrumento, el error de truncamiento y las pérdidas aerodinámicas en el sistema de entrada que lleva el aire ambiental a las cámaras de muestreo. Los valores del MAC dependen de la composición y distribución del tamaño del carbono negro (Bond and Bergstrom, 2006), la incertidumbre en el MAC es del orden del  $50\%$  y, por lo tanto, el BC que se obtiene de  $B_{abs}$  y el MAC es aproximadamente  $55\text{-}60\%$  (Retama et al., 2015). El límite de detección del PAX es aproximadamente de  $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## Calibración del PAX

El PAX cuenta con dos celdas, en una se encuentra el nefelómetro para la medición del coeficiente de dispersión; en la otra, el resonador fotoacústico para medir el coeficiente de absorción. En consecuencia, la calibración del PAX requiere calibrar su nefelómetro y su resonador fotoacústico (Arnott et al., 2000).

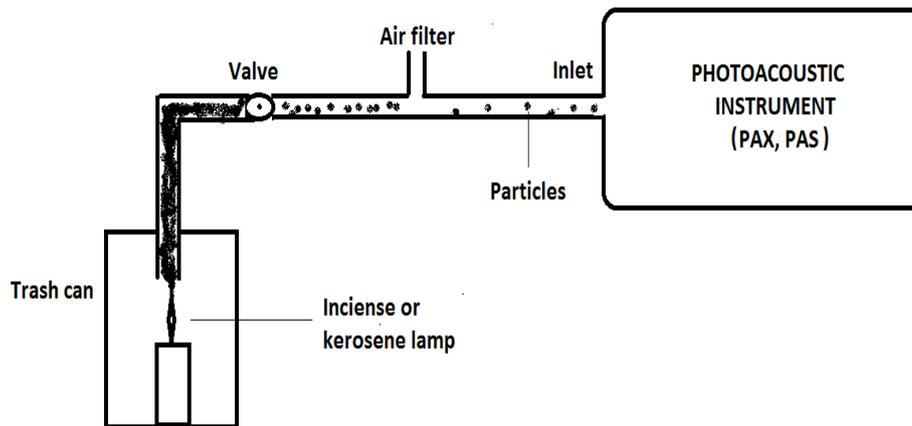
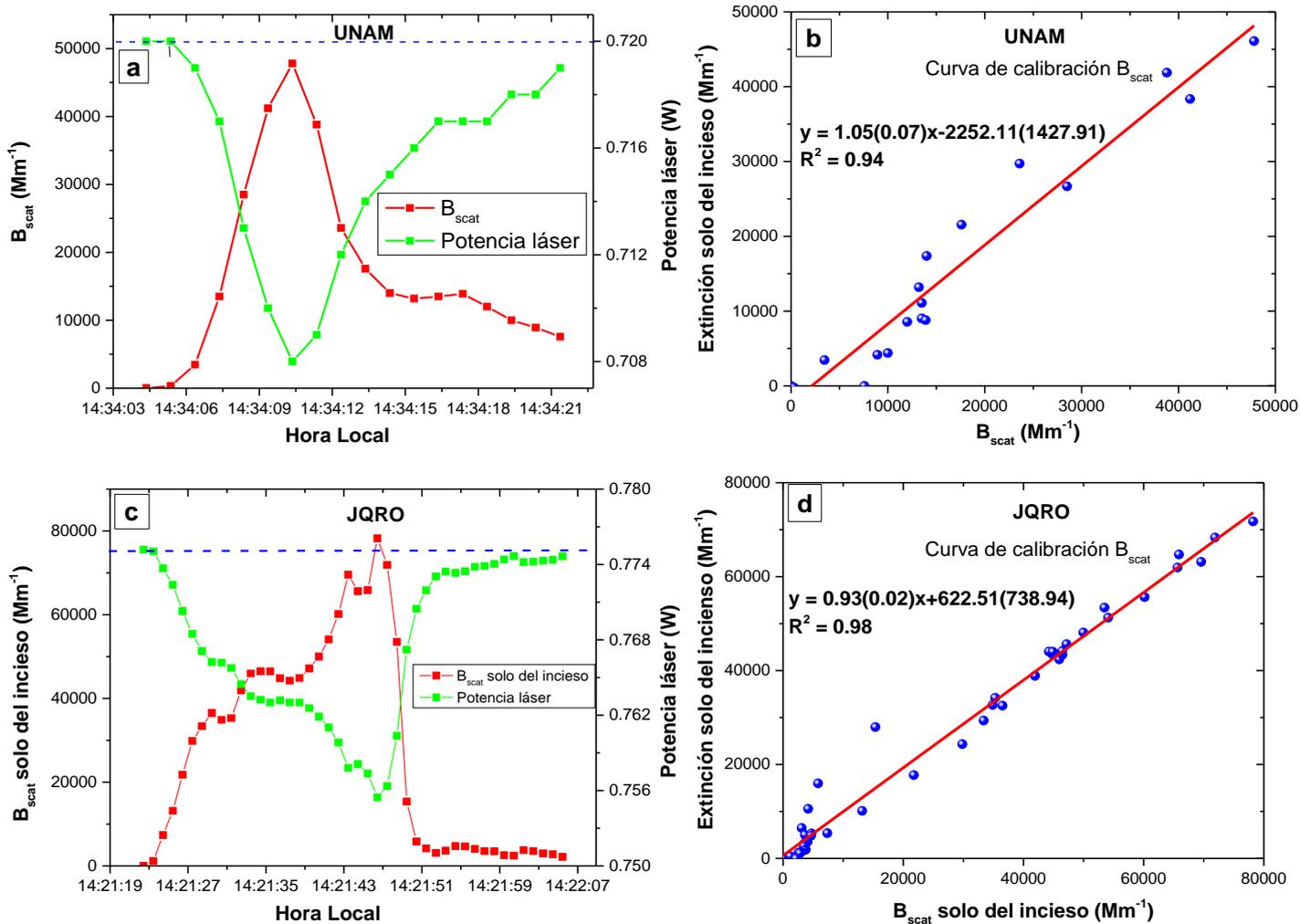


Figura 3.4. Esquema utilizado en la calibración del PAX

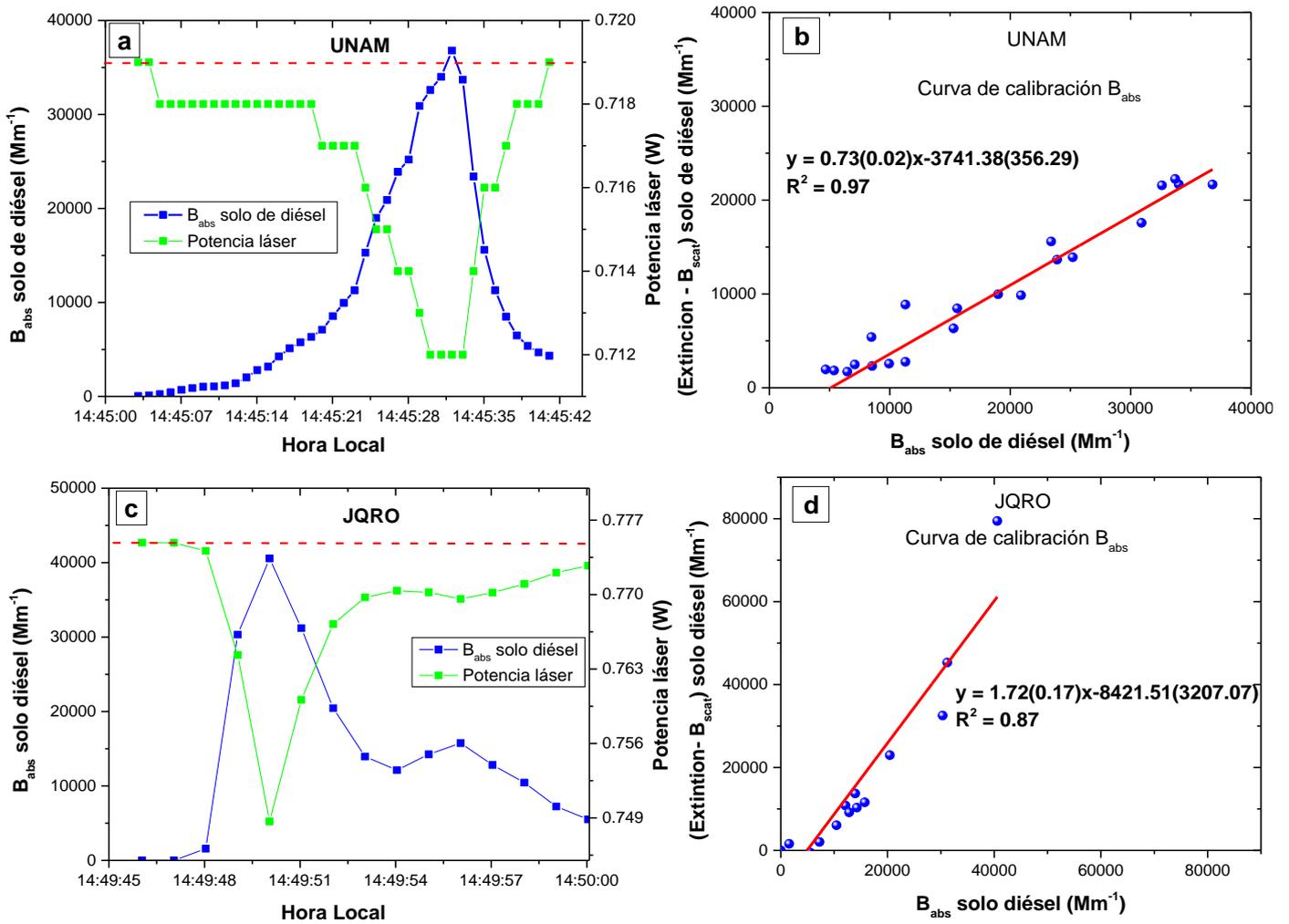
La Figura 3.4 representa el esquema de calibración para las dos celdas del PAX, se utilizaron concentraciones suficientemente altas de partículas dispersantes o absorbentes, para la calibración del nefelómetro o del resonador fotoacústico, respectivamente. La válvula regula el paso hacia el instrumento del humo generado de la combustión incompleta del incienso (calibración del nefelómetro) o del diésel (calibración del resonador fotoacústico). El filtro de aire diluye y enfría el humo generado. Para permitir que el humo caliente se enfríe antes de entrar al equipo y evitar un calentamiento directo, la entrada del PAX fue colocada lo suficientemente alto respecto de la fuente de combustión.



**Figura 3.5.** Los paneles a y c muestran las gráficas de  $B_{scat}$  y la potencia láser en el corto intervalo de tiempo de calibración para los sitios UNAM y JQRO, respectivamente. Los paneles b y d, muestran las curvas de calibración para  $B_{scat}$  en estos dos sitios. La pendiente y la ordenada al origen se muestran con sus respectivas desviaciones estándar (entre paréntesis).

### Calibración del nefelómetro.

Para calibrar el nefelómetro se utilizó concentraciones de humo que produce la combustión de un incienso, debido a que las partículas que se generan son altamente dispersantes y absorben débilmente. Concentraciones elevadas de estas partículas en el equipo dan lugar a una pérdida de potencia láser debido a la fuerte extinción de la energía; de tal manera, que el coeficiente de dispersión de la luz medido por el PAX concuerda bien con el coeficiente de extinción teórico obtenido a partir de la ley de Beer-Lambert (Arnott et al., 2000). La Figuras 3.5a-d muestran los resultados obtenidos en la calibración del nefelómetro del PAX, tanto en UNAM como en JQRO.



**Figura 3.6** Los paneles **a** y **c** muestran las gráficas de  $B_{abs}$  y la potencia láser en el corto intervalo de tiempo de calibración para los sitios UNAM y JQRO, respectivamente. Los paneles **b** y **d**, muestran las curvas de calibración para  $B_{abs}$  en estos dos sitios. La pendiente y la ordenada al origen se muestran con sus respectivas desviaciones estándar (entre paréntesis).

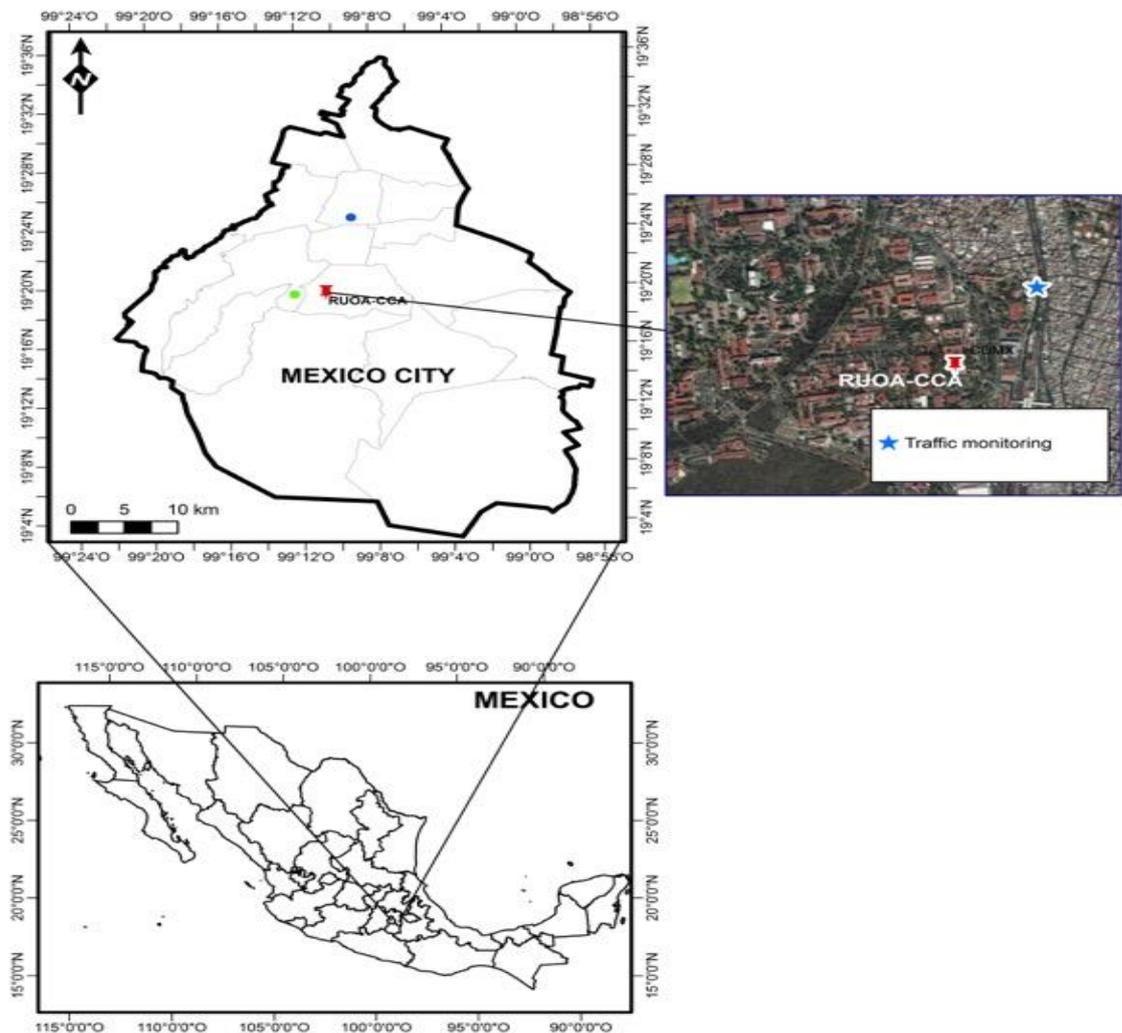
### Calibración del resonador fotoacústico

Las altas concentraciones de carbono negro (partículas altamente absorbentes) que produce la combustión de la mecha de una lámpara de querosene o diésel, se utilizaron en la calibración del resonador fotoacústico (Arnott et al., 2000). Cuando elevadas concentraciones de partículas absorbentes ingresan en el resonador acústico, la potencia láser sufre una fuerte caída debido a la extinción, de tal manera que el coeficiente de absorción de la luz medida por el PAX concuerda bien con la diferencia entre el coeficiente de extinción teórico (obtenido a partir de la ley de Beer-Lambert) y el coeficiente de dispersión medido. Las Figuras 3.6a-d muestran los resultados obtenidos en la calibración del coeficiente de absorción del PAX en la UNAM y JQRO.

### 3.3 Metodología para determinar la densidad del tráfico.

El tráfico vehicular se monitoreo en la Avenida Delfín Madrigal (19°19'42"N, 99°10'26"O), a una distancia aproximada de 300 metros y en dirección noreste del observatorio de la RUOA en la UNAM (representado por la estrella de color azul en la Figura 3.7).

Para obtener la densidad del tráfico, se ubicó e instaló una cámara filmadora en una habitación del primer piso de una casa en la avenida Delfín Madrigal, procurando que filme ambas vías de la avenida. El monitoreo del tráfico se realizó del 25 de agosto al 04 de noviembre del 2017 abarcando las 24 horas del día. Cada cierto periodo de tiempo, dependiendo de la capacidad de almacenamiento de la memoria, se procedía a cambiar la memoria y guardar las filmaciones en una carpeta de archivo en una computadora.



**Figura 3.7.** Ubicación del sitio de monitoreo del tráfico en la Avenida Delfín Madrigal al noreste del observatorio de la RUOA, en el Centro de Ciencias de la Atmósfera -UNAM.

Para obtener el ciclo diario de la densidad del tráfico, se visualizaron los videos de los días: lunes 28 de agosto y domingo 03 de setiembre del 2017 con la finalidad de contar y clasificar por cada hora el número de vehículos que transitaban por la avenida Delfín Madrigal. La clasificación se realizó en dos tipos de vehículos: vehículos pesados a diésel y el total de vehículos. La diferencia es considerada como el número de vehículos ligeros a gasolina.

### **3.4 Metodología para evaluar inventario de emisiones.**

Kondo et al. (2006), en la investigación de las tasas  $\Delta BC/\Delta CO$  realizadas en Tokio, estimaron los valores  $\Delta BC/\Delta CO$  de tres maneras diferentes: (1) la pendiente de la recta obtenida por un ajuste mediante el método de mínimos cuadrados en los diagramas de dispersión BC-CO; (2) la pendiente de la recta ajustada por mínimos cuadrados (asumiendo que la recta pasa por el origen ) en los diagramas de dispersión  $\Delta BC-\Delta CO$ ,  $\Delta$  representa al valor absoluto del contaminante menos su valor de fondo. Los valores de fondo de BC ( $BC_0$ ) y CO ( $CO_0$ ) se definen como la mediana de los valores por debajo del rango  $3-\sigma$ , es decir el percentil 1.25 de los datos de BC y CO para cada periodo de estudio (Kondo et al., 2006; Zhuang et al., 2014); (3) el valor de la mediana de todos los datos  $\Delta BC/\Delta CO$ . Las estimaciones derivadas de los tres métodos producen tres valores diferentes de  $\Delta BC/\Delta CO$ . Estos valores generan un rango de valores de  $\Delta BC/\Delta CO$ , para efectos de comparación utilizan el valor de la mediana de las tres estimaciones.

Por otro lado, Han et al. (2009) en el estudio de las variaciones temporales del carbono elemental en Beijing, determinan las pendientes de las correlaciones de BC-CO ( $\Delta BC/\Delta CO$ ), BC-CO<sub>2</sub> ( $\Delta BC/\Delta CO_2$ ) y CO-CO<sub>2</sub> ( $\Delta CO/\Delta CO_2$ ) utilizando análisis de regresión bivalente, donde  $\Delta BC = BC - BC_0$ ;  $\Delta CO = CO - CO_0$ ; y  $\Delta CO_2 = CO_2 - CO_{2,0}$ . El valor de fondo de CO<sub>2</sub> ( $CO_{2,0}$ ) se define como la mediana de los valores por debajo del rango  $2-\sigma$  (Han et al., 2009).

En el presente estudio, para estimar las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO$  utilizamos la metodología propuesta por Kondo et al. (2006) y Han et al. (2009); y, hacemos extensivo el método de Kondo et al. (2006) para derivar las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$ . Las pendientes de las correlaciones ( $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$ ) fueron evaluadas para cada hora del ciclo diario. De las 24 pendientes

obtenidas, se excluyeron aquellas con un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) menor que 0.4. Asimismo, no se consideraron en los cálculos de las relaciones los datos con  $\Delta BC < 0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\Delta CO < 30 \text{ ppb}$  y  $\Delta CO_2 < 200 \text{ ppb}$ , por ser menores al límite de detección de los instrumentos de medición.

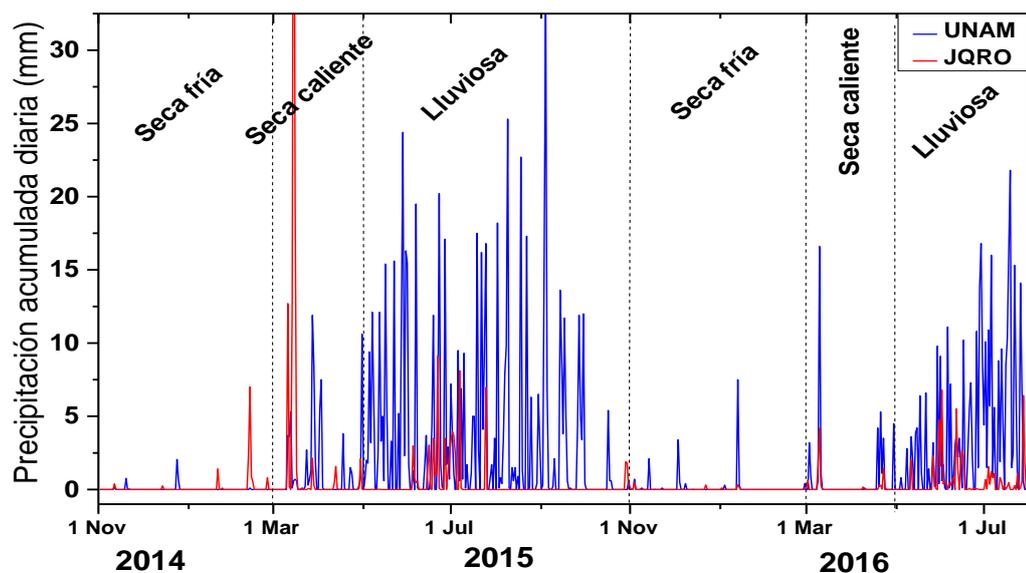
Con las tres estimaciones realizadas para las tasas  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$ , se define un rango de validez, el cual contiene valores mínimos y máximos para cada hora del ciclo diario. Las relaciones de emisión  $BC/CO$ ,  $BC/CO_2$  y  $CO/CO_2$ , obtenidas del inventario de emisiones de Ciudad de México-2014 se comparan con el rango de validez estimado de las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$ .

## Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo presentamos los resultados de las observaciones de los parámetros meteorológicos, gases contaminantes y propiedades ópticas, durante todo el periodo de mediciones (21 meses) y agrupadas en temporadas. Asimismo, se discuten estos resultados, mediante tablas y gráficas; las mismas que se elaboraron a partir de los datos horarios. Las estadísticas de los valores horarios de los parámetros meteorológicos, gases contaminantes y propiedades ópticas se muestran en la Tabla 4.1, Tabla 4.2 y Tabla 4.3, respectivamente.

### 4.1 Mediciones meteorológicas

La Figura 4.1 muestra las series de tiempo de la precipitación diaria acumulada en UNAM y JQRO, durante todo el período de estudio. El período completo de medición (21 meses) se clasificó en: temporada seca fría (noviembre de 2014 a febrero de 2015 y noviembre de 2015 a febrero de 2016), temporada seca caliente (marzo a abril de 2015 y marzo a abril de 2016), y temporada de lluvias (mayo a octubre de 2015 y mayo a julio de 2016). En la UNAM, los episodios de lluvia ocurren de mayo a octubre; mientras que en JQRO de junio a julio, con lluvias esporádicas en otras estaciones (Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Series de tiempo de la precipitación diaria acumulada durante el periodo de estudio completo de 01 de noviembre del 2014 al 31 de julio del 2016 en los sitios UNAM y JQRO. El periodo de estudio cubre las temporadas: seca fría 2014-2015 y 2015-2016, seca caliente 2015 y 2016, lluviosa 2015 y 2016.

La Tabla 4.1 muestra las estadísticas estacionales de la humedad relativa, la irradiancia solar y la velocidad del viento en los dos sitios de medición. En ambos lugares, la humedad relativa aumenta durante la temporada de lluvias y disminuye en la estación seca caliente, los valores promedio más altos de irradiación solar y velocidad del viento se producen en la estación seca caliente.

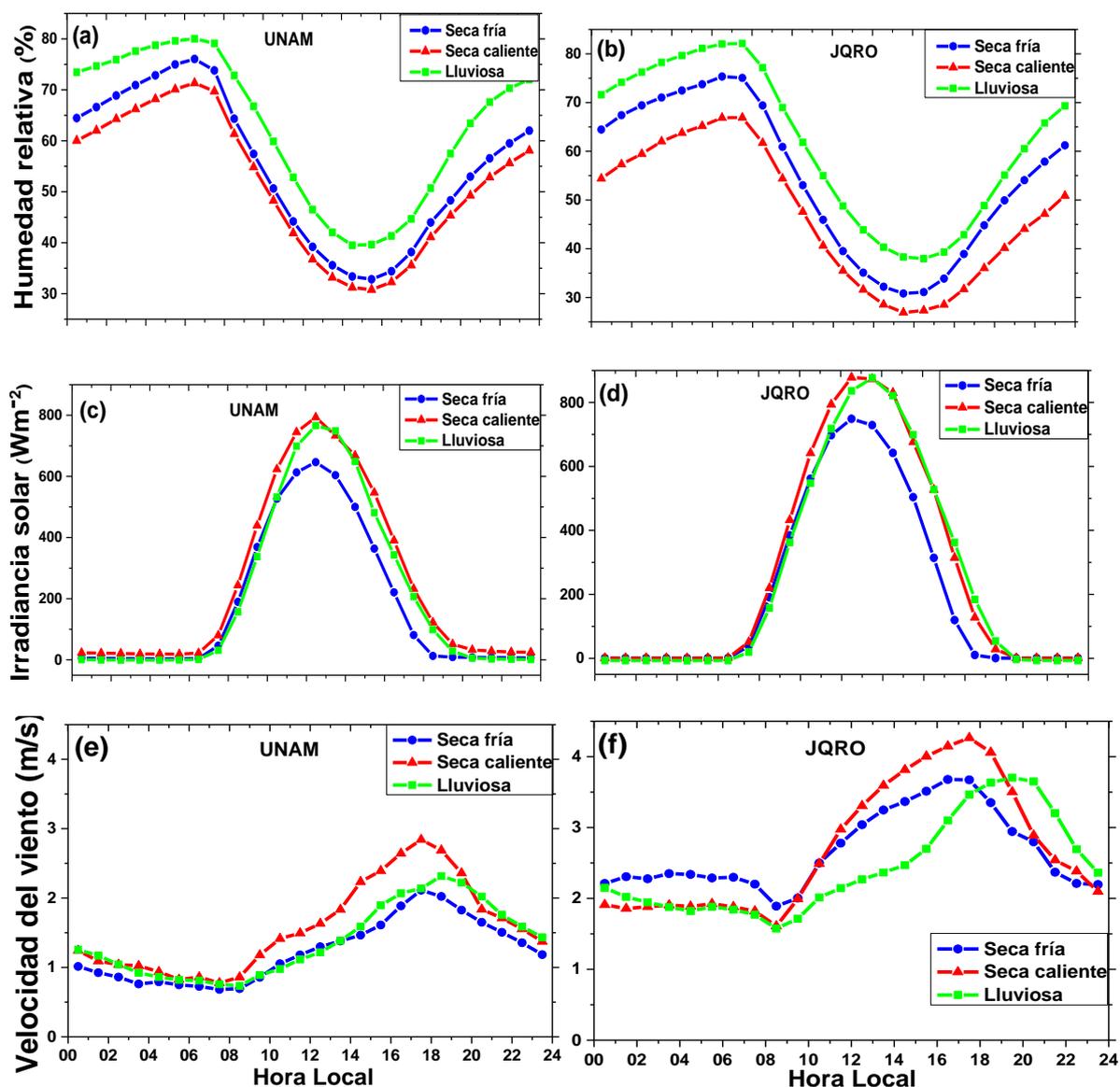
**Tabla 4.1.** Estadística estacional de los parámetros meteorológicos en la UNAM (Ciudad de México) y JQRO (Juriquilla-Querétaro). Seca fría: noviembre a febrero; seca caliente: marzo a abril; Lluviosa: mayo a octubre.

Parámetros Meteorológicos	Estadística	UNAM				JQRO			
		Seca fría	Seca caliente	Lluviosa	Periodo completo	Seca fría	Seca caliente	Lluviosa	Periodo completo
Humedad relativa (%)	Mínimo	6	8	11	6	6	4	7	4
	Promedio	53	48	64	57	55	47	63	57
	D.E*	19	20	19	20	22	22	20	22
	Máximo	96	94	96	96	99	97	99	99
Irradiancia solar (W/m <sup>2</sup> )	Mínimo	0	0	0	0	0	0	0	0
	Promedio	176	255	217	208	206	267	261	241
	D.E*	251	310	298	284	292	355	345	329
	Máximo	979	1136	1116	1136	1000	1132	1154	1154
Velocidad viento (m/s)	Mínimo	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	Promedio	1.3	1.6	1.4	1.4	2.7	2.7	2.5	2.6
	D.E*	0.9	1.3	0.9	1.0	1.5	1.7	1.4	1.5
	Máximo	6.4	8.2	5.7	8.2	9.0	11.6	10.1	11.6

\* Desviación estándar

La Figura 4.2 (a-f) muestra los ciclos diarios estacionales de humedad relativa, irradiancia solar y velocidad del viento, en UNAM y JQRO durante todo el período de mediciones. En la UNAM, el ciclo diario de humedad relativa muestra un máximo a las 06:00-07:00 Hora Local (HL) y un mínimo (15:00-16:00 HL) durante todas las estaciones (Figura 4.2a). Se observa un similar patrón diario de humedad relativa en JQRO, su valor máximo se da a las 07:00-08:00 HL y su valor mínimo alrededor de las 15:00-16:00 HL durante las tres estaciones (Figura 4.2b). Además, la irradiancia solar en ambos sitios (Figuras 4.2c y 4.2d) muestra el mismo patrón durante todas las estaciones. Aumenta desde su valor mínimo temprano en la mañana hasta un máximo (12:00-13:00 HL). Las tendencias diarias de la velocidad del viento en UNAM (Figura 4.2e) y JQRO (Figura 4.2f) muestran el mismo patrón, con un mínimo en la mañana y el máximo en la tarde. En la UNAM, el valor mínimo de la velocidad del viento se da a las 07:00-08:00 HL durante las tres estaciones, y el máximo a las 17:00-18:00 HL en las estaciones secas, y una hora más tarde en la estación lluviosa. En JQRO, el mínimo es de 08:00-09:00 HL durante todas las estaciones, mientras que el máximo se alcanza

de 17:00-18:00 HL en las estaciones secas y dos horas más tarde en la temporada de lluvias. Durante las tres estaciones, la velocidad del viento diaria promedio es de más de 2 m/s (velocidad del viento intermedia), mientras que en la UNAM es inferior a 2 m/s (velocidad del viento débil). En ambos sitios, los valores más altos de la velocidad del viento se producen durante la estación seca caliente.



**Figura 4.2.** Ciclos diarios de: humedad relativa (a, b); irradiancia solar (c, d); velocidad del viento (e, f), en los sitios UNAM (paneles de la izquierda) y JQRO (paneles de la derecha), durante las tres estaciones.

## 4.2 Contaminantes criterio

### 4.2.1 Gases

En ambos sitios, la estación seca caliente tiene el promedio máximo de ozono y la estación seca fría el mínimo (Tabla 4.2). Además, la estación seca fría tiene los

promedios máximos de NO<sub>x</sub>, y la estación lluviosa los mínimos. Las concentraciones de NO<sub>x</sub> en la UNAM son más del doble que las de JQRO.

La Figura 4.3 (a-f) compara los ciclos diarios de O<sub>3</sub>, NO y NO<sub>2</sub> en UNAM y JQRO durante las tres estaciones. En la UNAM se observan las siguientes características: en la madrugada, la concentración de NO aumenta debido a las emisiones de los vehículos y alcanza su máximo aproximadamente durante la densidad máxima del tráfico. Al mismo tiempo, el NO alcanza su máximo y la concentración de ozono comienza a aumentar. Posteriormente, el NO<sub>2</sub> alcanza su máximo. Los niveles de ozono son relativamente bajos temprano en la mañana (en horas de NO máximo) y aumentan significativamente alrededor del mediodía, cuando la concentración de NO cae a sus valores mínimos. La altura de la capa límite planetaria es probablemente baja en la mañana, atrapando la contaminación, y con la velocidad del viento baja en ese momento, se evita que la contaminación se elimine. A diferencia de la Ciudad de México, en JQRO, el NO<sub>2</sub> comienza a disminuir al mismo tiempo que NO (entre las 07:00 HL y las 09:00 HL, dependiendo de la temporada).

**Tabla 4.2** Estadística estacional de contaminantes criterio en la UNAM (Ciudad de México) y JQRO (Juriquilla-Querétaro)

Contaminantes criterio	Estadística	UNAM				JQRO			
		Seca fría	Seca caliente	Lluviosa	Periodo completo	Seca fría	Seca caliente	Lluviosa	Periodo completo
O <sub>3</sub> (ppb)	Mínimo	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	0.4	0.3	0.3
	Promedio	26.4	350	34.0	31.4	27.3	35.8	32.8	31.4
	D.E*	28.3	31.1	31.2	30.4	16.4	18.6	16.8	17.4
	Máximo	135.5	164.0	171.0	171.0	85.4	94.0	104.2	104.
NO <sub>x</sub> (ppb)	Mínimo	4.2	4.0	4.0	4.0	0.4	0.4	0.4	0.4
	Promedio	52.2	38.2	35.2	42.6	20.7	18.3	13.2	17.6
	D.E*	37.7	33.0	24.8	32.9	23.8	21.8	16.8	21.4
	Máximo	267.5	248.0	288.0	288.0	317.4	160.6	140.6	317.4
PM <sub>2.5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Mínimo	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Promedio	21.0	19.1	16.6	18.8	12.3	13.5	13.1	12.9
	D.E*	14.7	10.0	9.3	12.0	8.4	8.1	8.1	8.2
	Máximo	302.0	104.0	74.0	302.0	81.5	51.4	57.1	81.5

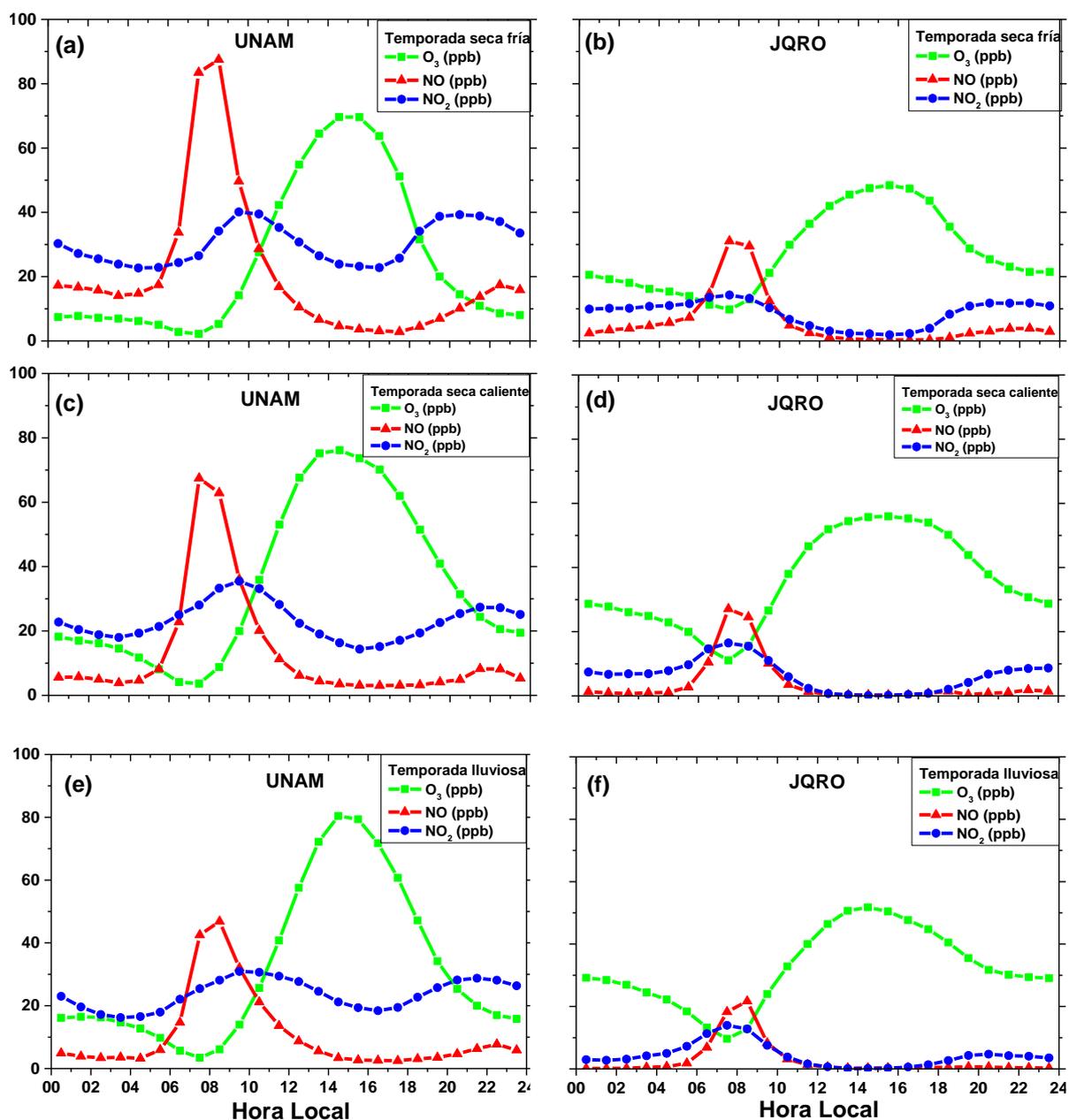
\* Desviación estándar

Está bien documentado que el ciclo diario del ozono presenta cuatro etapas: arrastre nocturno de precursores de ozono (**transferencia**), inhibición de la formación de ozono en la mañana debido a la titulación con NO (**inhibición de ozono**);

producción fotoquímica de ozono o acumulación de ozono desde el final del período de inhibición hasta el momento en que el ozono alcanza su máximo (**acumulación de ozono**), y el consumo de ozono durante el período desde el máximo de ozono hasta la media noche debido a la titulación de ozono por emisiones frescas de NO durante la tarde (**post ozono máximo**). (Fujita et al., 2000; Tang et al., 2008). En la Figura 4.3 (a-f), utilizamos el tiempo en la mañana cuando se cruzan NO y O<sub>3</sub> (es decir,  $t_{NO=O_3}$ ) como señal del final del período de inhibición y el comienzo de la producción de O<sub>3</sub> a través de la conversión de NO a NO<sub>2</sub> por los radicales peroxi (Fujita et al., 2000). La acumulación de ozono se estimó por la diferencia entre el tiempo de ozono máximo ( $t_{maxO_3}$ ) y  $t_{NO=O_3}$ . La tasa de acumulación de ozono se calcula como el aumento en el ozono de  $t_{NO=O_3}$  a  $t_{maxO_3}$  dividido por el tiempo de acumulación de ozono. En la UNAM, el inicio del período de acumulación ocurre entre las 10:00 HL y las 11:00 HL y dura aproximadamente 5 horas; mientras que en JQRO, el tiempo de acumulación es de alrededor de 7 horas y comienza a las 09:00-10:00 HL. Al estimar la tasa de formación de ozono en la UNAM se obtienen valores de 8.4 ppb/h, 10.7 ppb/h y 12.5 ppb/h durante las temporadas seca fría, seca caliente y lluviosa, respectivamente; mientras que en JQRO los valores estimados de la tasa de formación de ozono son 4.7 ppb/h, 5.7 ppb/h y 6.5 ppb/h durante las mismas temporadas. Durante las tres temporadas la tasa de formación de ozono es mayor en la UNAM que en JQRO. En JQRO, las concentraciones nocturnas de ozono fueron más altas que en la UNAM (Figura 4.3 (a-f)). La relación O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> se utiliza como un *indicador fotoquímico* (*photochemical indicator, PI*) para determinar la sensibilidad de la producción de ozono a NO<sub>x</sub> (masas de aire envejecidas fotoquímicamente) o al COV (masas de aire que contienen nuevas emisiones de precursores de ozono). En Torres-Jardón et al. (2009) se propone un valor de 8.1 para la relación O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> (rango de transición de 7.5 - 10.0) como indicador fotoquímico para determinar la sensibilidad de la producción de ozono a NO<sub>x</sub> o a VOC en la Ciudad de México.

Salcedo et al. (2012) y García-Yee et al. (2018) han utilizado diagramas de dispersión de O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub><sup>\*</sup> (NO<sub>x</sub><sup>\*</sup> es el NO<sub>x</sub> medido con un analizador de quimioluminiscencia durante y se usa como un sustituto de NO<sub>y</sub>) para determinar la sensibilidad de la producción de ozono a NO<sub>x</sub> o a COV. La región limitada de NO<sub>x</sub> está ubicada a la izquierda del rango de transición (7.5 – 10.0), caracterizada por valores relativamente altos de O<sub>3</sub>/NO<sub>y</sub> y bajo NO<sub>y</sub>; mientras que a la derecha del rango

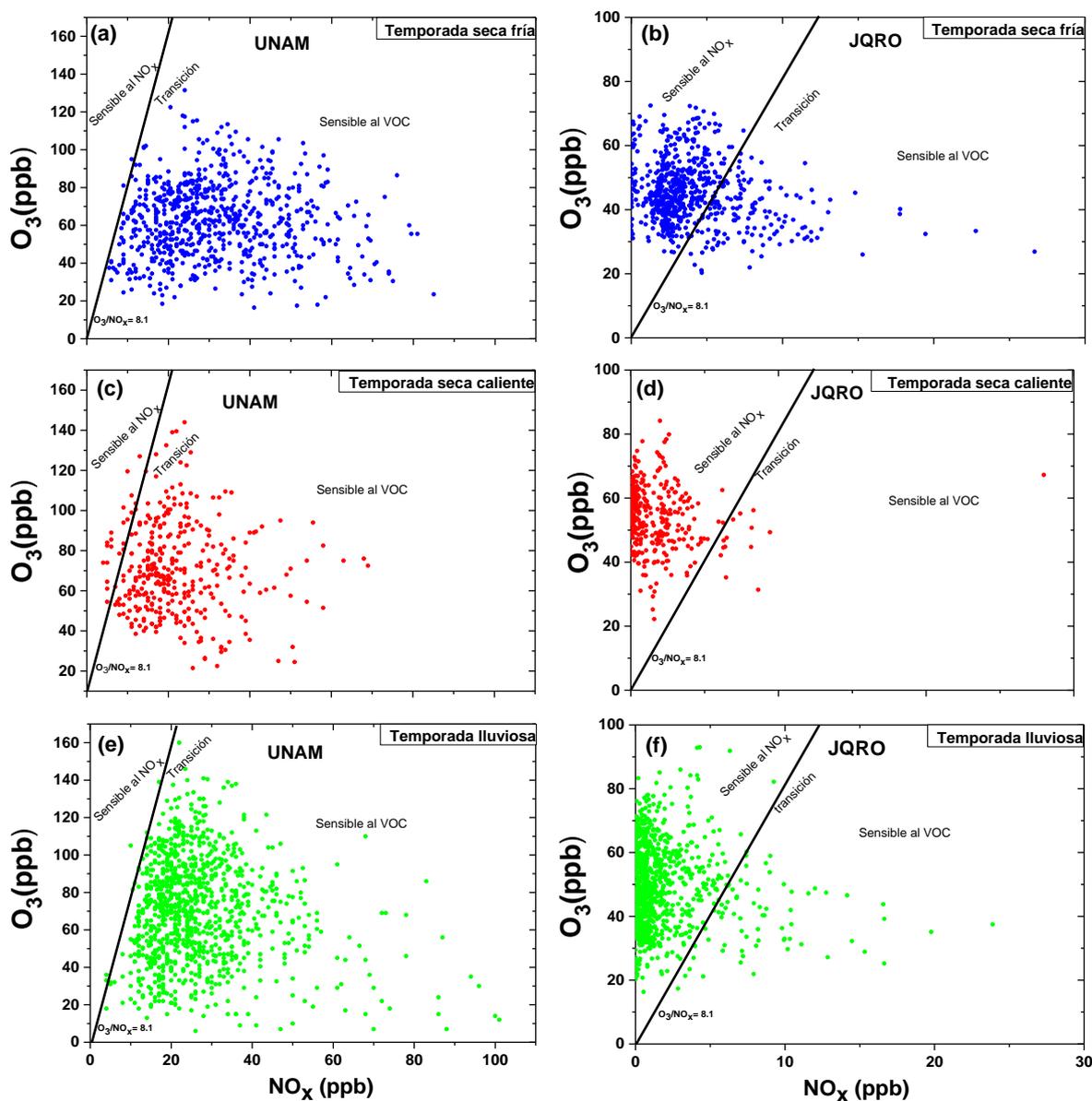
de transición se ubica la región limitada de VOC, caracterizada por valores altos de  $\text{NO}_y$  y valores bajos de  $\text{O}_3/\text{NO}_y$ .



**Figura 4.3.** Perfiles de Concentración-tiempo de NO,  $\text{NO}_2$ , y  $\text{O}_3$ , en el observatorio de la UNAM (paneles de la izquierda) y JQRO (paneles de la derecha), durante las tres estaciones. La escala es la misma para ambos sitios de medición.

Figura 4.4(a-f) muestra los diagramas de dispersión de  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$  en UNAM y JQRO durante las tres temporadas. En la UNAM, los puntos de datos caen en la región limitada por COV de los diagramas de dispersión de  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$ , lo que indica que la producción de ozono es sensible a los cambios en las concentraciones de los COV, lo que sugiere el predominio de masas de aire con nuevas emisiones de precursores de

ozono, mientras que en JQRO, la mayoría de los puntos de datos se ubican en la región limitada al  $\text{NO}_x$ , asociada con la masa de aire envejecido fotoquímicamente (Torres-Jardón et al., 2009; Salcedo et al., 2012; García-Yee et al., 2018).

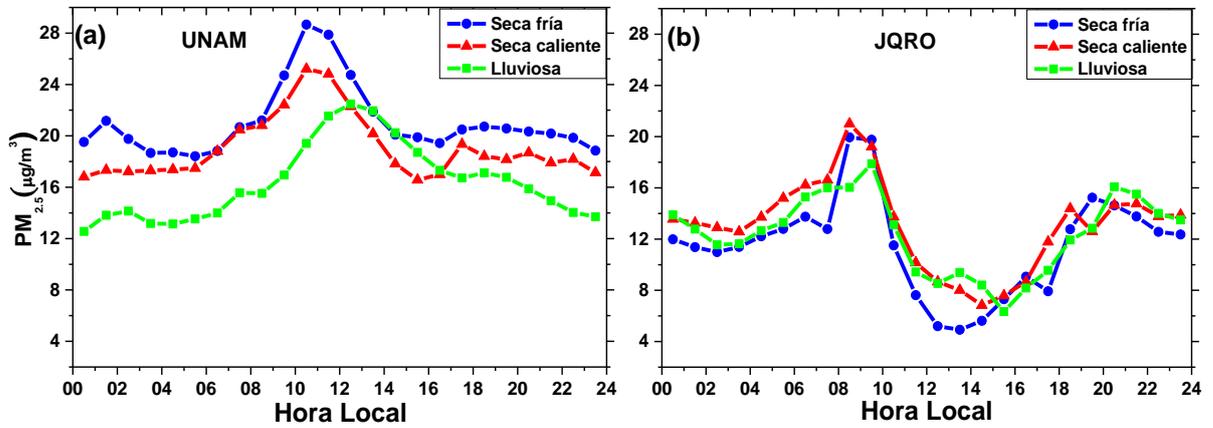


**Figura 4.4.** Gráfica de dispersión de las concentraciones de  $\text{O}_3$ - $\text{NO}_x$  en UNAM y JQRO durante las tres estaciones. Las mediciones de las concentraciones consideradas se tomaron entre las 12:00 HL y 15:00 HL (horas de oxidación atmosférica del  $\text{NO}_x$ ). En ambos sitios, las escalas del  $\text{O}_3$  son iguales, mientras que las escalas del  $\text{NO}_x$  son diferentes.

#### 4.2.2 Materia particulada ( $\text{PM}_{2.5}$ )

La Tabla 4.2 muestra la estadística estacional de la concentración de masa de la materia particulada con un diámetro aerodinámico menor que  $2.5 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) durante todo el período de mediciones en UNAM y JQRO. Las variaciones estacionales de

PM<sub>2.5</sub> presentan diferencias en los dos observatorios de la RUOA: en la UNAM, el valor más alto de la concentración en masa de PM<sub>2.5</sub> ocurre en la estación seca fría y la más baja en la estación lluviosa; en JQRO, el valor más alto ocurre en la estación seca caliente y el más bajo en la estación seca fría.



**Figura 4.5.** Ciclos diarios por temporada del PM<sub>2.5</sub> en (a) UNAM y (b) JQRO. La escala del PM<sub>2.5</sub> es la misma en ambos observatorios.

La Figure 4.5(a-b) muestra los ciclos diarios estacionales del PM<sub>2.5</sub> en UNAM y JQRO, durante todo el período de estudio. En la UNAM, las tendencias diarias de PM<sub>2.5</sub> durante las tres temporadas son similares; aumentan lentamente desde la medianoche hasta alcanzar sus valores máximos alrededor de 10:00-11:00 HL en las estaciones secas y dos horas más tarde en la temporada de lluvias (Figura 4.5a). A partir de entonces, la concentración de PM<sub>2.5</sub> disminuye fuertemente hasta las 15:00-16:00 HL, en la estación seca y dos horas más tarde en la temporada de lluvias. Posteriormente, PM<sub>2.5</sub> disminuye muy suavemente hasta alcanzar sus valores mínimos alrededor de la medianoche. Además, se observa que en la estación seca fría las concentraciones de PM<sub>2.5</sub> son mayores que en las otras temporadas. En JQRO, las variaciones diurnas de PM<sub>2.5</sub> en las tres estaciones son muy similares, aumentan desde la madrugada (02:00-03:00 HL) hasta alcanzar sus valores máximos en torno a las 08:00-09:00 HL en las estaciones secas y una hora más tarde en la temporada de lluvias. Los valores mínimos de PM<sub>2.5</sub> se presentan alrededor del mediodía. A partir de entonces, aumentan hasta alcanzar un segundo máximo entre las 19:00-21:00 HL, dependiendo de la temporada (Figure 4.5b).

### 4.3 Coeficiente de dispersión ( $B_{scat}$ )

La Tabla 4.3 muestra la estadística estacional del coeficiente de dispersión en UNAM y JQRO durante todas las temporadas. En la UNAM, los valores promedio del coeficiente de dispersión ( $B_{scat}$ ) fueron:  $35.8 \text{ Mm}^{-1}$ ,  $27.1 \text{ Mm}^{-1}$  y  $31.3 \text{ Mm}^{-1}$ , mientras que en JQRO fueron  $10.9 \text{ Mm}^{-1}$ ,  $11.9 \text{ Mm}^{-1}$  y  $15.0 \text{ Mm}^{-1}$ , durante las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa; respectivamente. En JQRO, la temporada de lluvias presenta el coeficiente de dispersión promedio más alto; a diferencia de la UNAM, donde la estación seca fría tiene el promedio más alto. En JQRO, los promedios del coeficiente de dispersión en la temporada de lluvias son aproximadamente 38 % y 26 % más altos que los promedios en las estaciones seca caliente y seca fría; por su parte en la UNAM,  $B_{scat}$  en la estación seca fría es alrededor de un 14 % más alto que en la estación lluviosa y un 32 % que en la estación seca caliente.

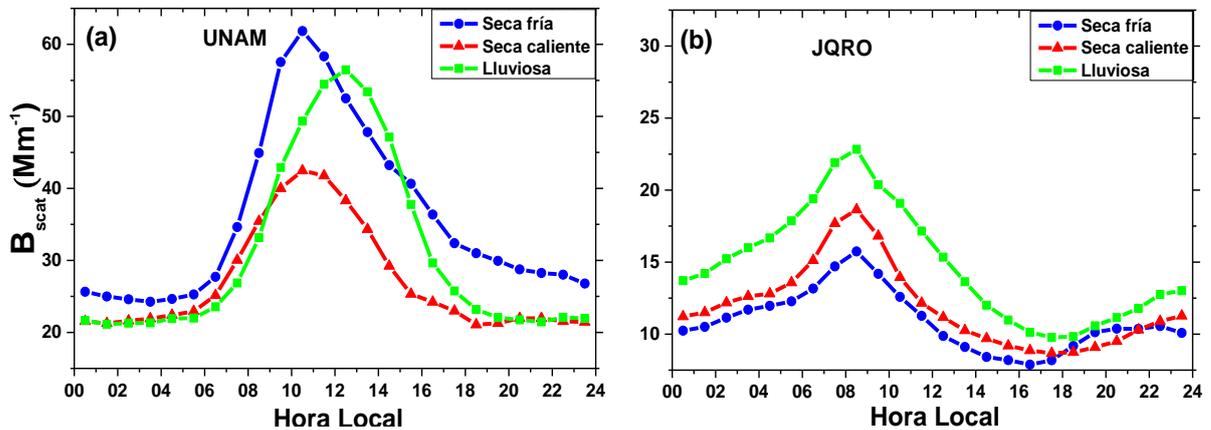
**Tabla 4.3** Estadística estacional de las propiedades ópticas de las partículas en la UNAM (Ciudad de México) y JQRO (Juriquilla-Querétaro)

Propiedades Ópticas	Estadística	UNAM				JQRO			
		Seca fría	Seca caliente	Lluviosa	Periodo completo	Seca fría	Seca caliente	Lluviosa	Periodo completo
$B_{scat}$ ( $\text{Mm}^{-1}$ )	Mínimo	1.0	1.1	1.2	1.0	0.1	0.2	0.8	0.1
	Promedio	35.8	27.1	31.3	31.9	10.9	11.9	15.0	12.9
	D.E*	38.7	18.4	25.9	29.8	8.0	9.1	10.4	9.5
	Máximo	679.9	157.1	272.0	679.9	74.3	92.1	88.6	92.1
$B_{abs}$ ( $\text{Mm}^{-1}$ )	Mínimo	0.7	1.1	1.2	0.7	0.1	0.3	0.4	0.1
	Promedio	14.5	12.7	12.7	13.3	4.9	4.7	3.9	4.4
	D.E*	9.9	7.9	7.2	8.4	4.4	3.7	3.1	3.8
	Máximo	84.0	70.6	75.3	84.0	54.7	32.8	31.0	54.7
SSA	Mínimo	0.18	0.13	0.12	0.12	0.17	0.12	0.31	0.12
	Promedio	0.67	0.66	0.66	0.66	0.69	0.69	0.78	0.73
	D.E*	0.13	0.13	0.15	0.14	0.12	0.13	0.10	0.12
	Máximo	0.94	0.93	0.96	0.96	0.96	0.95	0.98	0.98

\* Desviación estándar

La Figura 4.6 (a-b) muestra la variación diaria estacional de  $B_{scat}$ , durante todo el período de observación, en UNAM y JQRO. En la UNAM, el coeficiente de dispersión aumenta rápidamente de 05:00-06:00 HL hasta alcanzar sus valores máximos entre 10:00-11:00 HL (estaciones secas) y 12:00-13:00 HL (temporada de lluvias) (Figura 4.6a). El aumento de  $B_{scat}$  en la mañana se puede explicar debido a la combinación del incremento de las emisiones vehiculares y la presencia de aerosoles

secundarios generados fotoquímicamente (Paredes-Miranda et al., 2009). Por ejemplo, la formación fotoquímica de nitrato de amonio y aerosol orgánico secundario (SOA) contribuye al perfil diurno del coeficiente de dispersión (Marley et al., 2009). Además, las especies inorgánicas con amonio, sulfatos y nitratos podría dar forma al patrón diurno de la dispersión de los aerosoles (Salcedo et al., 2006).



**Figura 4.6.** Ciclos diarios por temporada del  $B_{scat}$  en (a) UNAM y (b) JQRO. La escala del  $B_{scat}$  en la UNAM es dos veces la de JQRO.

De la misma manera, se observó una rápida formación matutina de SOA debido a procesos fotoquímicos en la Ciudad de México (Salcedo et al., 2006; Volkamer et al., 2007, Hennigan et al., 2008a). Hennigan et al. (2008a) encontraron que el carbono orgánico soluble en agua (WSOC) (o SOA) y el nitrato estaban fuertemente correlacionados entre las 08:00 y 12:45 HL, y que los aumentos de la concentración de SOA y nitrato fueron causados por la producción secundaria (~ 75 % - 85 %) y el arrastre de aire en una capa límite de expansión (~ 15 % - 25 %). Del mismo modo, Paredes-Miranda et al. (2009) estimaron hasta el mediodía, que aproximadamente el 75 % de la masa y la dispersión del aerosol, se debe a la producción fotoquímica del aerosol secundario.

La caída subsiguiente de  $B_{scat}$ , entre las 10:00 HL y las 12:00 HL está relacionada con la disminución de la concentración de partículas de nitrato y SOA (Salcedo et al., 2006, Volkamer et al., 2007, Hennigan et al., 2008a). Aproximadamente el 65 % de la disminución en las concentraciones de nitrato y SOA se produce por dilución debido a la expansión de la capa límite y alrededor del 35% por la evaporación de las partículas (Hennigan et al., 2008a). En general, los ciclos diarios de  $B_{scat}$  son consistentes con los de estudios previos en la Ciudad de México (Paredes-Miranda et al., 2009; Marley et al., 2009; Retama et al., 2015). Como se muestra en la Figura 4.6a,

los valores de  $B_{\text{scat}}$  durante la estación seca fría son más altos que los valores de las estaciones seca caliente y lluviosa, excepto entre las 12:00 HL y las 15:00 HL. El período más amplio de aumento de  $B_{\text{scat}}$  es probablemente debido a las altas cantidades de vapor de agua durante la temporada de lluvias (humedad relativa 21 % y 34 % más alta que en las temporadas seca fría y seca caliente, respectivamente) lo que permite que los componentes higroscópicos del aerosol, como los nitratos y sulfatos (altamente dispersantes) capten más vapor de agua que en las estaciones secas, lo que provoca un aumento en la dispersión de la luz (Finlayson and Pitts, 2000; Nesler et al., 2005; Seinfeld and Pandis, 2006).

La Figura 4.6b muestra las tendencias diarias del coeficiente de dispersión en JQRO. Durante las tres temporadas,  $B_{\text{scat}}$  siguen tendencias diarias similares, alcanzando sus valores máximos simultáneamente a las 08:00-09:00 HL. A partir de entonces, el  $B_{\text{scat}}$  disminuye hasta alcanzar sus valores mínimos en horas de la tarde, durante la estación seca fría a las 16:00-17:00 HL y a las 17:00-18:00 HL en las temporadas seca caliente y lluviosa.

El aumento de  $B_{\text{scat}}$  hasta su máximo se puede atribuir al aumento gradual de las emisiones primarias de los aerosoles dispersantes y tal vez al arrastre de aerosol secundario del día anterior. La causa de la posterior disminución de  $B_{\text{scat}}$ , podría deberse a la dilución (generada por el rápido desarrollo de la altura de la capa de mezcla) y la ventilación. En JQRO, la radiación solar aumenta más rápidamente que en UNAM (Figuras 4.2c y 4.2d). Una alta radiación solar implica un desarrollo más rápido de la capa límite planetaria, lo que genera una fuerte dilución de partículas. Otro parámetro meteorológico que es importante analizar, es la velocidad del viento. Hay mayor ventilación en JQRO que en la UNAM. Los promedios horarios de la velocidad del viento generalmente duplican los observados en la UNAM (Figuras 4.2e and 4.2f). El comienzo de la disminución de  $B_{\text{scat}}$  coincide con el aumento de la velocidad del viento, lo que sugiere que la fuerte advección también contribuye a la disminución de  $B_{\text{scat}}$ . Además de las emisiones relativamente bajas en JQRO con respecto a la Ciudad de México, la dilución y la ventilación favorecen la rápida caída de la concentración de gases y partículas.

Varios experimentos han cuantificado el crecimiento de partículas con RH, llamado factor de crecimiento higroscópico,  $g(\text{RH})$ ; o los cambios resultantes en el coeficiente de dispersión, llamado factor de mejora de la dispersión,  $f(\text{RH})$  (Howell et

al., 2006). La mejora de dispersión cuantifica la magnitud del cambio en  $B_{\text{scat}}$  debido a la captación de agua y depende del tamaño y la composición química del aerosol. La  $f(\text{HR})$  se define como la relación entre  $B_{\text{scat}}$  a una cierta HR ambiental y  $B_{\text{scat}}$  en condiciones secas (Finlayson and Pitts, 2000; Titos et al., 2014).

Desafortunadamente, no tenemos mediciones de la distribución del tamaño de partícula para encontrar el crecimiento higroscópico; sin embargo, las mediciones simultáneas de  $B_{\text{scat}}$  y HR permiten estimar el efecto de la humedad relativa en la dispersión de la luz del aerosol. Para estimar  $f(\text{HR} = 85 \%)$ , evaluamos los promedios de las mediciones de  $B_{\text{scat}}$  menores a una determinada HR, pero principalmente  $< 30\%$  (para minimizar el efecto que el aerosol puede absorber agua con una HR baja y mantener un número razonable de observaciones) y menores que  $80 \%$  o  $90 \%$  de HR, valores de HR mayores que la humedad relativa de la deliquesencia (DRH) de los componentes higroscópicos del aerosol, tales como: el nitrato de amonio ( $61.8 \%$ ) y el sulfato de amonio ( $79.9 \%$ ) (Seinfeld and Pandis, 20016) .

La Tabla 4.4 muestra los valores promedios de  $B_{\text{scat}}$  en  $\text{HR} < 30 \%$  y  $\text{HR} = 85 \%$ , y el factor  $f(\text{HR} = 85 \%)$  en UNAM y JQRO. Durante la estación seca fría, se obtienen los valores más altos de factor de mejora de la dispersión, estos valores fueron 1.8 y 1.4 para UNAM y JQRO, respectivamente. Este resultado sugiere que en ambos sitios predominan pequeñas partículas muy higroscópicas (por ejemplo, nitrato de amonio y sulfato de amonio) que, cuando se hidratan, crecen hasta alcanzar tamaños en los que son muy eficientes en la dispersión de la luz.

**Tabla 4.4** Coeficiente de dispersión promedio en  $\text{HR} = 85\%$ , coeficiente de dispersión promedio en condiciones secas ( $\text{HR} < 30\%$ ) y factor de mejora de la dispersión  $f(\text{RH})$  en la UNAM y JQRO, durante las tres estaciones.

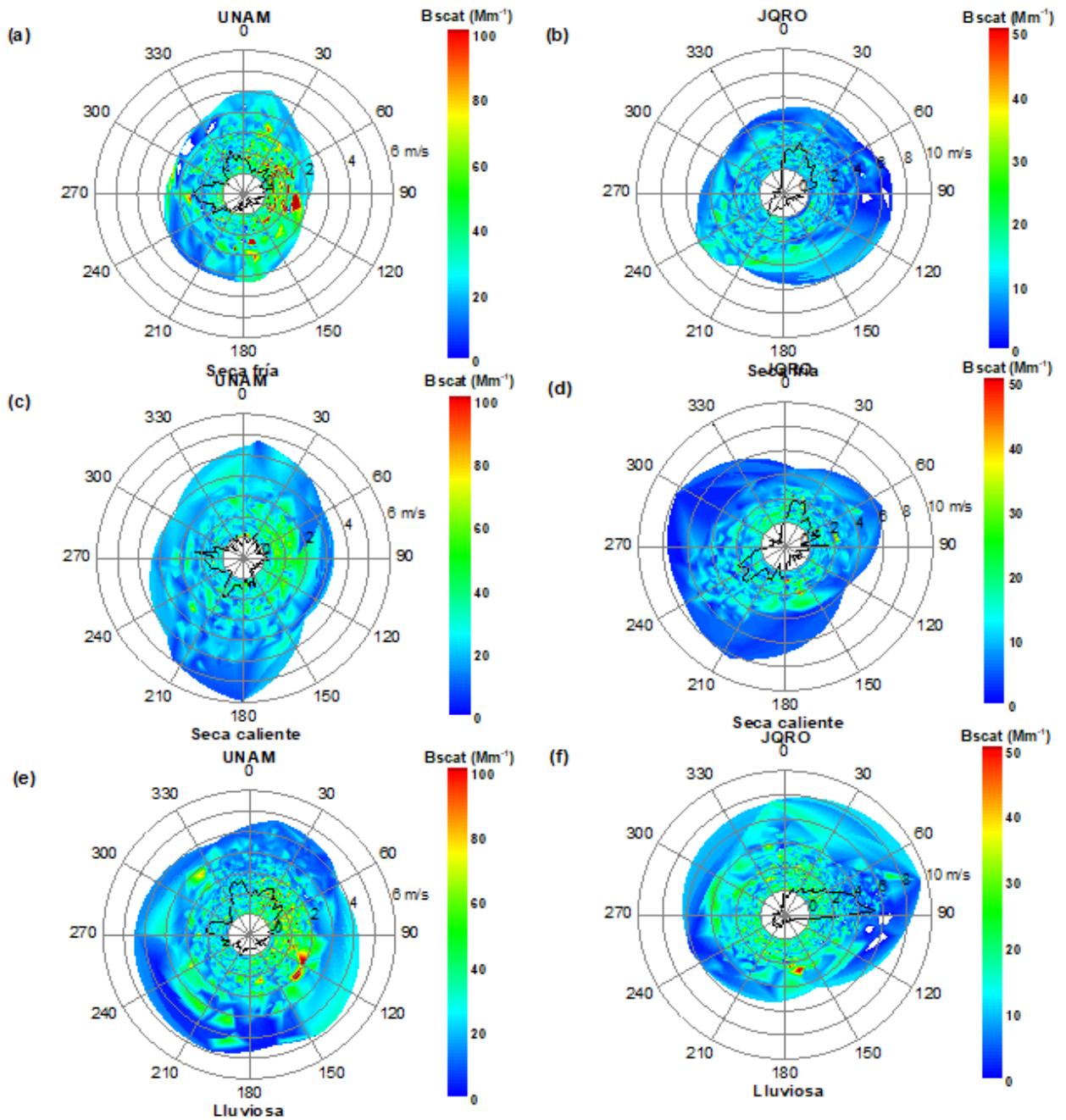
	UNAM			JQRO		
	Seca fría	Seca caliente	Lluviosa	Seca fría	Seca caliente	Lluviosa
$B_{\text{scat}}(\text{HR} = 85\%) (\text{Mm}^{-1})$	50.1	35.0	21.6	10.6	10.6	17
$B_{\text{scat}}(\text{HR} < 30\%) (\text{Mm}^{-1})$	28.1	24.3	28.6	7.4	10.3	13.4
$f(\text{RH}=85\%)$	1.8	1.4	0.8	1.4	1.0	1.3

En la UNAM, el valor más bajo del factor de mejoramiento de la dispersión fue de 0.8 y se obtiene durante la temporada de lluvias. Esto podría deberse a que una fracción de aerosoles tiene una distribución de tamaño que ya estaría dentro del rango

eficiente de dispersión de la luz, de modo que cuando se hidrata adquiere una masa más grande y una fracción significativa de los aerosoles sale del rango de eficiencia de dispersión. En JQRO, el valor más bajo fue 1.0 y se obtiene en la estación seca caliente. En general, la eficiencia de dispersión de la luz de las partículas individuales es una función no lineal del tamaño de partícula, con picos de eficiencia que se producen entre  $\sim 0,4 \mu\text{m} - 1,4 \mu\text{m}$  del diámetro de partícula (Hegg et al., 1993). A medida que las partículas crecen cuando se hidratan, pueden entrar o salir del rango de eficiencia dependiendo de su tamaño inicial de secado. En consecuencia, el factor que más influye en el crecimiento higroscópico es la posición de la distribución del tamaño del aerosol seco en relación con el rango de tamaños de partículas eficientes dispersando luz.

#### ***4.3.1 Influencia de la velocidad del viento en el coeficiente de dispersión***

Para analizar la influencia de la velocidad del viento en las propiedades ópticas de las partículas, se utilizan gráficos polares de contorno. Estos son gráficos de superficie dibujados en dos dimensiones de la forma  $r(x), \theta(y)$  (coordenadas polares) y asociados con una tercera variable  $z$ , donde los rangos de los valores de  $z$  se distinguen por diferentes colores. En el presente estudio, la variable radial representa la velocidad del viento (0-10 m/s), la variable angular la dirección del viento ( $0^\circ$ - $360^\circ$ ) y el color en la gráfica representa la magnitud de la propiedad óptica (coeficiente de dispersión o coeficiente de absorción). La dirección de  $0^\circ$  significa que el viento viene del norte y se dirige hacia el sur;  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  y  $270^\circ$  representan los vientos provenientes del este, sur y oeste, respectivamente. La línea negra alrededor del centro indica la frecuencia relativa de la dirección del viento. Definimos como "baja velocidad" una velocidad del viento entre 0 y 2 m/s y una "alta velocidad" cuando es superior a 4 m/s. El primero representa el transporte de emisiones locales, mientras que el segundo representa un transporte regional (He et al., 2009; Han et al., 2009).



**Figura 4.7.** Dependencia de la velocidad del viento del coeficiente de dispersión, en Ciudad de México-UNAM (paneles a, c, e), y Querétaro-JQRO (paneles b, d, f). Los datos en las gráficas son promedios horarios del  $B_{scat}$  y éstas presentan una interpolación en coordenadas polares. No se ha realizado ningún suavizado.

La Figura 4.7(a-f) presenta la dependencia de la velocidad del viento del coeficiente de dispersión para las tres temporadas en la UNAM y JQRO. En la UNAM se define una escala de valores de  $B_{scat}$  utilizando su valor promedio estacional como referencia. Por lo tanto, un  $B_{scat}$  con valores superiores a  $100 Mm^{-1}$  es un " $B_{scat}$  muy alto"; con valores entre  $50 Mm^{-1}$  y  $100 Mm^{-1}$ , es " $B_{scat}$  alto"; de  $20 Mm^{-1}$  -  $50 Mm^{-1}$

como " $B_{scat}$  intermedio", y para valores inferiores a  $20 \text{ Mm}^{-1}$  como " $B_{scat}$  bajo". La dirección del viento más frecuente es desde el oeste durante la estación seca (fría y caliente), mientras durante la temporada de lluvias, los vientos prevalecen desde el noreste. Este resultado es consistente con los de estudios previos (Jáuregui, 1997, 2002).

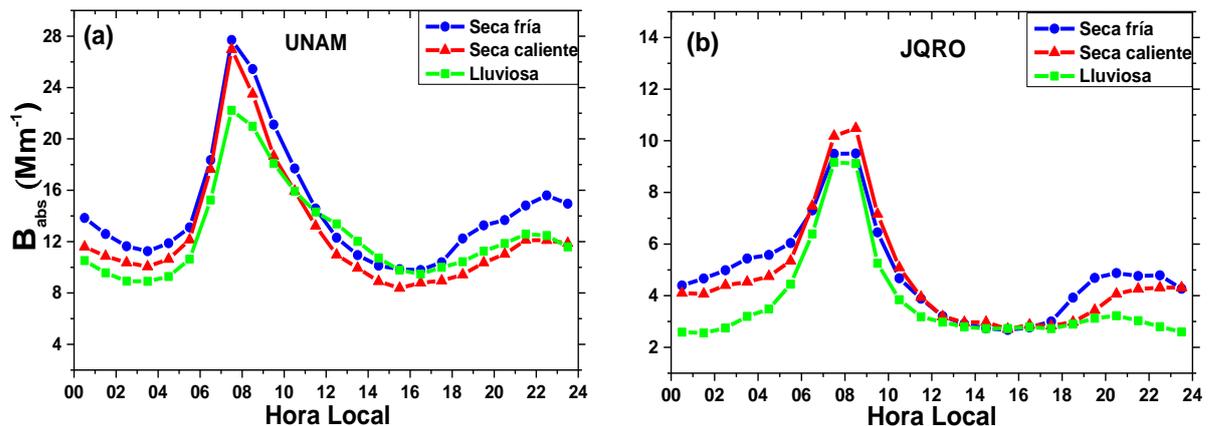
Durante la estación seca fría (Figura 4.7a), cuando el viento tiene una velocidad baja y viene del noreste o sureste, predominan los valores de  $B_{scat}$  alto y  $B_{scat}$  muy alto; mientras que cuando vienen del suroeste o noroeste, predominan los valores de  $B_{scat}$  bajo y  $B_{scat}$  intermedio. La estación seca caliente (Figura 4.7c) presenta valores  $B_{scat}$  altos cuando los vientos son débiles y provienen del noreste o sureste, mientras que cuando proviene del sector opuesto, aparece  $B_{scat}$  intermedio. En la temporada de lluvias (Figura 4.7e), cuando la velocidad del viento es baja y viene del noreste, predominan los valores  $B_{scat}$  altos y  $B_{scat}$  muy altos, mientras que cuando viene del suroeste o noroeste, los valores  $B_{scat}$  bajos y  $B_{scat}$  intermedios, predominan. Durante las estaciones seca caliente y lluviosa, los vientos fuertes están presentes en el noreste y sureste con un  $B_{scat}$  bajo, lo que sugiere que el transporte regional proporciona una masa de aire limpio a la Ciudad de México. Estos resultados indican que las emisiones importantes de  $B_{scat}$  son locales, con fuentes ubicadas entre el noreste y el sureste del sitio de la UNAM.

Para evaluar la influencia de la velocidad del viento sobre  $B_{scat}$  en JQRO, utilizamos una escala de valores de  $B_{scat}$  equivalentes a la mitad de la escala en UNAM. Durante las estaciones secas, la dirección predominante del viento es desde el noreste (con un componente significativo del suroeste). En la temporada de lluvias la dirección más frecuente es desde el este. Durante la estación seca fría (Figura 4.7b), cuando el viento es débil y viene de cualquier dirección, predominan los valores de  $B_{scat}$  altos. Este resultado indica que las emisiones son locales y las fuentes de los valores altos de  $B_{scat}$  están ubicadas alrededor del sitio de medición. Si el viento es fuerte y proviene del sudoeste, predominan los valores de  $B_{scat}$  altos, mientras que cuando se trata del noreste y sureste,  $B_{scat}$  es bajo. Esto indica que el transporte regional desde el suroeste proporciona una masa de aire que contiene una gran fracción de partículas que dispersan la luz. En la estación seca caliente (Figura 4.7d), cuando el viento es débil y viene del sur o del norte,  $B_{scat}$  es alto. Si el viento viene de otras direcciones,  $B_{scat}$  es intermedio. Para vientos fuertes, generalmente  $B_{scat}$  es bajo; a excepción de los valores

$B_{scat}$  *intermedios* cuando proviene del suroeste. Esto indica que el transporte regional proporciona una masa de aire limpio (excepto desde el suroeste). En la temporada de lluvias (Figura 4.7f), cuando la velocidad del viento es débil y proviene de cualquier dirección, predominan los valores  $B_{scat}$  *altos*. Además, se puede observar que cuando los vientos provienen del sur a velocidades intermedias (2 m/s - 4 m/s) se presentaron los valores de  $B_{scat}$  *muy altos*. Estos resultados confirman que los valores  $B_{scat}$  en la temporada de lluvias son más altos que los valores de las estaciones secas y muestran que las fuentes importantes de  $B_{scat}$  se encuentran en el norte y sur del sitio JQRO.

#### 4.4 Coeficiente de absorción ( $B_{abs}$ )

La Tabla 4.3 muestra la estadística del coeficiente de absorción en UNAM y JQRO. En ambos sitios, el valor promedio estacional de  $B_{abs}$  durante la estación seca fría es más alto que los valores en las otras estaciones; y el valor estacional de  $B_{abs}$  en la temporada de lluvias es el más bajo. Los promedios estacionales de  $B_{abs}$  en la UNAM son tres veces más altos que el JQRO durante todas las temporadas.



**Figura 4.8.** Ciclos diarios por temporada del  $B_{abs}$  en (a) UNAM y (b) JQRO. La escala del  $B_{abs}$  en la UNAM es el doble de la de JQRO.

La Figura 4.8(a-b) muestra las variaciones estacionales diarias de  $B_{abs}$  durante todo el período de medición en la UNAM y JQRO. En la UNAM, las tendencias diurnas de  $B_{abs}$  son similares en todas las estaciones, con dos máximos (el primero temprano por la mañana y el segundo por la tarde) y con dos mínimos (por la tarde y temprano por la mañana) (Figura 4.8a). En las tres temporadas, un rápido aumento de  $B_{abs}$  comienza desde las 03:00-04:00 HL y alcanza sus valores máximos a las 07:00-08:00 HL. A partir de entonces,  $B_{abs}$  disminuye a su mínimo en la tarde alrededor de

las 16:00 a 17:00 HL. Un segundo máximo diario de  $B_{\text{abs}}$  aparece en la noche, entre las 21:00-23:00 HL.

La Figura 4.8b muestra las tendencias diarias del coeficiente de absorción en JQRO en todas las estaciones. Los ciclos diurnos de  $B_{\text{abs}}$  son similares, comienzan con un crecimiento gradual desde la medianoche hasta alcanzar sus máximos simultáneamente a las 08:00-09:00 HL (coincidiendo con el máximo de  $B_{\text{scat}}$  en todas las estaciones).

La discusión de las tendencias diarias del carbono negro (BC) es muy similar a las de  $B_{\text{abs}}$ , dado que BC se obtiene dividiendo  $B_{\text{abs}}$  por la sección transversal de absorción de masa específica (MAC) de  $4.74 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

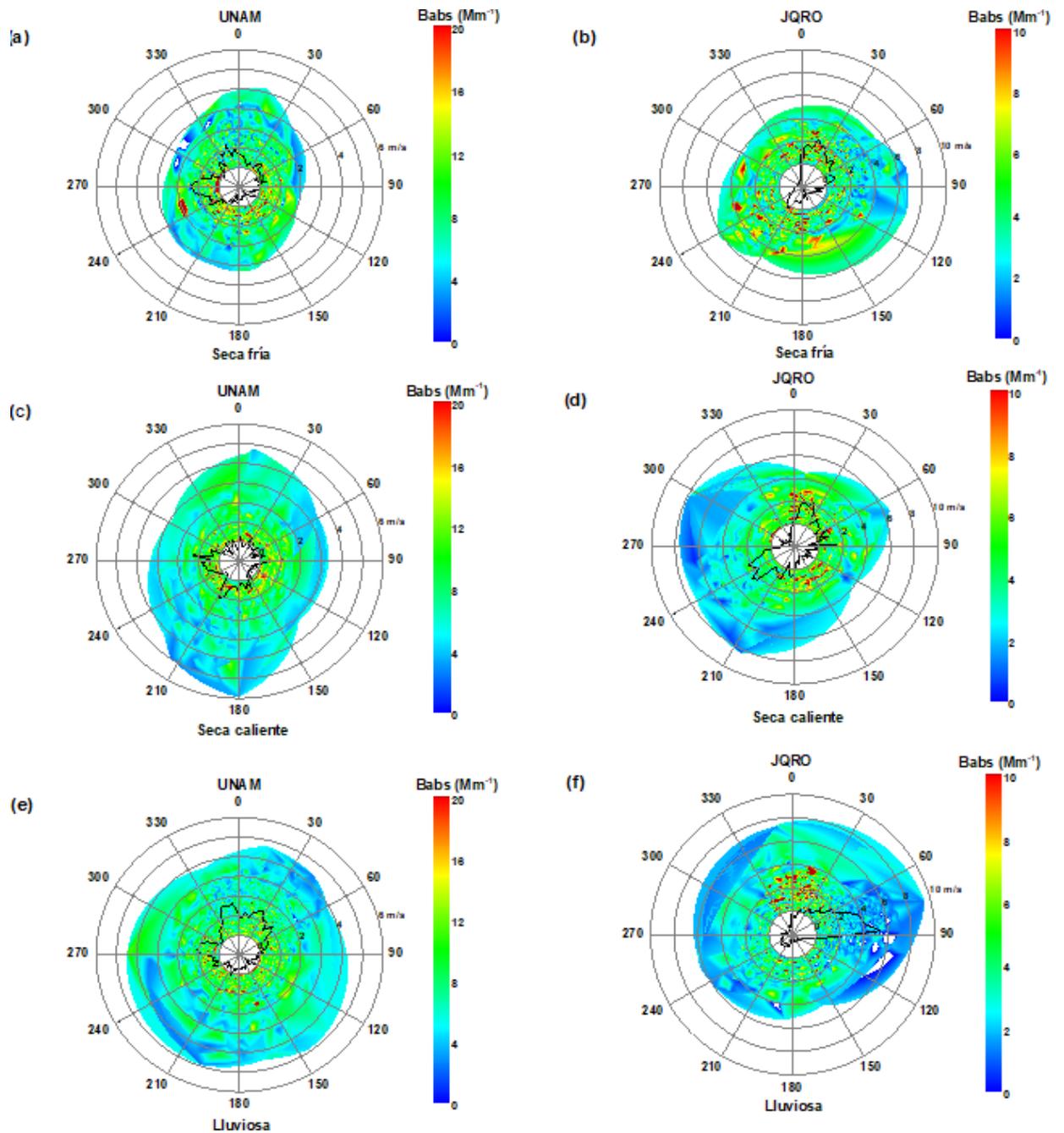
Las variaciones diurnas de  $B_{\text{abs}}$  en ambos sitios pueden explicarse por la combinación de dos factores: emisiones y condiciones meteorológicas. En la UNAM, el aumento en la mañana de los  $B_{\text{abs}}$  se debería al aumento en las emisiones de los vehículos, especialmente las emisiones de los vehículos a diésel de carga pesada (*heavy duty diesel vehicles, HDDVs*) que son las fuentes urbanas más importantes de partículas absorbentes (Kondo et al., 2006; He et al., 2009; Han et al., 2009). Mediciones de la densidad del tráfico vehicular en un día laborable (lunes, 28 de agosto de 2017) en la Ciudad de México muestran una circulación débil de vehículos en las primeras horas de la mañana y una densidad máxima alrededor de las 07:00-08:00 HL (tal como se muestra más adelante en la Figura 4.21a). Además, durante el aumento matutino de  $B_{\text{abs}}$ , la radiación solar es cero o muy débil, lo que no permite un gran desarrollo de la capa límite planetaria. Una capa de mezcla baja combinada con una velocidad de viento débil favorece una gran acumulación de partículas primarias y, por lo tanto, valores altos de  $B_{\text{abs}}$ . La caída de  $B_{\text{abs}}$  a sus valores mínimos en la tarde, podría estar relacionada tanto con el aumento de la radiación solar (desarrollo de la capa límite) (Figuras 4.2c y 4.2d) como con el aumento de la velocidad del viento (Figuras 4.2e y 4.2f). El segundo aumento de  $B_{\text{abs}}$  en la tarde, coincide con la caída de la altura de la capa de mezcla desde su máximo ( $\sim 3 \text{ km}$ ) a las 17:00 HL en la Ciudad de México (García-Franco et al., 2018).

#### 4.4.1 Influencia de la velocidad del viento en el coeficiente de absorción

La Figura 4.9 (a-f) muestra la influencia que el viento ejerce sobre el coeficiente de absorción para las tres estaciones en los dos sitios. En la UNAM, se define una escala de valores de  $B_{abs}$  utilizando sus valores promedio estacionales (escala similar a la obtenida para  $B_{scat}$ ). Un  $B_{abs}$  con valores superiores a  $20 \text{ Mm}^{-1}$  es un "*B<sub>abs</sub> muy alto*", con valores entre  $14 \text{ Mm}^{-1}$  y  $20 \text{ Mm}^{-1}$  es "*B<sub>abs</sub> alto*", de  $6 \text{ Mm}^{-1}$  -  $14 \text{ Mm}^{-1}$  es un "*B<sub>abs</sub> intermedio*", y para valores inferior a  $6 \text{ Mm}^{-1}$  como "*B<sub>abs</sub> bajo*". Durante la estación seca fría (Figura 4.9a), cuando el viento es débil y proviene del sector entre  $0^\circ$  y  $330^\circ$ , predominan los valores de *B<sub>abs</sub> altos* y *B<sub>abs</sub> muy altos*; mientras que cuando viene del noroeste los valores de *B<sub>abs</sub>* son *intermedios*. Cuando los vientos son intermedios y provienen del suroeste y noreste, los valores de *B<sub>abs</sub>* son *altos* e *intermedios*, respectivamente. En la estación seca caliente (Figura 4.9c), cuando el viento es débil y viene de cualquier dirección, predominan *B<sub>abs</sub> alto* y *B<sub>abs</sub> muy alto*. Cuando la velocidad del viento es alta y viene del noreste o sureste, *B<sub>abs</sub>* son *bajos* e *intermedios*. En la estación lluviosa (Figura 4.9e), cuando el viento es débil y viene de cualquier dirección, predominan los valores de *B<sub>abs</sub> altos*; Excepto cuando viene del sur, donde *B<sub>abs</sub>* es *muy alto*. Cuando los vientos son intermedios y vienen de todas direcciones, *B<sub>abs</sub>* es *intermedio*. En general, durante las tres temporadas se observa que la contaminación en la Ciudad de México se debe a las emisiones de fuentes locales ubicadas alrededor del sitio de medición.

Para evaluar la influencia de la velocidad del viento sobre el  $B_{abs}$  en Querétaro, utilizamos una escala de valores de  $B_{abs}$  igual a la mitad de la escala establecida para la Ciudad de México. En Querétaro, durante la estación seca fría (Figura 4.9b), cuando el viento es débil y viene del norte o del sur, predominan *B<sub>abs</sub> muy altos*, en otras direcciones, *B<sub>abs</sub>* es *intermedio* y *alto*. Si el viento viene del suroeste ( $240^\circ$ - $255^\circ$ ) con velocidad intermedia ( $2 \text{ m/s}$  -  $4 \text{ m/s}$ ), el valor de *B<sub>abs</sub>* es *alto* y *muy alto*. Cuando los vientos son fuertes y vienen de todas direcciones, los *B<sub>abs</sub> intermedios*, predominan. En la estación seca caliente (Figura 4.9d), cuando el viento es débil y viene del norte o del sur, *B<sub>abs</sub>* es *muy alto*. Si los vientos son fuertes o intermedios y provienen del noreste, *B<sub>abs</sub>* es *intermedio*, mientras que cuando viene del norte, *B<sub>abs</sub>* es *muy alto*. En la temporada de lluvias (Figura 4.9f), cuando los vientos son fuertes y vienen de cualquier dirección, *B<sub>abs</sub>* es *intermedio*. Se observan valores de *B<sub>abs</sub> muy altos* cuando el viento viene del norte con velocidad débil e intermedia. Estos resultados indican que

hay emisiones significativas de aerosoles absorbentes de fuentes locales ubicadas en el norte y sur del sitio JQRO.



**Figura 4.9.** Dependencia de la velocidad del viento del coeficiente de absorción, en Ciudad de México-UNAM (paneles a, c, e), y Querétaro-JQRO (paneles b, d, f). Los datos en las gráficas son promedios horarios del  $B_{abs}$  y éstas presentan una interpolación en coordenadas polares. No se ha realizado ningún suavizado.

#### 4.5 Comparación de $B_{\text{scat}}$ y $B_{\text{abs}}$

En la UNAM, cuando comparamos los ciclos diarios de los coeficientes de dispersión (Figura 4.6a) y absorción (Figura 4.8a), se destaca la diferencia de fase entre sus máximos. El coeficiente de dispersión alcanza su máximo 3 y 5 horas después del máximo del coeficiente de absorción durante las estaciones seca y lluviosa, respectivamente. Este resultado es consistente con estudios previos de propiedades ópticas en el área metropolitana de la Ciudad de México, que informaron el cambio entre los máximos de los coeficientes de dispersión y absorción (Salcedo et al., 2006, Marley et al., 2009, Paredes-Miranda et al., 2009). Esta brecha surge de la diferencia en los procesos de formación de los aerosoles absorbentes y dispersantes. Las partículas absorbentes, como el carbono negro, se emiten directamente a la atmósfera (emisiones primarias), mientras que la mayoría de los aerosoles de dispersión, como los sulfatos y los nitratos, son aerosoles formados por procesos de conversión de gas a partícula y su formación requiere más tiempo (Paredes-Miranda et al., 2009; He et al., 2009; Lyamani et al., 2010).

En JQRO, los valores máximos de  $B_{\text{scat}}$  y  $B_{\text{abs}}$  se alcanzan simultáneamente. El tiempo que tarda  $B_{\text{scat}}$  en alcanzar su máximo se considera el tiempo requerido para la formación de partículas secundarias en la atmósfera, mientras que el máximo de  $B_{\text{abs}}$  puede atribuirse a las partículas primarias (Paredes-Miranda et al., 2009). No obstante, no contar con más datos de la formación de aerosoles secundarios en Querétaro, intentaremos explicar lo que sucede a partir de las observaciones meteorológicas. La formación de sulfato y nitrato y sus contribuciones a la masa del  $\text{PM}_{2.5}$  depende de la mezcla de emisión de los precursores (es decir,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ), los niveles de oxidantes, las características de los aerosoles preexistentes/niebla/nube y la meteorología (Pathak et al., 2009). El amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) es el principal gas básico en la atmósfera y, después de  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , es el compuesto que contiene más abundante nitrógeno en la atmósfera (Finlayson and Pitts, 2000; Seinfeld and Pandis, 2006). Cuando el amoníaco reacciona con el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), se produce la formación fotoquímica de nitrato de amonio. Para la producción fotoquímica de ácido nítrico, se requieren  $\text{NO}_2$  y  $\text{OH}$ . En JQRO, las concentraciones de  $\text{NO}_2$  alcanzan su máximo

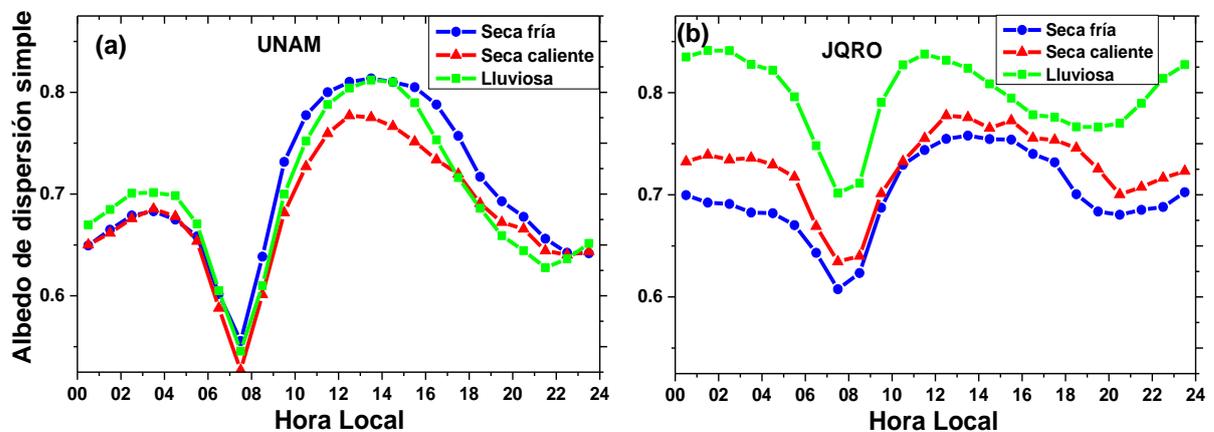
alrededor de las 07:00-08:00 LT, dos horas antes que en la UNAM (Figura 4.3), cuando la radiación solar aún es débil. Posteriormente, la radiación solar aumenta, pero el  $\text{NO}_2$  cae rápidamente a valores mínimos, hecho que no permitiría una producción fotoquímica significativa de ácido nítrico. En consecuencia, la formación de nitrato de amonio no sería significativa, porque para la formación de nitrato de amonio, se requiere una concentración importante de amoníaco y ácido nítrico (Pathak et al., 2009). Aunque la producción fotoquímica de  $\text{HNO}_3$  podría estar activa después del máximo de  $\text{NO}_2$ , la tasa de producción fotoquímica de nitrato de amonio sería insuficiente para compensar la pérdida de concentración debida a la dilución y advección.

En la UNAM, por la mañana,  $B_{\text{scat}}$  y  $B_{\text{abs}}$  muestran aumentos sustanciales en un factor de aproximadamente 2.5 desde el mínimo hasta el máximo durante todas las estaciones. En JQRO, el  $B_{\text{scat}}$  aumenta en un factor de aproximadamente 1.6, mientras que  $B_{\text{abs}}$  aumenta en la mañana en un factor de 2.5 (estaciones secas) y 3.5 (temporada de lluvias). Este resultado indica que las fuentes locales tienen un mayor impacto en el coeficiente de absorción que en su coeficiente de dispersión. Los máximos de  $B_{\text{abs}}$  en la mañana en todas las estaciones se pueden explicar por la gran fracción de carbono negro contenida en los aerosoles provenientes de la combustión fresca de los vehículos diésel.

#### **4.6 Albedo de dispersión simple**

El albedo de dispersión simple (*single scattering albedo, SSA*) es importante debido a su fuerte impacto en el forzamiento radiativo por aerosol directo. El efecto directo del enfriamiento o calentamiento de la atmósfera por la dispersión y absorción de las partículas depende del SSA. Los aerosoles con un  $\text{SSA} > 0.95$  resultarán en un forzamiento climático negativo y un efecto de enfriamiento general en la atmósfera, mientras que aerosoles con un  $\text{SSA} < 0.86$  tendrán un forzamiento climático positivo y un efecto de calentamiento general (Hansen et al., 1997; Marley et al., 2009). Las partículas altamente dispersantes (nitratos y sulfatos) tienen valores de  $\text{SSA} \approx 1$ , mientras que los aerosoles muy absorbentes (carbono negro) muestran valores de alrededor de 0.3 (Arnott et al., 2000; Sheridan et al., 2005; Lewis et al., 2008). La Tabla 4.3 muestra las estadísticas estacionales del SSA en la UNAM y JQRO. En la UNAM, los valores promedio estacionales de la SSA en las tres temporadas son similares ( $\sim 0.66$ ). En JQRO, durante la temporada de lluvias, se alcanza el promedio

más alto de SSA de 0.78, que es un 13 % más alto que los valores de las temporadas secas. Este resultado sugiere que Querétaro tiene una mayor influencia de las partículas dispersantes que las absorbentes durante la temporada de lluvias en comparación con las estaciones secas; probablemente debido a un mayor crecimiento higroscópico de los sulfatos y nitratos al tener mayor disponibilidad de vapor de agua en esta temporada. Durante las tres temporadas, los valores del SSA en JQRO son más altos que en UNAM. Estos resultados indican que los valores estacionales de SSA en ambos sitios están por debajo del valor crítico de 0.86, lo que determina el cambio del enfriamiento al calentamiento, debido a la presencia significativa de aerosoles absorbentes que promueven el calentamiento de la atmósfera.



**Figura 4.10.** Ciclo diario por temporada del Albedo de Dispersión Simple (SSA) en (a) UNAM y (b) JQRO. La escala del SSA es la misma en ambos observatorios.

El SSA se calcula a partir de las mediciones de dispersión y extinción (dispersión + absorción) de la luz y es una función de la composición química y la morfología de los aerosoles (Marley et al., 2009). En el presente estudio, las observaciones de la SSA se realizaron en una sola longitud de onda (870 nm). Por lo tanto, el ciclo diario de la SSA estará determinado por los patrones diarios de los coeficientes de dispersión y absorción. En consecuencia, las variaciones diarias observadas en la SSA durante todas las estaciones se deben a la diferencia de fase entre los ciclos diarios de  $B_{\text{scat}}$  y  $B_{\text{abs}}$  (Lyamani et al., 2010).

La Figura 4.10(a-b) muestra las variaciones diarias de SSA en UNAM y JQRO, durante todas las temporadas. En la UNAM, los patrones diarios de la SSA son similares, con dos máximos, uno en la mañana temprano y el otro por la tarde; y dos mínimos, el primero por la mañana y el segundo por la tarde (Figura 4.10a). Durante todas las temporadas, el SSA disminuye rápidamente desde los primeros máximos

obtenidos a las 03:00-04:00 HL y su mínimo en la mañana a las 07:00-08:00 HL. A partir de entonces, el SSA aumenta hasta alcanzar máximos en la tarde alrededor de las 12:00-14:00 HL, dependiendo de la temporada. El SSA disminuye suavemente hasta alcanzar un segundo mínimo a las 22:00-23:00 HL durante las estaciones secas, y una hora antes en la temporada de lluvias.

La Figura 4.10b muestra los ciclos diurnos estacionales de SSA en JQRO. El SSA disminuye desde un primer máximo obtenido en las primeras horas de la mañana, hasta alcanzar sus valores mínimos en la mañana a las 07:00-08:00 HL. A partir de entonces, el SSA aumenta hasta alcanzar valores máximos de 11:00-12:00 HL durante la temporada de lluvias, y entre 12:00-14:00 HL en las estaciones secas. A continuación, el SSA disminuye lentamente hasta que alcanza su segundo mínimo alrededor de las 20:00-21:00 HL durante las estaciones secas, y una hora antes en la temporada de lluvias. Estas tendencias estacionales del SSA son concordantes con las tendencias estacionales de  $B_{\text{scat}}$  (Figura 4.6b).

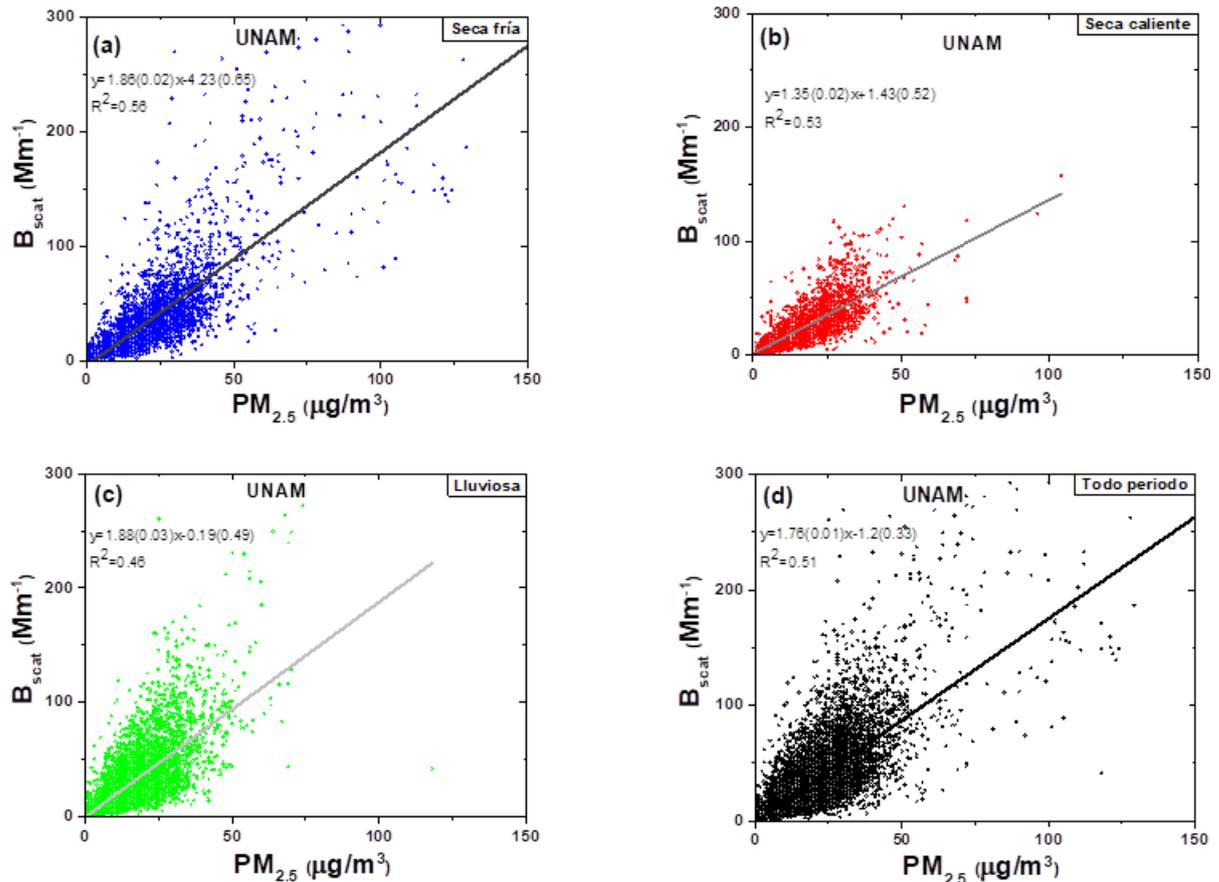
En general, las tendencias diarias del SSA en ambos sitios muestran dos mínimos y dos máximos. La primera disminución del SSA temprano en la mañana coincide con el primer aumento en  $B_{\text{abs}}$ , que revela una mayor importancia relativa de las partículas que absorben luz (partículas con BC) en comparación con las partículas dispersantes. Esto probablemente se debe a la mayor proporción de vehículos diésel de carga pesada (HDDV) con respecto a todo tipo de vehículos (*total vehicles, TV*) durante la madrugada. En consecuencia, el SSA está más influenciada por los cambios de  $B_{\text{abs}}$  que de  $B_{\text{scat}}$ , temprano en la mañana. Esta afirmación se ve reforzada por la coincidencia de los mínimos (y máximos) del SSA con los máximos (y mínimos) de  $B_{\text{abs}}$ , durante todas las temporadas.

El segundo aumento a sus valores máximos del SSA por la tarde indica una mayor contribución relativa de los aerosoles de dispersión de la luz, debido a la formación continua de aerosoles secundarios generados fotoquímicamente, y la disminución relativa en la concentración de partículas absorbentes. En las tres estaciones, se observa que los valores máximos de SSA son casi iguales durante varias horas, cuando la dilución de la capa límite se equilibra con la formación de aerosoles secundarios y las emisiones primarias continuas de aerosoles dispersos y absorbentes (Paredes-Miranda et al., 2009).

#### **4.7 Correlación: $B_{\text{scat}}$ - $PM_{2.5}$ , Sección Transversal de Dispersión de Masa Específica (MSC)**

El coeficiente de dispersión y  $PM_{2.5}$  son proporcionales a la concentración y el tamaño del aerosol, por lo que se espera una fuerte correlación entre estos parámetros. La Figura 4.11(a-d) muestra las gráficas de dispersión  $B_{\text{scat}}$ - $PM_{2.5}$  durante todas las estaciones y todo el período de observación en la UNAM. Las pendientes de las rectas en estos diagramas de dispersión se obtienen mediante un ajuste lineal con el método de mínimos cuadrados. La pendiente es una estimación de la sección transversal de dispersión de masa específica (MSC) y mide el cambio en  $B_{\text{scat}}$  cuando  $PM_{2.5}$  cambia en una unidad. Los datos utilizados en estas gráficas son promedios horarios de  $B_{\text{scat}}$  y  $PM_{2.5}$ . El MSC estimado como la pendiente de la recta ( $\Delta B_{\text{scat}}/\Delta PM_{2.5}$ ) representa las condiciones promedio de un aerosol, las que podrían cambiar debido a las variaciones en la humedad relativa, la distribución del tamaño y la composición (Malm and Hand, 2007). En la UNAM, el  $B_{\text{scat}}$  tiene un coeficiente de determinación de 0.51 y una pendiente de 1.76 (0.01). Los valores de las pendientes fueron 1.86 (0.02), 1.35 (0.02) y 1.88 (0.03), durante las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, respectivamente. En la UNAM, el valor promedio de la MSC en la temporada de lluvias es ligeramente más alto que en la estación seca fría, y un 39 % más alto que en la estación seca caliente; esto se debería al crecimiento de las distribuciones de tamaño de partícula en rangos de tamaño más eficientes de la dispersión de la luz, como consecuencia de una mayor hidratación durante la temporada de lluvias.

La Figura 4.12(a-d) muestra las gráficas de dispersión  $B_{\text{scat}}$ - $PM_{2.5}$  en JQRO, durante las tres estaciones y el período de observación completo. La pendiente del período completo del ajuste lineal fue de 0.75 (0.01) y un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0.41. Los valores de las pendientes fueron 0.57 (0.01), 0.77 (0.02) y 0.91 (0.01), en las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, respectivamente. El valor promedio más alto de MSC se obtiene en la temporada de lluvias y el más bajo durante la estación seca fría.

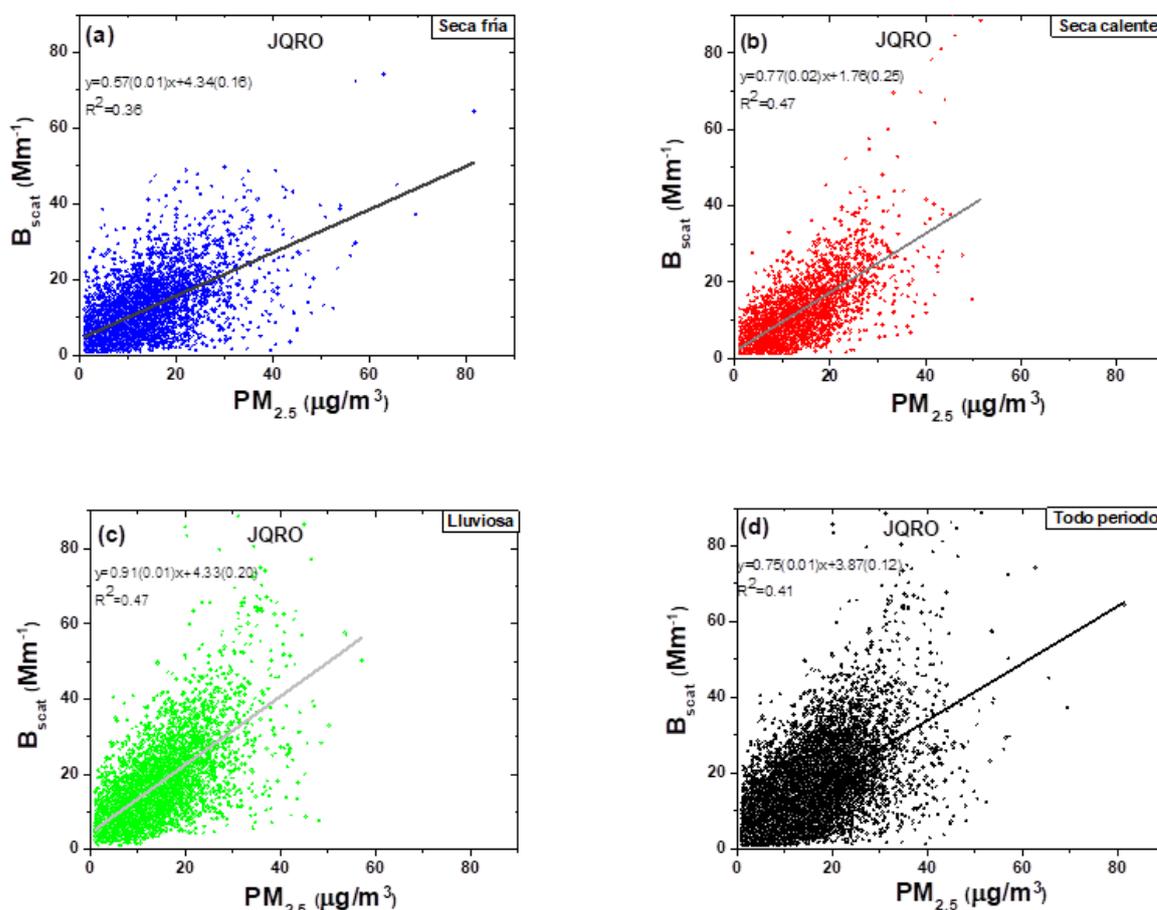


**Figura 4.11.** Correlación  $B_{\text{scat}}\text{-PM}_{2.5}$  durante las tres temporadas y el periodo completo de mediciones en Ciudad de México- UNAM. La pendiente y la ordenada al origen se muestran con sus respectivas desviaciones estándar (entre paréntesis).

El MSC de partículas individuales es una función no lineal del tamaño de partícula, con picos de eficiencias entre  $\sim 0.4 \mu\text{m}$  y  $1.4 \mu\text{m}$  a una longitud de onda de  $550 \text{ nm}$ . En este rango de tamaño el MSC estará sobre el valor límite asintótico de 2; mientras que fuera de este rango será de 2 o menos (Hegg et al., 1993). Los valores de MSC tienden a ser más altos durante los períodos contaminados debido a la mayor influencia en la dispersión de la luz de las partículas en modo fino y son más bajos en condiciones de atmósferas limpias (Hand and Malm, 2007). La mayor parte de la dispersión de la luz por las partículas en la atmósfera se debe a partículas en el rango de tamaño  $0.1 \mu\text{m} - 1.0 \mu\text{m}$  (Finlayson and Pitts, 2000).

Groblicki et al. (1981) encuentra una buena correlación entre  $B_{\text{scat}}$  y la masa de partículas finas, pero no entre  $B_{\text{scat}}$  y la masa de partículas gruesas. Las partículas de modo fino tienen un MSC más alto en comparación con las partículas de modo grueso porque las partículas más pequeñas dispersan la luz de manera más eficiente (Hand

and Malm, 2007). Los valores de MSC en UNAM son cercanos a  $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras que en JQRO los valores de MSC son menores que  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ .

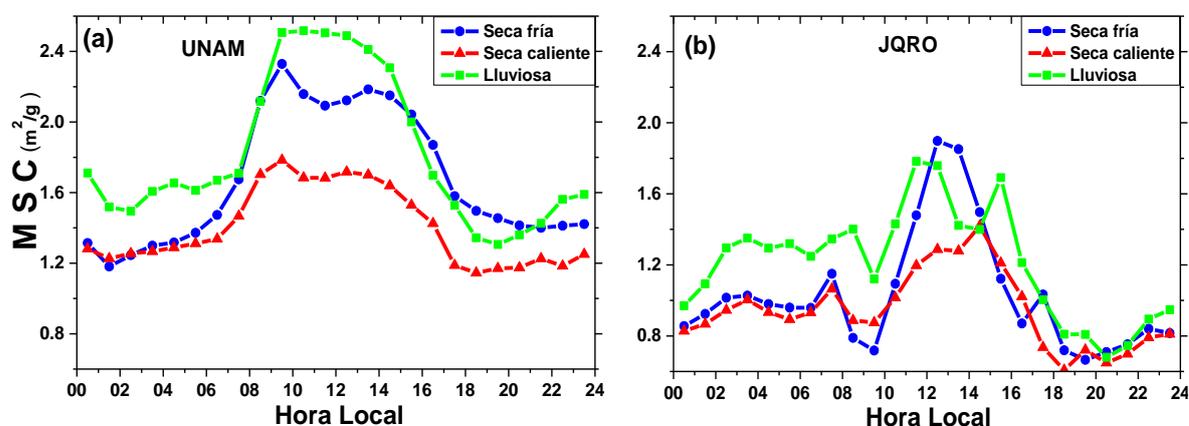


**Figura 4.12.** Correlación  $B_{\text{scat}}\text{-PM}_{2.5}$  durante las tres temporadas y el periodo completo de mediciones en Querétaro-JQRO. La pendiente y la ordenada al origen se muestran con sus respectivas desviaciones estándar (entre paréntesis).

Un MSC más grande en la UNAM que en JQRO, indica una diferencia en la distribución de tamaño y en la composición de sus aerosoles. Este resultado, sugiere que una mayor fracción de las partículas en la UNAM presentan distribuciones de tamaño dentro del rango de eficiencia de dispersión de la luz ( $\sim 0.4 \mu\text{m}$  y  $1.4 \mu\text{m}$  (Hegg et al., 1993)); mientras que en JQRO, con un MSC menores que  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , tendría mayor fracción de partículas gruesas. La Ciudad de México, como megaciudad tiene mayores emisiones y probablemente una mayor tasa de formación de aerosoles secundarios que la de JQRO.

### 4.7.1 Variación diaria de MSC

La Figura 4.13(a-b) muestra la variación diaria estacional del MSC durante todas las estaciones en ambos sitios, obtenida de las mediciones de  $B_{\text{scat}}$  y  $PM_{2.5}$ . En la UNAM, los patrones diarios del MSC para las tres temporadas son similares (Figura 4.13a). Aumenta muy lentamente desde la madrugada (01:00-02:00 HL) hasta las 06:00-07:00 LT, probablemente relacionada con las primeras emisiones diarias de partículas finas en la ciudad. A partir de entonces, el aumento es más rápido hasta alcanzar su máximo a las 09:00-10:00 HL. Este rápido aumento estaría relacionado con un mayor predominio de partículas finas. Los altos valores de MSC permanecen casi constantes durante varias horas hasta las 13:00-14:00 HL, lo cual se debería a la alta tasa de producción fotoquímica de nitrato de amonio y SOA. En JQRO (Figura 4.13b), los ciclos diurnos son evidentes, pero sus máximos son más agudos que los que se presentan en la UNAM. Los valores máximos del MSC se producen al mediodía, mientras que los valores más bajos al final de la tarde.

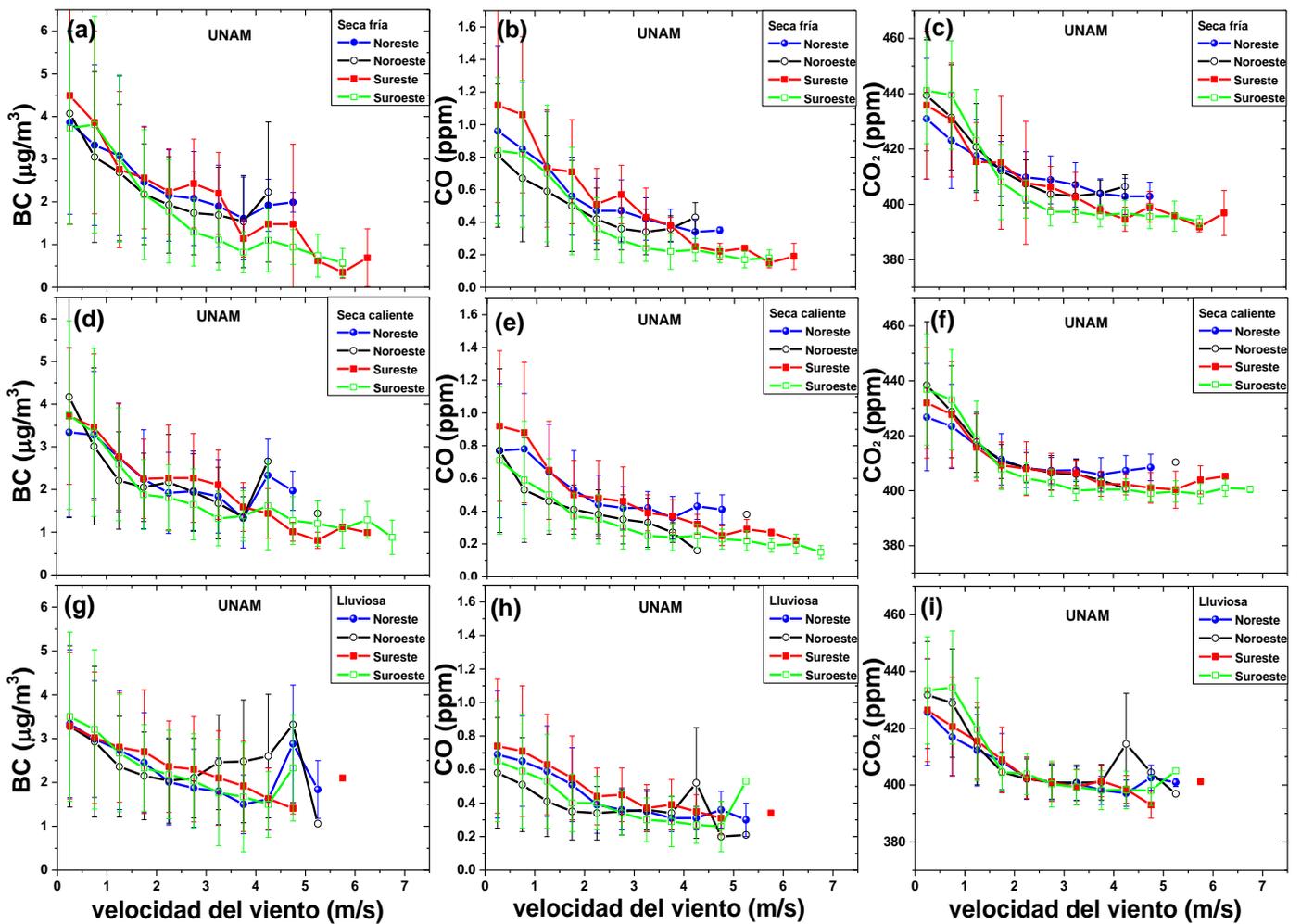


**Figura 4.13.** Variación diaria por temporada de la Sección Transversal de Dispersión de Masa (*Mass Scattering Cross Section, MSC*) en (a) UNAM y (b) JQRO. La escala del MSC es la misma en ambos observatorios.

#### **4.8 Concentraciones de BC, CO y CO<sub>2</sub> bajo condiciones de viento débil, en Ciudad de México.**

Es conocido que las concentraciones absolutas de BC, CO y CO<sub>2</sub> presentan una fuerte dependencia de las emisiones y de las condiciones meteorológicas (Han et al., 2009; Zhuang et al, 2014; Zhang et al., 2015). En la Figura 4.14 se muestran los valores promedios y las desviaciones estándar de las concentraciones estacionales, en Ciudad de México, de BC, CO y CO<sub>2</sub>, en intervalos de velocidad del viento de 0.5 m/s, provenientes de las cuatro direcciones: noreste, noroeste, sureste y suroeste. Bajo condiciones de viento débil ( $v \leq 2$  m/s), las concentraciones de BC, CO y CO<sub>2</sub> son relativamente altas; sin embargo, presentan una mayor disminución a medida que la velocidad del viento aumenta. Para velocidades intermedias ( $2 \text{ m/s} < v \leq 4 \text{ m/s}$ ) la disminución de las concentraciones es menor a medida que la velocidad del viento se incrementa, a pesar de que cuando el viento proviene desde algunas direcciones se presentan ligeros incrementos tendiendo a estabilizarse cuando la velocidad del viento es de alrededor de 4 m/s. En condiciones de viento fuerte ( $v > 4$  m/s), aparecen concentraciones relativamente altas de BC, CO y CO<sub>2</sub>, especialmente cuando las masas de aire provienen del noroeste o noreste y con velocidades de viento entre 4 m/s y 5 m/s. Esto evidencia que a la Ciudad de México puede llegar contaminación transportada de distancias aproximadas de 345 km a 432 km durante un día (suponiendo que las masas de aire se mueven en línea recta). Las concentraciones de BC, CO y CO<sub>2</sub>, en régimen de vientos fuertes pueden ser consideradas como representativas de los niveles de fondo de las masas de aire (Han et al., 2009). Los valores de fondo de las concentraciones en el aire del norte son mayores que en el aire del sur (ver Figura 4.14); esto es concordante con el hecho de que las emisiones en Ciudad de México en el norte son mayores que en el sur.

Generalmente, las concentraciones de BC, CO y CO<sub>2</sub>, disminuyen con el incremento de la velocidad del viento independientemente de su dirección. Para los objetivos del presente estudio en Ciudad de México, nos interesan las concentraciones bajo condición de viento débil por estar fuertemente controladas por las emisiones locales.



**Figura 4.14.** El valor medio de las concentraciones de (a) BC, (b) CO, y (c) CO<sub>2</sub> en intervalos de 0.5 m/s de la velocidad del viento en cada temporada, para cuatro direcciones.

#### 4.8.1 Ciclos diarios de BC, CO y CO<sub>2</sub>

En la Tabla 4.5 y la Figura 4.15, se muestra la variación estacional de BC, CO y CO<sub>2</sub>, bajo condiciones de viento débil en Ciudad de México. El valor promedio de BC en la estación seca fría ( $3.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) es mayor en 11 % que los valores promedio de la temporada seca caliente ( $2.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) y en 16% que la temporada lluviosa ( $2.83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La relación de mezcla del CO en la estación seca fría (0.77 ppm) supera en 24 % a la seca caliente (0.62 ppm) y en 37 % a la temporada lluviosa (0.56 ppm). El promedio de la relación de mezcla del CO<sub>2</sub> durante la estación seca fría (427.54 ppm) difiere de la temporada seca caliente (423.39 ppm) y lluviosa (419.72 ppm) en 1% y 2%, respectivamente. Las concentraciones de estas tres especies son mayores en la estación seca fría, con respecto a la seca caliente y lluviosa, esto probablemente se

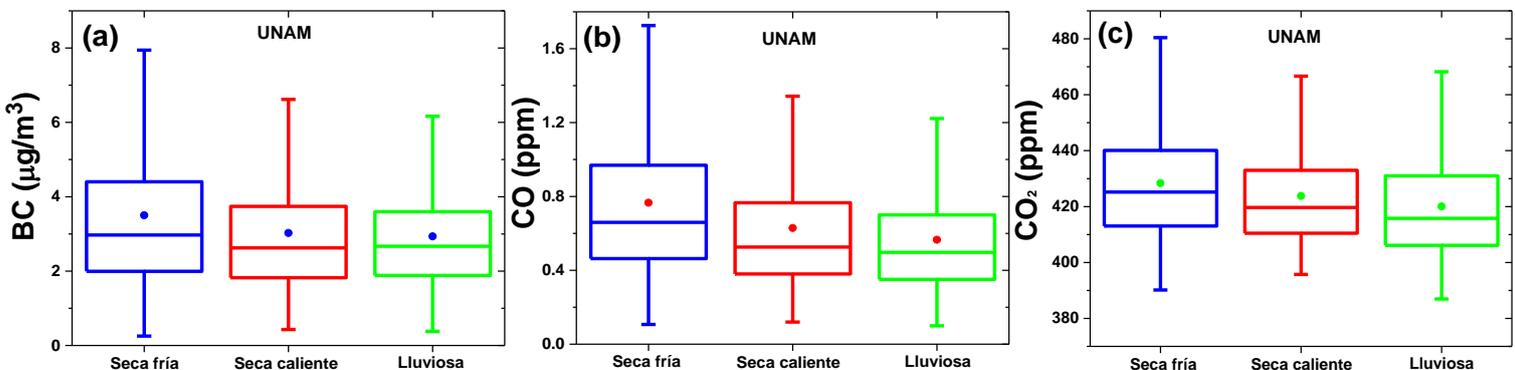
deba a la menor altura de la capa limite atmosférica durante los meses de la temporada seca fría en Ciudad de México (García-Franco et al., 2018)

**Tabla 4.5.** Concentraciones promedio de BC, CO y CO<sub>2</sub>, bajo condiciones de viento débil y sus concentraciones de fondo (BC<sub>0</sub>, CO<sub>0</sub> y CO<sub>2,0</sub>) durante todo el periodo de observaciones y de las tres temporadas en Ciudad de México.

Especies	Seca fría	Seca caliente	Lluviosa	Periodo completo
BC (µg/m <sup>3</sup> )	3.28 (2.14)	2.96 (1.73)	2.83 (1.52)	3.15 (1.82)
CO (ppm)	0.77 (0.43)	0.62 (0.36)	0.56 (0.31)	0.65 (0.37)
CO <sub>2</sub> (ppm)	427.54 (20.50)	423.39 (17.83)	419.72 (18.39)	423.70 (19.23)
BC <sub>0</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	0.60	0.70	0.73	0.68
CO <sub>0</sub> (ppm)	0.19	0.19	0.15	0.17
CO <sub>2,0</sub> (ppm)	398.00	400.56	395.42	396.92

( ) desviación estándar

Las variaciones diarias de BC son cruciales para comprender el papel de los procesos atmosféricos a mesoescala y el efecto de las actividades antropogénicas locales (Zhang et al., 2015). En la Figura 4.16(a-c) se muestran las tendencias diarias de la concentración en masa del carbono negro (BC), y las relaciones de mezcla del monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), durante las tres temporadas en Ciudad de México. Los ciclos diarios estacionales del BC son similares, presentan dos máximos y dos mínimos (Figura 4.16a). El BC empieza a incrementarse rápidamente, aproximadamente desde las 03:00-04:00 HL hasta las 07:00-08:00 HL, alcanzando los valores máximos de 5.84 µg/m<sup>3</sup>, 5.69 µg/m<sup>3</sup> y 4.73 µg/m<sup>3</sup>, para las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, respectivamente. Luego el BC cae hasta alcanzar su segundo mínimo por la tarde alrededor de las 15:00-16:00 HL en todas las estaciones. El segundo máximo diario de BC aparece por la noche, entre las 22:00-23:00 HL para las estaciones seca fría y lluviosa, y una hora antes para la estación seca caliente.

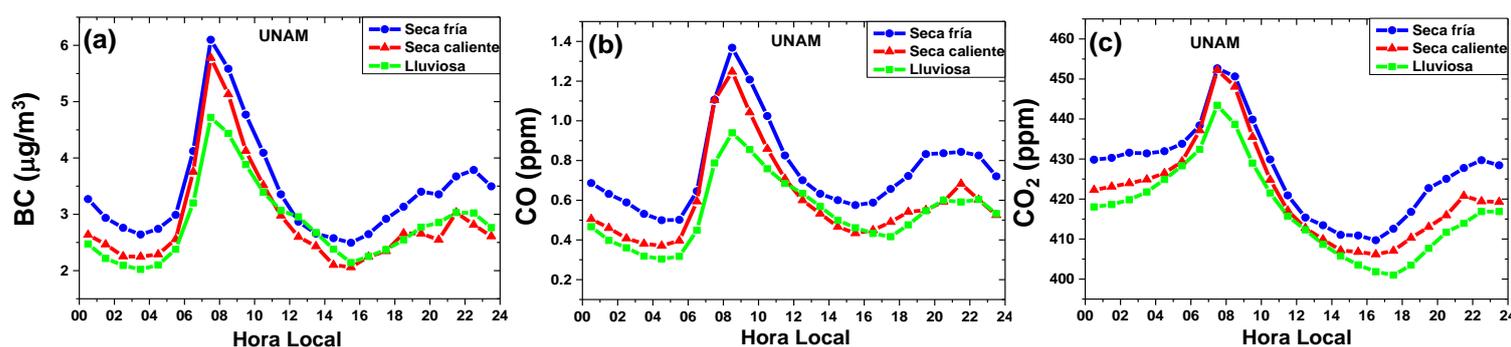


**Figura 4.15.** Variación estacional de las concentraciones de (a) BC, (b) CO, and (c) CO<sub>2</sub> en Ciudad de México-UNAM, bajo condiciones de viento débil.

El patrón diario estacional de BC se puede explicar mediante la combinación de los dos factores dominantes que afectan su concentración: emisiones y condiciones meteorológicas. El incremento en la concentración del BC en la madrugada (03:00-04:00 HL) hasta alcanzar su máximo (07:00-08:00 HL), coincide con el inicio de la circulación de vehículos pesados a diésel (HDDVs). Su posterior incremento hasta llegar a su densidad máxima entre las 07:00-08:00 HL (ver Figura 4.21a). La caída del BC desde su máximo hasta un segundo mínimo, coincide con el crecimiento diurno de la altura de la capa límite desde su valor mínimo hasta su máxima altura, mientras la densidad del tráfico de vehículos pesados a diésel se mantiene más o menos constante desde las 07:00-08:00 HL hasta las 22:00-23:00 HL. El posterior aumento de la concentración de BC hasta su segundo máximo en la noche estaría relacionado con el incremento de la fracción de vehículos diésel con respecto a todo tipo de vehículos (ver Figura 4.21c), lo que implica un aumento de las relaciones de emisión BC/CO; igualmente, influye la acumulación más eficiente de BC en la atmósfera debido a una disminución de la altura de la capa de mezcla y la velocidad del viento.

La Figura 4.16b muestra la variación diaria estacional del CO. Los ciclos diarios del CO son muy similares a los del BC, exhiben dos máximos y dos mínimos que no necesariamente tienen que coincidir, dado que, bajo las mismas condiciones meteorológicas, la concentración de CO depende fuertemente de las emisiones de los vehículos ligeros a gasolina (LDGVs) y el BC de los HDDVs. La variación diaria del CO<sub>2</sub> para todas las estaciones en Ciudad de México se muestra en la Figura 4.16c. El ciclo diario estacional del CO<sub>2</sub> presenta dos máximos (temprano en la mañana y en la noche) y un mínimo (en la tarde), a diferencia de los ciclos diarios del BC y CO que presentan 2 máximos y dos mínimos. El primer máximo lo alcanzan entre las 07:00-08:00 HL, probablemente se deba al incremento de las emisiones vehiculares. Después de la salida del sol, la absorción fotosintética de CO<sub>2</sub> por la vegetación y el desarrollo de la altura de la capa de mezcla, hacen que las concentraciones de CO<sub>2</sub> disminuyan gradualmente y alcancen un mínimo estable alrededor de las 16:00-18:00 HL para las estaciones secas y una hora después para la estación lluviosa (coincidente con la máxima altura de la capa de mezcla). Por la noche, cuando domina la respiración y la capa de mezcla disminuye, el CO<sub>2</sub> se incrementa y alcanza un segundo máximo a las 22:00-23:00 HL manteniéndose en estos niveles hasta la madrugada.

Las concentraciones de BC, CO y CO<sub>2</sub> presentan los mayores valores en la estación seca fría y los menores en la estación lluviosa, lo cual es consistente con las variaciones estacionales. Esto se debe a que en la estación seca fría la mezcla vertical no es tan intensa como durante la estación lluviosa, lo que hace que el crecimiento de la altura de la capa límite sea menor (García-Franco et al., 2018) resultando en una menor dilución del BC, CO y CO<sub>2</sub> que en la estación lluviosa. Adicionalmente, la concentración de CO<sub>2</sub> se reduce en el verano debido al consumo importante de CO<sub>2</sub> de parte de la vegetación durante la fotosíntesis (Seinfeld and Pandis, 2006).

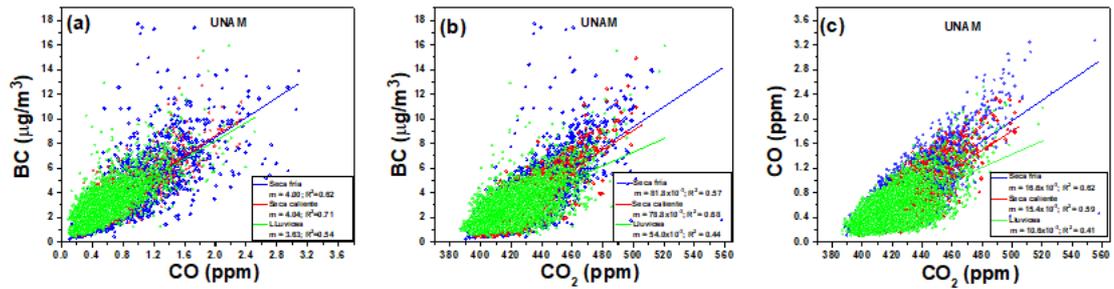


**Figura 4.16.** Ciclo diario de las concentraciones de (a) BC, (b) CO, and (c) CO<sub>2</sub> para cada temporada en Ciudad de México-UNAM, bajo condiciones de viento débil.

#### 4.8.2 Correlaciones: BC-CO, BC-CO<sub>2</sub> y CO-CO<sub>2</sub>.

En este trabajo se realizaron las siguientes correlaciones: BC-CO, BC-CO<sub>2</sub> y CO-CO<sub>2</sub>, con el fin de estimar las fuentes importantes de BC y CO a partir de las pendientes de estas correlaciones, y poder establecer una metodología que permita evaluar las relaciones de emisión BC/CO, BC/CO<sub>2</sub> y CO/CO<sub>2</sub> publicados en el inventario de emisiones de Ciudad de México-2014.

Estudios previos en áreas urbanas, demuestran que BC correlaciona muy bien con CO, debido a que ambos contaminantes primarios son emitidos durante la combustión incompleta de combustibles basados en carbono, especialmente combustibles fósiles (Baumgardner et al., 2002; Kondo et al., 2006; Han et al., 2009). Las correlaciones entre BC y CO dependen principalmente del tipo de fuente de emisión, aun cuando se encuentren en la misma región (Bond et al., 2004). Si BC y CO provienen de la misma fuente se esperan altas correlaciones (Zhuang et al., 2012).



**Figura 4.17.** Gráficas de dispersión de (a) BC-CO, (b) BC-CO<sub>2</sub> y (c) CO-CO<sub>2</sub> para toda temporada bajo condiciones de viento débil. Se muestran la pendiente (m) y el coeficiente de determinación (R<sup>2</sup>).

La Figura 4.17, muestra los diagramas de dispersión de (a) BC-CO, (b) BC-CO<sub>2</sub> y (c) CO-CO<sub>2</sub>, para las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, bajo condiciones de viento débil en Ciudad de México. Las pendientes de las rectas en los diagramas: BC-CO ( $\Delta BC/\Delta CO$ ), BC-CO<sub>2</sub> ( $\Delta BC/\Delta CO_2$ ) y CO-CO<sub>2</sub> ( $\Delta CO/\Delta CO_2$ ), se obtuvieron mediante el método de mínimos cuadrados. En general, BC correlaciona muy bien con CO, con coeficientes de determinación (R<sup>2</sup>) de 0.62, 0.71 y 0.54, para las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, respectivamente. Las pendientes  $\Delta BC/\Delta CO$  de las tres estaciones no muestran diferencias significativas, tal como se puede observar en la Figura 4.17a. La Figura 4.17b muestra la gráfica de dispersión BC-CO<sub>2</sub>. Las correlaciones son buenas con R<sup>2</sup> de 0.57, 0.68 y 0.44, para las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, respectivamente. Las pendientes  $\Delta BC/\Delta CO_2$  en las estaciones secas no muestran diferencias; sin embargo, son mayores en alrededor de 34 % que la pendiente en la estación lluviosa. En la Figura 4.17c se muestra la gráfica de dispersión CO-CO<sub>2</sub>. Las correlaciones son buenas para las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, con R<sup>2</sup> de 0.62, 0.59 y 0.41, respectivamente. Las pendientes (y su desviación estándar) de la correlación BC-CO durante la estación seca fría, seca caliente y lluviosa fueron 4.00 (0.06), 4.04 (0.06) y 3.63 (0.05), respectivamente. Las pendientes BC-CO<sub>2</sub>, para las mismas estaciones fueron  $81.25 \times 10^{-3}$  ( $1.24 \times 10^{-3}$ ),  $78.81 \times 10^{-3}$  ( $1.26 \times 10^{-3}$ ) y  $54.03 \times 10^{-3}$  ( $9.37 \times 10^{-4}$ ). Las pendientes de la correlación CO-CO<sub>2</sub>, es decir  $\Delta CO/\Delta CO_2$ , en la estación seca fría y caliente fueron  $16.70 \times 10^{-3}$  ( $2.28 \times 10^{-4}$ ) y  $15.38 \times 10^{-3}$  ( $2.95 \times 10^{-4}$ ) respectivamente. En la estación lluviosa el valor de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  es de  $10.59 \times 10^{-3}$  ( $1.94 \times 10^{-4}$ ) y resulta menor en aproximadamente 37 % que las estaciones secas. En general, las pendientes  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  son mayores en las temporadas secas que durante la temporada lluviosa. Los valores de las

pendientes, su desviación estándar y  $R^2$  para las tres estaciones se resumen en la Tabla 4.6.

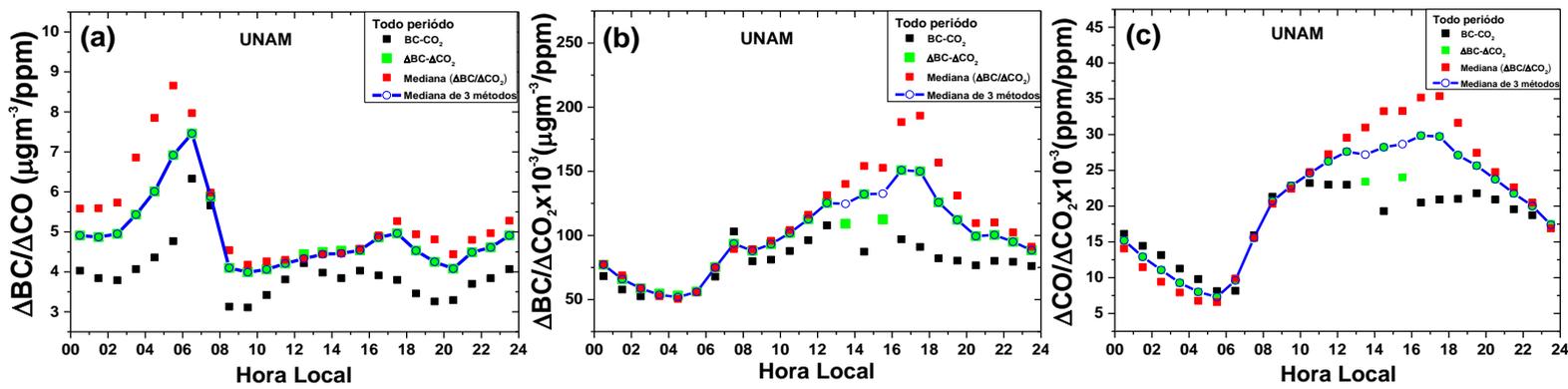
**Tabla 4.6** Relaciones  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  y coeficientes de determinación ( $R^2$ ) bajo condiciones de viento débil durante las tres temporadas en Ciudad de México.

Pendientes	Seca fría	Seca caliente	Lluviosa
$\Delta BC/\Delta CO$ ( $\mu\text{gm}^{-3}/\text{ppm}$ )	4.00	4.04	3.63
D.E*	0.06	0.06	0.05
$R^2$	0.61	0.63	0.65
$\Delta BC/\Delta CO_2$ ( $\mu\text{gm}^{-3}/\text{ppm}$ )	$8.125 \times 10^{-2}$	$7.881 \times 10^{-2}$	$5.403 \times 10^{-2}$
D.E*	$1.24 \times 10^{-3}$	$1.26 \times 10^{-3}$	$9.37 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.57	0.68	0.44
$\Delta CO/\Delta CO_2$ (ppm/ppm)	$1.670 \times 10^{-2}$	$1.538 \times 10^{-2}$	$1.059 \times 10^{-2}$
D.E*	$2.28 \times 10^{-4}$	$2.95 \times 10^{-4}$	$1.94 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.62	0.59	0.41

\* desviación estándar

### 3.8.3 Las relaciones $\Delta BC/\Delta CO$ , $\Delta BC/\Delta CO_2$ y $\Delta CO/\Delta CO_2$ .

Las relaciones de emisión (relacionan la emisión de una especie particular con la de una de referencia, como CO o  $CO_2$ ) o los factores de emisión (relacionan la cantidad de combustible quemado) son las dos formas básicas de expresar la información de las emisiones. Alternativamente, la relación de emisión se puede determinar como la pendiente de regresión de la concentración de la especie frente a la especie de referencia (Andreae and Merlet, 2001). Kondo et al. (2006) estimaron los valores  $\Delta BC/\Delta CO$  con tres métodos diferentes estableciendo un rango de valores de  $\Delta BC/\Delta CO$  y utilizan el valor de la mediana de las tres estimaciones. En el presente estudio, para estimar las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO$  utilizamos la metodología propuesta por Kondo et al. (2006); y, hacemos extensivo este método para derivar las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$ .



**Figura 4.18.** Ciclo diario de (a)  $\Delta BC/\Delta CO$ , (b)  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y (c)  $\Delta CO/\Delta CO_2$  bajo condiciones de viento débil, utilizando todos los datos obtenidos durante el periodo de observación. Los símbolos negros, rojos y verdes representan tres métodos diferentes. La línea + símbolos de color azul es la mediana de los tres métodos. Las pendientes con coeficiente de determinación menores a 0.4 se excluyeron.

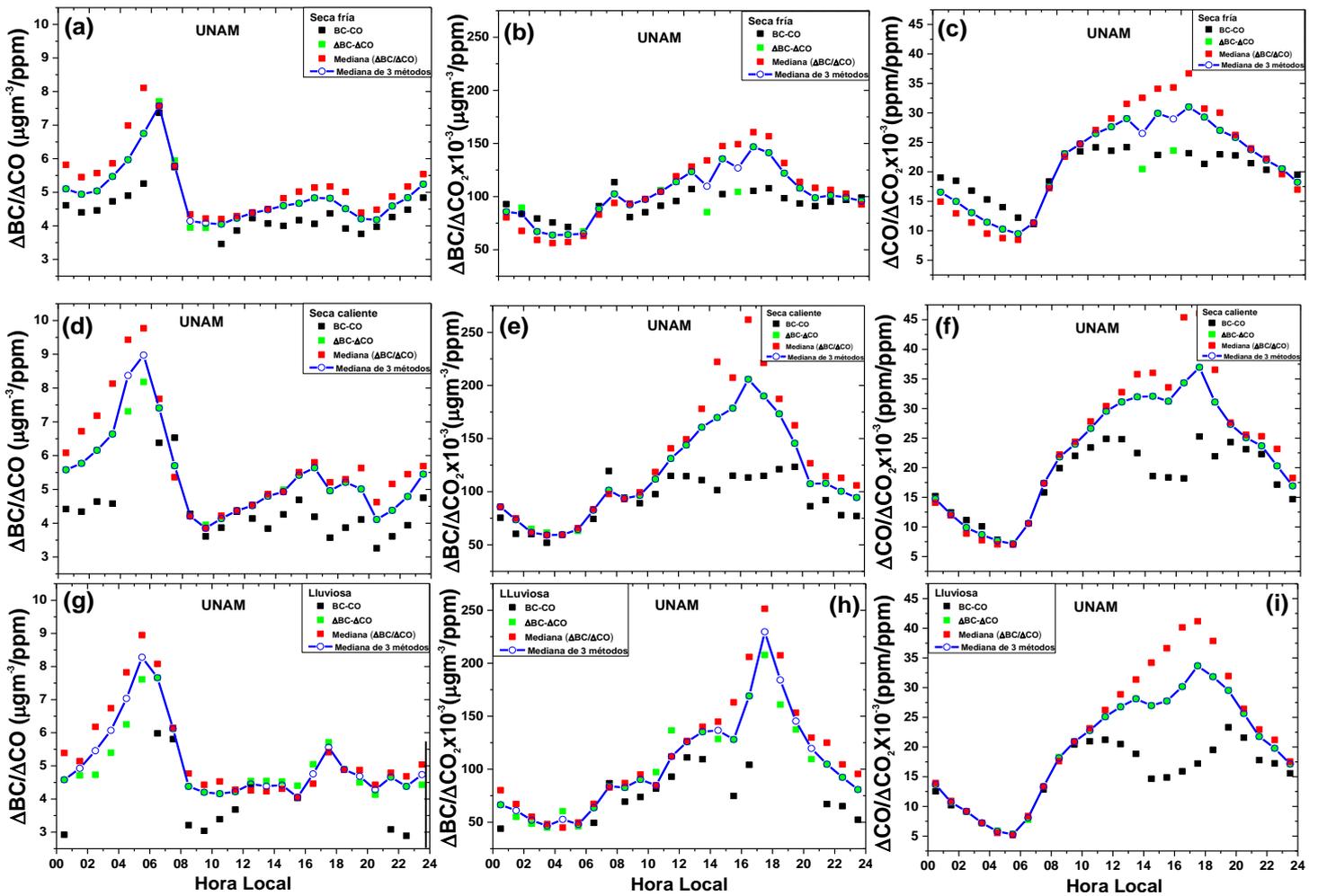
La Figura 4.18 muestra las variaciones diarias de las relaciones (a)  $\Delta BC/\Delta CO$ , (b)  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y (c)  $\Delta CO/\Delta CO_2$  bajo condiciones de viento débil, utilizando toda la data del periodo de observaciones. Similarmente, en la Figura 4.19 se muestra las variaciones diarias de (a)  $\Delta BC/\Delta CO$ , (b)  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y (c)  $\Delta CO/\Delta CO_2$  para las tres estaciones en Ciudad de México. Las relaciones estimadas con el primer, segundo y tercer método están representadas por los símbolos negros, verde y rojo, respectivamente. La línea y símbolo abierto de color azul representa el ciclo diario de la mediana de los tres métodos. En la mayoría de las horas del ciclo diario, los valores de  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  obtenidos con la mediana de los tres métodos coinciden con los derivados mediante el segundo método. Las tasas obtenidas por los tres métodos forman un rango de valores de amplitud variable que serán utilizados como un rango de validez de las tasas  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  en el presente estudio. El valor promedio de los 24 puntos del ciclo diario menor se considera como el límite inferior del rango de validez; mientras que el valor promedio de los puntos correspondiente al ciclo diario mayor constituye el límite superior del rango de validez. El límite inferior y superior del rango de validez mostrados en la **Tabla 4.7** no presentan unidades, debido a que la especie particular y la de referencia fueron convertidas al mismo sistema de unidades.

**Tabla 4.7.** Rango de validez de las relaciones de  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$ , durante el periodo de observación en Ciudad de México.

	$\Delta BC/\Delta CO$	$\Delta BC/\Delta CO_2$	$\Delta CO/\Delta CO_2$
<b>Rango de validez</b>	$(3.5 - 4.7) \times 10^{-3}$	$(4.5 - 6.0) \times 10^{-5}$	$(17.8 - 21.6) \times 10^{-3}$

### *La relación $\Delta BC/\Delta CO$ .*

Las relaciones de emisión BC/CO (estimadas a partir de las emisiones de BC y CO reportadas en el inventario de emisiones de la Ciudad de México-2014) son mayores para los motores diésel que para los motores a gasolina, debido a que los motores diésel emiten mayores cantidades de BC comparadas con las de CO; mientras que los motores a gasolina emiten más CO que partículas (Bond et al., 2004). En la Figura 4.18a se observa un incremento rápido de  $\Delta BC/\Delta CO$  a las 02:00-03:00 HL hasta alcanzar valores máximos de un rango aproximado de  $6 \mu\text{gm}^{-3}/\text{ppm}$  a  $9 \mu\text{gm}^{-3}/\text{ppm}$  durante el periodo de 05:00-07:00 HL. Posteriormente, los valores de  $\Delta BC/\Delta CO$  presentan una fuerte caída hasta alrededor de  $3.5 \mu\text{gm}^{-3}/\text{ppm}$  a  $4.5 \mu\text{gm}^{-3}/\text{ppm}$  a las 09:00-10:00 HL, manteniéndose casi constante durante las horas del día hasta alcanzar un segundo máximo entre las 17:00-18:00 HL. Los patrones diarios de los valores de  $\Delta BC/\Delta CO$  obtenidos por los tres métodos en todas las estaciones, son muy similares a los valores  $\Delta BC/\Delta CO$  obtenidos para todo el periodo de estudio, tal como se puede observar en las Figuras 4.19(a, d, g).



**Figura 4.19.** Ciclo diario de (a)  $\Delta BC/\Delta CO$ , (b)  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y (c)  $\Delta CO/\Delta CO_2$  para cada temporada, bajo condiciones de viento débil. Los símbolos negros, rojos y verdes representan tres métodos diferentes. La línea + símbolos de color azul es la mediana de los tres métodos. Las pendientes con coeficiente de determinación menores que 0.4 se excluyeron.

### *La relación $\Delta BC/\Delta CO_2$ .*

Las tendencias diarias de  $\Delta BC/\Delta CO_2$  para todo el periodo de observaciones se muestra en la Figura 4.18b, y en las Figuras 4.19(b, e, h) para las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, respectivamente. Las variaciones diarias de  $\Delta BC/\Delta CO_2$  en todos los periodos de tiempo son similares, con un mínimo en la madrugada alrededor de las 04:00-05:00 HL y un máximo a las 16:00-18:00 HL. El valor mínimo de  $\Delta BC/\Delta CO_2$  coincide con suaves incrementos desde sus valores mínimos del BC y  $CO_2$ . El valor máximo de  $\Delta BC/\Delta CO_2$  coincide con las concentraciones mínimas de  $CO_2$  que se dan alrededor de las 16:00-18:00 HL y el incremento de BC hacia su segundo

máximo. En todo el periodo y las estaciones en Ciudad de México los valores de  $\Delta BC/\Delta CO_2$  obtenidos con los tres métodos son muy cercanos durante las horas de la noche; sin embargo, en horas del día, no hay una buena concordancia entre estos valores, sobre todo en horas cercanas a su valor máximo.

### ***La relación $\Delta CO/\Delta CO_2$ .***

Las relaciones de emisión para  $CO/CO_2$  se han utilizado como buen *proxy* para evaluar la eficiencia de la combustión y para diagnosticar los tipos de fuentes de emisión. Bajas relaciones de emisión ( $CO/CO_2 < 0.02$ ) corresponden a altas eficiencias de combustión, típicamente originada de la quema de combustibles líquidos o gases bien procesados (motores de vehículos, estufas de gas natural, etc.). Altas relaciones de emisión ( $CO/CO_2$  de 0.03 a 0.1) reflejan baja eficiencia de combustión, que provienen de combustibles sólidos mal procesados (estufas de carbón o biocombustibles, quema de biomasa, etc.) (Yokelson et al., 2003; Takegawa et al., 2004).

La Figura 4.18c muestra las variaciones diarias de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  para todo el periodo de observaciones; y las Figuras 4.19 (c, f, i) muestran los ciclos diarios de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  para las estaciones seca fría, seca caliente y lluviosa, respectivamente. Las tendencias diarias de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  para las tres estaciones y todo el periodo de observación no exhiben diferencias significativas, presentan un mínimo a las 05:00-06:00 HL y un máximo entre las 16:00 y 18:00 HL. El valor mínimo de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  se debe al incremento en la concentración de  $CO_2$  mucho más rápido que el de  $CO$  a las 05:00-06:00 HL. El valor máximo de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  coincide con las concentraciones mínimas de  $CO_2$  que se dan alrededor de las 16:00-18:00 HL y un ligero incremento de  $CO$  hacia su segundo máximo (Figura 4.16b-c). Similar a los valores de  $\Delta BC/\Delta CO_2$ , los valores de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  obtenidos con los tres métodos en todo el periodo y las estaciones en Ciudad de México, se muestran más dispersos en horas del día, siendo más notorio en horas cercanas a su valor máximo. Por el contrario, en horas de la noche los tres métodos concuerdan bien. Los valores de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  durante las horas de luz solar superan los 0.02 y el valor máximo de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  es superior a 0.03, lo que nos indicaría una fuerte influencia de fuentes con altos valores de  $\Delta CO/\Delta CO_2$  en horas de

la tarde; lo que probablemente se deba a la quema de combustibles sólidos mal procesados, como biocombustibles, biomasas o carbón.

### **3.8.4 El efecto fin de semana**

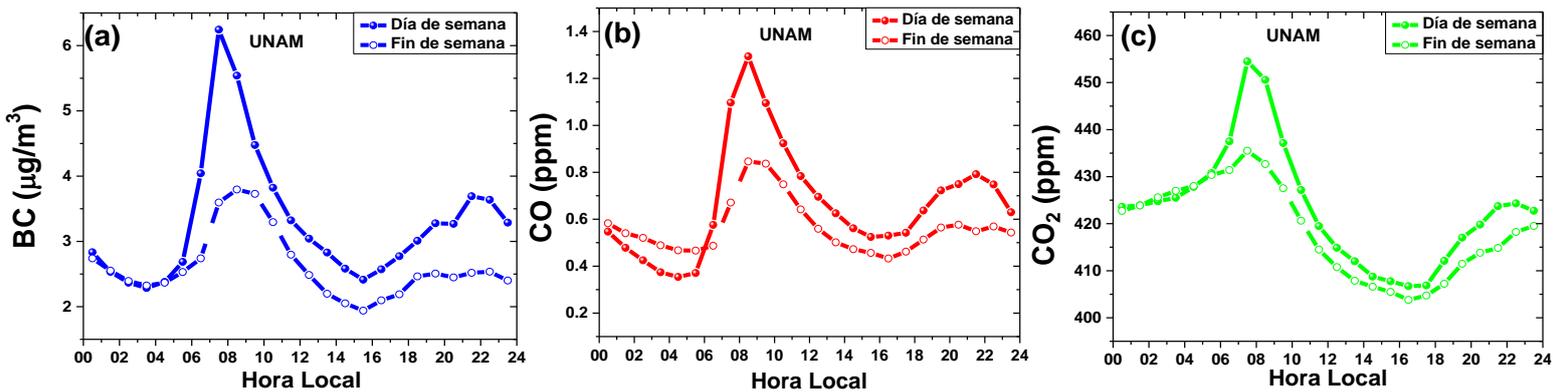
El efecto fin de semana de BC, CO y CO<sub>2</sub>, se caracteriza por las bajas concentraciones de estas especies en fines de semana comparadas con las de días de semana, debido a una disminución en las actividades antropogénicas (disminución de la actividad laboral y mínimo funcionamiento de centros educativos) y a una menor densidad de tráfico vehicular durante el fin de semana. La Tabla 4.8 muestra las concentraciones promedio del BC, CO y CO<sub>2</sub> bajo condiciones de viento débil, junto con su respectiva desviación estándar entre paréntesis, para los días de semana y fines de semana. El valor promedio de la concentración de BC decrece en 28 % los fines de semana (de 3.25 µg/m<sup>3</sup> a 2.53 µg/m<sup>3</sup>). La concentración promedio del CO de un día laborable a un día de fin de semana cae aproximadamente 19 % (de 0.69 ppm a 0.58 ppm); mientras que el valor promedio de la concentración del CO<sub>2</sub> solamente se reduce aproximadamente 1 % (de 425.15 ppm a 420.21 ppm). Las diferencias entre los máximos de las concentraciones entre un día de semana y fin de semana son aproximadamente 39 %, 34 % y 4 % para el BC, CO y CO<sub>2</sub>, respectivamente. La Figura 4.20 muestra las variaciones diarias de las concentraciones de (a) BC, (b) CO y (c) CO<sub>2</sub>, para un día de semana y un día de fin de semana (sábado, domingo y días no laborables) bajo condiciones de viento débil y para todo el periodo de estudio en Ciudad de México. Las tendencias diarias de estas especies para un día laborable son similares a sus ciclos diarios para las tres temporadas. Los valores promedios de las concentraciones de BC y CO presentan un notable efecto fin de semana; mientras que la concentración promedio del CO<sub>2</sub> no cambia notablemente de un día de semana a uno de fin de semana. Las tendencias diarias para un día de fin de semana presentan máximos menos agudos y simultáneos con los de un día de semana, excepto para el BC cuyo máximo se desplaza una hora. Además, se observa que las concentraciones de CO, durante en las madrugadas de los fines de semana son mayores a los valores del CO durante los días laborables o día de semana.

**Tabla 4.8.** Concentraciones promedio del BC, CO y CO<sub>2</sub> bajo condiciones de viento débil, junto con su respectiva desviación estándar entre paréntesis, en día de semana y fin de semana.

	<b>BC (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)</b>	<b>CO (ppm)</b>	<b>CO<sub>2</sub> (ppm)</b>
<b>Día de semana</b>	3.25 (1.86)	0.69 (0.42)	425.15 (20.24)
<b>Fin de semana</b>	2.53 (1.59)	0.58 (0.29)	420.21 (17.36)

( ) desviación estándar

Estos resultados indican que la variación diaria de la actividad antropogénica fue diferente entre los días laborables y los fines de semana. De hecho, el tráfico, que es la fuente más importante de emisiones primarias de BC y CO, y menor medida de CO<sub>2</sub> presenta patrones muy diferentes durante los días de semana y fines de semana. En general, en todo el ciclo diario, el tráfico vehicular de vehículos ligeros a gasolina (LDGVs), y vehículos pesados a diésel (HDDVs), es menor los fines de semana, excepto durante la madrugada, donde el tráfico de los LDGVs es mucho mayor, lo que explica que las concentraciones de CO de un día de fin de semana sean superiores a los de un día de semana. Asimismo, explica que el mayor decrecimiento y desplazamiento del máximo de BC respecto de CO o CO<sub>2</sub> se debe a la reducción y/o la circulación más tarde de los HDDVs los fines de semana (por ejemplo, el Metrobús que inicia sus operaciones una hora más tarde los fines de semana).



**Figura 4.20.** Ciclo diario de las concentraciones de (a) BC, (b) CO, and (c) CO<sub>2</sub> para días laborables y días de fin de semana en Ciudad de México, bajo condiciones de viento débil.

### 3.8.5 Densidad del tráfico en Ciudad de México

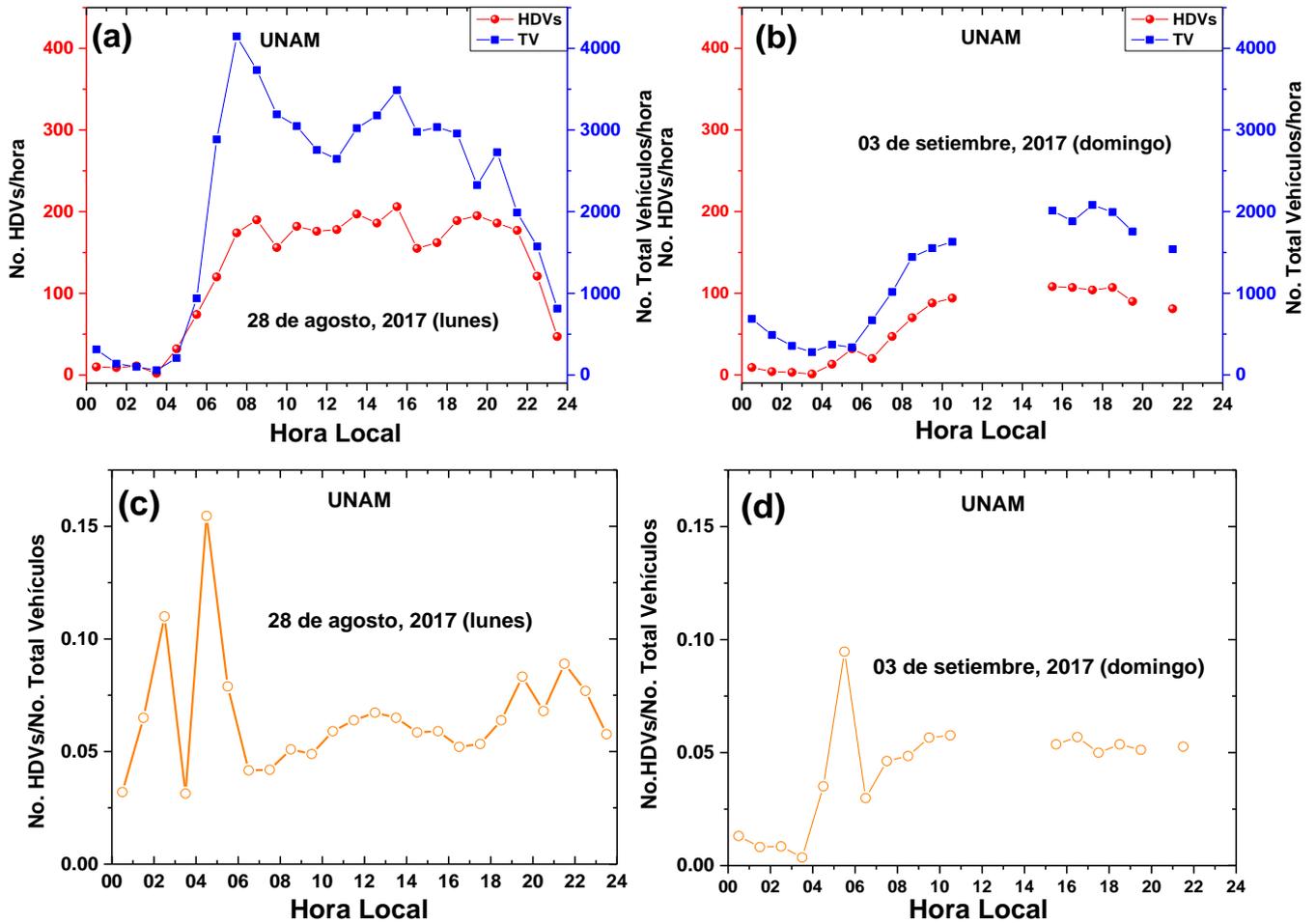
La flota vehicular de Ciudad de México ha tenido un crecimiento de 45 % en el año 2014 con respecto al año anterior. El incremento del número de vehículos a gasolina y diésel implica una mayor combustión de estos combustibles, lo que genera un aumento de las emisiones de contaminantes en esta megaciudad. El tráfico vehicular es la fuente de emisión antropogénica más importante de BC, CO y CO<sub>2</sub> en Ciudad de México (<http://www.aire.cdmx.gob.mx>).

La Figura 4.21a muestra las variaciones diarias del total de vehículos (TVs) y vehículos pesados (HDVs) que circularon por las dos vías de la avenida en un día de semana (lunes 28 de agosto del 2017). El número del total de vehículos comienza a incrementarse a partir de las 04:00-05:00 HL y alcanza su máximo principal entre las 07:00-08:00 HL, luego disminuye hasta las 12:00-13:00 HL e inicia un segundo incremento hasta alcanzar un segundo máximo entre las 15:00-16:00 HL. Finalmente, disminuye hasta valores mínimos entre la medianoche y las 03:00-04:00 HL. Los vehículos HDVs se incrementan a partir de las 02:00-03:00 HL hasta obtener valores altos entre las 07:00-08:00 HL. Los valores altos de HDVs se mantienen casi constantes hasta las 21:00-22:00 HL.

La Figura 4.21b muestra el ciclo diario de TVs y HDVs de un día de fin de semana (domingo 03 de septiembre del 2017). El número de TVs aumenta desde las 05:00-06:00 HL hasta las 17:00-18:00 HL; mientras que los HDVs lo hacen de 04:00-05:00 HL hasta las 18:00-19:00 HL. El número de vehículos TVs y HDVs, en un día de fin de semana comparado con uno de día de semana, se reduce aproximadamente en 46 % y 56 %, respectivamente.

Las variaciones diarias de la relación del número de vehículos pesados (HDVs) al número total de vehículos (TVs) para un día de semana (lunes 28 agosto 2017) y uno de fin de semana (domingo 03 de septiembre 2017) son mostrados en la Figura 4.21c y Figura 4.21d, respectivamente. La fracción HDVs/TVs en un día de semana es mayor durante la noche que en el día; presenta su máximo ente las 04:00-05:00 HL para un día de semana y entre las 05:00-06:00 HL para un domingo. Los valores medios de las fracciones HDVs/TVs para un día de semana y fin de semana son 6.55 % y 4.24 %, respectivamente. En los HDVs están incluidos microbuses, buses urbanos, autobuses y camiones diésel pesados (HDDTs). El número de HDVs puede ser

considerado como el límite superior del tráfico de los vehículos pesados diésel (HDDVs) (Han et al., 2009).



**Figura 4.21.** Ciclo diario de la densidad del tráfico de vehículos totales (TVs) y *Heavy-Duty Vehicles* (HDVs) para (a) un día laborable, y (b) día de fin de semana. La relación HDVs/TVs, para (c) un día de semana y (d) día de fin de semana. Las observaciones se realizaron el lunes 28 de agosto y domingo 03 de septiembre del 2017

Las variaciones diarias de  $\Delta BC/\Delta CO$ , junto con las de BC, indican fuentes permanentes de BC durante la madrugada. Las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO$  se consideran como una medida de la fracción de los vehículos diésel a todos los tipos de vehículos (Kondo et al., 2006). La alta fracción de HDVs en horas de la madrugada para un día de semana (28 de agosto del 2017) y la variación diaria de las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO$ , sugieren que los vehículos diésel son fuentes dominantes de BC durante la madrugada.

Calculamos las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO$  para los escapes de los vehículos en un día de semana (28 de agosto del 2017), representada por  $(\Delta BC/\Delta CO)_{\text{vehículo}}$ , a partir de la siguiente ecuación propuesta por Han et al. (2009):

$$(\Delta BC/\Delta CO)_{\text{vehículo}} = F_{\text{HDV}}ER_{\text{HDDV}} + F_{\text{LDGV}}ER_{\text{LDGV}}$$

Donde:

$F_{\text{HDV}}$  y  $F_{\text{LDGV}}$  son las fracciones de HDVs y LDGVs, respectivamente, y

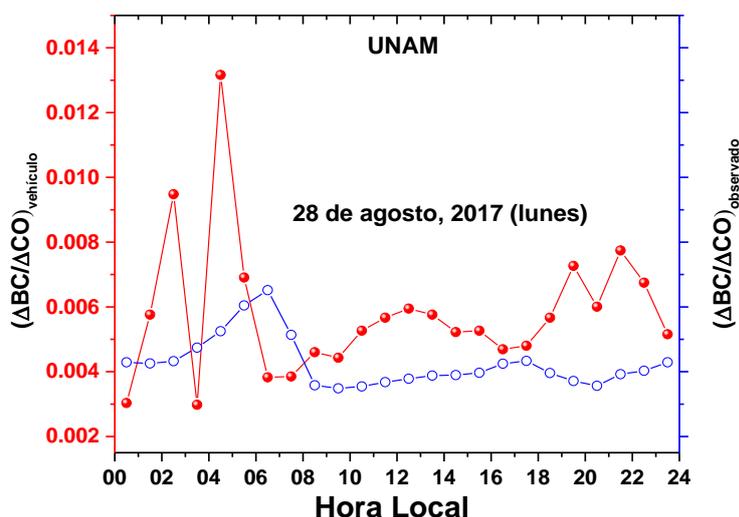
$ER_{\text{HDDV}}$  y  $ER_{\text{LDGV}}$  son las relaciones de emisión de vehículos pesados a diésel (HDDVs) y vehículos ligeros a gasolina (LDGVs) en la Ciudad de México; y las fracciones de vehículos pesados a diésel (HDDVs) y vehículos ligeros a gasolina (LDGVs) (Tabla 4.9).

**Tabla 4.9.** Factores de emisión (g/km) del BC, CO y CO<sub>2</sub>, y relaciones de emisión (g.km<sup>-1</sup>/g.km<sup>-1</sup>) para BC/CO, BC/CO<sub>2</sub> y CO/CO<sub>2</sub> para HDDVs y LDGVs. Las relaciones de emisión son calculadas del rango de los factores de emisión para vehículos a diésel y gasolina derivado del inventario de emisiones para Ciudad de México-2014(Sedema, 2016). Los valores promedios están dentro del paréntesis y en negritas.

Factores/relaciones de emisión	HDDVs		LDVs	
	Diésel	Gasolina	Diésel	Gasolina
<b>BC</b>	0.18-0.78 <b>(0.36)</b>	0.01-0.04 <b>(0.03)</b>	0.00-0.15 <b>(0.06)</b>	0.000-0.006 <b>(0.003)</b>
<b>CO</b>	3.36-5.70 <b>(4.32)</b>	43.44-73.27 <b>(56.07)</b>	2.65-11.65 <b>(5.10)</b>	2.84-14.17 <b>(8.62)</b>
<b>CO<sub>2</sub></b>	738.3-1718.5 <b>(966.0)</b>	665.8-805.3 <b>(745.7)</b>	266.4-494.4 <b>(400.5)</b>	238.8-342.2 <b>(300.9)</b>
<b>BC/CO</b>	(52-137) x10 <sup>-3</sup> <b>(83.4 x10<sup>-3</sup>)</b>	(3.2-6.0) x10 <sup>-4</sup> <b>(4.6 x10<sup>-4</sup>)</b>	(3.8-32.2) x10 <sup>-4</sup> <b>(11.58 x10<sup>-4</sup>)</b>	(0.0-4.2) x10 <sup>-4</sup> <b>(3.5 x10<sup>-4</sup>)</b>
<b>BC/CO<sub>2</sub></b>	(2.37-4.54) x10 <sup>-4</sup> <b>(3.73 x10<sup>-4</sup>)</b>	(2.10-5.46) x10 <sup>-5</sup> <b>(3.49 x10<sup>-5</sup>)</b>	(0.375-31.15) x10 <sup>-5</sup> <b>(14.73 x10<sup>-5</sup>)</b>	(0.0-1.75) x10 <sup>-5</sup> <b>(1.0 x10<sup>-5</sup>)</b>
<b>CO/CO<sub>2</sub></b>	(4.55-361.6) x10 <sup>-4</sup> <b>(44.69 x10<sup>-4</sup>)</b>	(6.52-9.10) x10 <sup>-2</sup> <b>(7.52 x10<sup>-2</sup>)</b>	(9.94-23.56) x10 <sup>-3</sup> <b>(12.73 x10<sup>-3</sup>)</b>	(1.19-4.14) x10 <sup>-2</sup> <b>(2.87 x10<sup>-2</sup>)</b>

La Figura 4.22 muestra los ciclos diarios de las relaciones  $(\Delta BC/\Delta CO)_{\text{vehículo}}$  junto con la mediana de las tres estimaciones  $\Delta BC/\Delta CO$  para todo el periodo de observaciones. Las relaciones  $(\Delta BC/\Delta CO)_{\text{vehículo}}$  fueron altas durante la madrugada,

bajas durante las horas del día y moderadas por la noche. Considerando las pequeñas variaciones estacionales del tráfico, los grandes aumentos en  $\Delta BC/\Delta CO$  durante la madrugada pueden explicarse por los aumentos de las fracciones de HDVs. En general,  $(\Delta BC/\Delta CO)_{\text{vehículo}}$  concuerda con las relaciones  $(\Delta BC/\Delta CO)$  observadas.



**Figura 4.22.** Ciclo diario de  $(\Delta BC/\Delta CO)_{\text{vehículo}}$  (línea y esferas rojas) calculada utilizando las fracciones de tráfico de *LDGVs* and *HDVs*, Junto al ciclo diario de la mediana de los tres métodos para estimar la relación  $(\Delta BC/\Delta CO)$  (línea y círculos abiertos de color azul).

### 3.8.6 Evaluación del inventario de emisiones de Ciudad de México

El rango de validez derivados de las tres estimaciones para las tasas  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  puede utilizarse para evaluar las relaciones de emisión  $BC/CO$ ,  $BC/CO_2$  y  $CO/CO_2$ , derivadas del inventario de emisiones (Kondo et al., 2006). En este estudio, evaluamos las emisiones anuales de BC, CO y  $CO_2$  estimadas en el inventario de emisiones de Ciudad de México correspondiente al año 2014. En este inventario, estimaron 950 toneladas anuales de BC, 274.72 mil toneladas de CO y 18.8 millones de toneladas de  $CO_2$ . El transporte (fuentes móviles) contribuye con 820 toneladas (86.3%) de BC, ~261 mil toneladas (95%) de CO y 13.30 millones de toneladas (70.7%) de  $CO_2$ .

En la Tabla 4.10, se muestra las contribuciones de los diferentes tipos de fuentes de BC, CO y  $CO_2$  y se resumen las relaciones  $BC/CO$ ,  $BC/CO_2$  y  $CO/CO_2$ , por toda

fuentes de emisión y emisión total, derivados del inventario de emisiones de la Ciudad de México del año 2014 (Sedema, 2016)

**Tabla 4.10.** Emisión de BC, CO y CO<sub>2</sub>, y relaciones de emisión de BC/CO, BC/CO<sub>2</sub> y CO/CO<sub>2</sub> derivados del inventario de emisiones para Ciudad de México-2014 (Sedema, 2016)

<b>Fuentes de emisión (toneladas/año)</b>				
	<b>Puntual</b>	<b>Área</b>	<b>Móvil</b>	<b>Emisión total</b>
<b>BC</b>	35	95	820	950
<b>CO</b>	869	12 839	261 009	274 717
<b>CO<sub>2</sub></b>	1 534 106	3 971 439	13 297 919	18 803 464
<b>BC/CO</b>	40.27x10 <sup>-3</sup>	7.4x10 <sup>-3</sup>	3.14x10 <sup>-3</sup>	3.46x10 <sup>-3</sup>
<b>BC/CO<sub>2</sub></b>	2.28x10 <sup>-5</sup>	2.39x10 <sup>-5</sup>	6.17x10 <sup>-5</sup>	5.05x10 <sup>-5</sup>
<b>CO/CO<sub>2</sub></b>	0.6x10 <sup>-3</sup>	3.23x10 <sup>-3</sup>	19.63x10 <sup>-3</sup>	14.61x10 <sup>-3</sup>

Ahora comparamos las relaciones observadas  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  con las relaciones de emisión mostradas en la Tabla 4.10. El valor de  $\sim 3.5 \times 10^{-3}$  de la relación de emisión BC/CO, derivado del inventario de emisiones para la Ciudad de México-2014 (Tabla 4.10), se ubica en el límite inferior del intervalo de validez de las relaciones observadas de  $(3.5 - 4.7) \times 10^{-3}$ . El resultado de esta comparación indicaría una subestimación de las fuentes móviles, sobre todo las emisiones de vehículos HDDVs con una alta relación BC/CO en el inventario de emisiones de Ciudad de México 2014 (Tabla 4.10).

La relación de emisión BC/CO<sub>2</sub>, de valor  $\sim 5.1 \times 10^{-5}$  (Tabla 4.10) se ubica dentro del intervalo de validez de las relaciones observadas  $(4.5 - 6.0) \times 10^{-5}$ . En el inventario de emisiones de la Ciudad de México-2014, se reporta la incertidumbre en la estimación de las emisiones del CO<sub>2</sub> como 17 %; mientras que la incertidumbre del BC no está reportada. Los resultados de la relación de emisión BC/CO<sub>2</sub> para fuentes puntuales y de área, mostrados en la Tabla 4.10, sugiere la subestimación de las contribuciones de las fuentes fijas (puntuales y de área) y la sobreestimación de las fuentes móviles, sobre todo las emisiones de vehículos HDDVs con alta relación BC/CO<sub>2</sub>.

La relación de emisión CO/CO<sub>2</sub>, de valor  $\sim 14.6 \times 10^{-3}$  (Tabla 4.10) no se ubica dentro del intervalo de validez de las relaciones observadas de  $(17.8 - 21.6) \times 10^{-3}$ . Este resultado sugiere la subestimación de las contribuciones de las fuentes fijas y de las fuentes móviles, sobre todo las emisiones de vehículos LDGVs con alta relación de CO/CO<sub>2</sub>.

Los resultados anteriores demuestran que el intervalo de validez de los valores  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  es de gran utilidad en la evaluación de la fiabilidad de los inventarios de emisiones.

### **3.8.7 Comparación con otras ciudades.**

En la Tabla 4.11 comparamos las relaciones  $\Delta BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  en Ciudad de México con otras ciudades donde se hayan medido estas relaciones, como Tokio y Nagoya en Japón (Kondo et al., 2006), Beijing en China (Han et al., 2009). Las concentraciones de BC en Beijing fueron las más altas en comparación con todas las ciudades que se comparan. En Tokio, se observaron altos niveles de BC y de la relación  $\Delta BC/\Delta CO$  en las mañanas (04:00-08:00 LT) y alcanzan valores mínimos alrededor de la medianoche (Kondo et al., 2006). Por el contrario, en Beijing, los máximos de BC y  $\Delta BC/\Delta CO$  se desplazaron a la medianoche. Las diferencias en las horas de los máximos de BC y  $\Delta BC/\Delta CO$  en Tokio y Beijing se debieron a las diferencias en las horas del máximo tráfico de vehículos diésel en estas ciudades, esto se debe a que en Beijing existen políticas públicas que restringen el ingreso durante el día de los HDDVs. Al igual que en Tokio, en Ciudad de México se observaron altos niveles de BC y  $\Delta BC/\Delta CO$  en las mañanas (04:00-08:00 LT); sin embargo, la caída pronunciada de BC y  $\Delta BC/\Delta CO$  después de alcanzar su máximo que se observa en Ciudad de México, no se visualiza en Tokio ni Beijing.

**Tabla 4.11.** Comparación del rango de las relaciones  $BC/\Delta CO$ ,  $\Delta BC/\Delta CO_2$  y  $\Delta CO/\Delta CO_2$  en Ciudad de México con otras ciudades en el mundo.

<b>Ciudad, País</b>	<b>Periodo de medición</b>	$\Delta BC/\Delta CO$ ( $\mu\text{gm}^{-3}/\text{ppm}$ )	$\Delta BC/\Delta CO_2$ ( $\mu\text{gm}^{-3}/\text{ppb}$ )	$\Delta CO/\Delta CO_2$ (ppb/ppm)	<b>Método de BC</b>	<b>Referencia</b>
Tokyo, Japón	2003-2005	$5.7 \pm 0.9$	$64 \pm 13$	$11.2 \pm 0.4$	Termo- óptico	Kondo et al. (2006)
Nagoya, Japón	Marzo 2003	$6.3 \pm 0.5$	$79 \pm 11$	$12.6 \pm 1.5$	Absorción de la luz	Kondo et al. (2006)
Beijing, China	Nov 2005 a Oct 2006	3.5 – 5.8	120 – 190	30.2- 43.9	Termo- óptico	Han et al. (2009)
CDMX, México	Nov2014 a Jul2016	4 -5.4	81.7-108.1	17.8-21.6	Foto- acústico	Este trabajo

En Ciudad de México, no se observaron altos niveles de CO en invierno que influyan significativamente en la disminución de  $\Delta BC/\Delta CO$  o un incremento en  $\Delta CO/\Delta CO_2$ , como si sucede en Tokio y en mayor medida en Beijing. En Beijing, la temperatura en invierno es menor que la de Tokio en aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ , lo que genera una disminución más pronunciada de la relación  $\Delta BC/\Delta CO$  y un incremento significativo en  $\Delta CO/\Delta CO_2$  que en Tokio. Esto es cualitativamente consistente con la variación estacional de la relación  $\Delta BC/\Delta CO$  en Beijing. En Ciudad de México y Tokio se observa el efecto fin de semana para el BC y CO, esto es consistente con los cambios en la densidad del tráfico de los vehículos diésel y gasolina. En Beijing, no se observa el efecto fin de semana sobre el BC.

## Conclusiones

En este estudio, las mediciones de las propiedades ópticas, contaminantes criterio ( $PM_{2.5}$ ,  $O_3$  y  $NO_x$ ) fueron evaluadas en los observatorios atmosféricos de la RUOA en la UNAM y JQRO, ubicados en Ciudad de México (zona urbana) y Juriquilla-Querétaro (zona periurbana), respectivamente. Explicamos las diferencias estacionales de los ciclos diarios de las propiedades ópticas y contaminantes criterio, basados en los cambios en las fuentes de emisión y meteorología local.

Las masas de aire en los sitios UNAM y JQRO, fueron evaluados utilizando las gráficas de dispersión de las concentraciones  $O_3$ - $NO_x$ . Las concentraciones de  $O_3$  y  $NO_x$  medidas en la UNAM caen en la región limitada por COV, típica de zonas urbanas (masas de aire conteniendo emisiones frescas); mientras en JQRO, cae entre la región limitada por  $NO_x$  y la región de transición, sugiriendo que mucho del ozono medido en este sitio puede estar asociado con masas de aire envejecidas fotoquímicamente. Este resultado sugiere que la producción de ozono en JQRO podría estar vinculado a la fotoquímica y el transporte; mientras en la UNAM el ozono podría estar formado fotoquímicamente principalmente.

En la UNAM, los ciclos diarios del  $B_{scat}$  son similares durante las tres estaciones, con el más alto promedio estacional en la temporada seca fría. En JQRO, los valores del  $B_{scat}$  siguen tendencias diarias similares durante las tres estaciones, alcanzando sus máximos simultáneamente a las 08:00-09:00 HL. El mayor promedio estacional del  $B_{scat}$  se produce durante la temporada lluviosa. La temporada seca fría presenta el más alto factor de mejoramiento de dispersión en ambos sitios; este resultado sugiere que predominan partículas higroscópicas muy pequeñas, tal que cuando se hidratan crecen hasta alcanzar distribuciones de tamaño dentro del rango de eficiencia de dispersión de la luz.

Un claro ciclo diario del  $B_{abs}$  es observado en la UNAM y JQRO durante las tres temporadas, con dos máximos y dos mínimos, y el mayor promedio estacional durante la temporada seca fría. El ciclo diario del  $B_{abs}$  se atribuye a la evolución diaria de la capa límite atmosférica y actividades antropogénicas locales. El promedio estacional

del  $B_{\text{abs}}$  en la UNAM es mayor por un factor de alrededor de 3 que los promedios de  $B_{\text{abs}}$  en JQRO.

En JQRO los máximos de  $B_{\text{abs}}$  y  $B_{\text{scat}}$  coinciden; mientras en la UNAM, el máximo valor del  $B_{\text{scat}}$  tiene un retraso de tres horas durante las estaciones secas, y cinco horas en la estación lluviosa. Esta diferencia de fase surge debido a los diferentes procesos de formación del aerosol. Los aerosoles absorbentes se deben a emisiones primarias, mientras que muchos de los aerosoles dispersantes se forman por procesos de conversión de gas a partículas y su producción requiere mayor tiempo.

El  $B_{\text{scat}}$  y  $B_{\text{abs}}$  muestran dependencia de la velocidad del viento. En la UNAM cuando la velocidad del viento es débil, altos valores del  $B_{\text{scat}}$  y  $B_{\text{abs}}$  provienen de fuentes localizadas en el noreste y sureste. Las altas velocidades nos son importantes. Esto indica que la Ciudad de México está influenciada principalmente por fuentes de emisión local ubicadas al noreste y sureste del observatorio.

En JQRO, cuando el viento es débil y viene del norte o sur, se observan altos valores de  $B_{\text{scat}}$  y  $B_{\text{abs}}$ . Vientos intermedios y fuertes son frecuentes en Querétaro y generalmente proporciona masas de aire con valores bajos de  $B_{\text{scat}}$  y  $B_{\text{abs}}$ ; sin embargo, cuando vienen del suroeste  $B_{\text{scat}}$  y  $B_{\text{abs}}$  fueron altos (temporada seca fría) e intermedios (estaciones seca caliente y lluviosa). Este resultado sugiere que las masas de aire en Querétaro podrían estar influenciados por fuentes locales (ubicadas al norte y sur) y por aerosoles transportados regionalmente.

Las tendencias diarias estacionales del SSA en la UNAM y JQRO sigue tendencias diarias similares durante las tres estaciones, con dos mínimos y dos máximos. La disminución del SSA revela una mayor importancia de los aerosoles absorbentes respecto a los dispersantes. El incremento siguiente del SSA indica una mayor contribución de los aerosoles dispersantes. En JQRO, la temporada lluviosa presenta el valor promedio del SSA más alto de 0.78 (13% mayor que los valores de las temporadas secas). JQRO presenta valores mayores del SSA que la UNAM (~ 0.66) durante todas las temporadas; pero en ambos sitios los valores del SSA están bajo el valor crítico de 0.86 que determina el cambio de enfriamiento a calentamiento.

Los valores del MSC en la UNAM son cercanos a  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , mientras en JQRO los valores del MSC son menores que  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . El mayor valor del MSC en la UNAM que en JQRO, sugiere que en Ciudad de México una mayor fracción de las partículas presenta distribuciones de tamaño dentro del rango de eficiencia de dispersión de la luz, mientras en JQRO la mayor fracción de las partículas esta fuera de este rango.

Las concentraciones promedio de BC, CO y  $\text{CO}_2$ , para el periodo de observación completo, fueron de  $3.15 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.65 \text{ ppm}$  y  $423.70 \text{ ppm}$ . Las concentraciones de BC, CO,  $\text{CO}_2$  y la relación del  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$  alcanzan sus máximos temprano en la mañana, coincidiendo con el máximo del tráfico vehicular, mientras que las relaciones  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}_2$  y  $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$  alcanzan sus máximos en la tarde coincidiendo con el mínimo de la concentración  $\text{CO}_2$ . Los patrones diarios del BC y  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$  en las tres estaciones son similares, incrementándose temprano en la mañana y permaneciendo baja durante el día hasta surgir otra vez durante la noche. Estos ciclos diarios indican fuentes permanentes de BC en todo el año.

Un efecto fin de semana se observa para el BC y CO. Las concentraciones promedio del BC y CO, de un día laborable a un día de fin de semana, decrecen  $28 \%$  y  $19\%$ , respectivamente. El mayor decrecimiento del BC que el CO está más vinculado al decrecimiento de la combustión del diésel que de la gasolina.

Usamos la validez del rango formado con las tres estimaciones para las tasas de  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ ,  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}_2$  y  $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$  para evaluar las relaciones de emisión BC/CO, BC/ $\text{CO}_2$  y CO/ $\text{CO}_2$ , estimaciones derivadas del inventario de emisiones. De la comparación, resulta que la relación de emisión BC/CO se ubica en el límite inferior del intervalo de validez, lo que indicaría una subestimación de las fuentes móviles, sobre todo las emisiones de vehículos HDDVs con una alta relación BC/CO. La relación BC/ $\text{CO}_2$  se ubica dentro del rango de validez establecido. La relación de emisión CO/ $\text{CO}_2$ , no se ubica dentro del intervalo de validez, lo que sugiere la subestimación de las fuentes móviles, sobre todo las emisiones de vehículos LDGVs con alta relación de CO/ $\text{CO}_2$ . Estos resultados muestran que el intervalo de validez de los valores  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}$ ,  $\Delta\text{BC}/\Delta\text{CO}_2$  y  $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$  es de gran utilidad en la evaluación de la fiabilidad de los inventarios de emisiones.

En general, JQRO tiene un comportamiento profundamente diferente con respecto a la sensibilidad al  $\text{NO}_x$  o al COV y el MSC es considerable más bajo que en la UNAM. Como una megaciudad, Ciudad de México tiene muchas más emisiones y probablemente una mayor proporción de emisiones de HDDVs que conducen a altas concentraciones de BC y tal vez altas emisiones de COVs. La velocidad del viento en Ciudad de México es generalmente más baja que en Querétaro, dando más tiempo para la formación de aerosol secundario y mayor estancamiento de la contaminación. Estos resultados confirman que Ciudad de México presenta altos niveles de partículas finas y con tasas de formación fotoquímica de ozono y aerosoles secundarios, mucho más altos que los mostrados por un sitio periurbano, tal como JQRO.

## Referencias

- Abu-Rahmah, A., Arnott, W. P., and Moosmüller, H.: Integrating nephelometer with a low truncation angle and an extended calibration scheme, *Meas. Sci. Technol.*, 17, 1723–1732, 2006.
- Andreae, M.O., and P. Merlet (2001), Emissions of trace gases and aerosols, *Global Biogeochem Cycles*, 15, 955-956.
- Arnott, W. P., Moosmüller, H., Rogers, C. F., Jin, T., and Bruch, R.: Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosols: Instrument description, *Atmos. Environ.*, 33, 2845–2852, 1999.
- Arnott, W. P., Moosmüller, H., and Walker, J. W.: Nitrogen dioxide and kerosene-flame soot calibration of photoacoustic instruments for measurement of light absorption by aerosols., *Rev. Sci. Inst.*, 71(7), 4545–4552, 2000.
- Ballantine, A.P., Alden, C.B., Miller, J.B., Tans, P.P., and White, J.W.C.: Increase in observed net carbon dioxide uptake by land and oceans during the past 50 years, *Nature*, 488, 70-73, 2012.
- Baumgardner, D., Raga, G., Peralta, O., Rosas, I., Castro, T., Kuhlbusch, T., John, A., and Pezolt, A.: Diagnosing black carbon trends in large urban areas using carbon monoxide measurements, *J. Geophys. Res.*, 107 (D21), 8342, doi:10.1029/2001JD000626, 2002.
- Baumgardner, D., Kok, G.L., and Raga, G.B.: On the diurnal variability of particle properties related to light absorbing carbon in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2517-2526, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2517-2007>, 2007
- Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Ochoa, C., Rappenglueck, B., Russell, L. M., and Arnott, P.: Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5711–5727, doi:10.5194/acp-9-5711-2009, 2009.
- Bohren, C. F. and Huffman, D. R.: Absorption and scattering of light by small particles, John Wiley and Sons, New York, USA, 541 pp., 1983.
- Bond, T.C., Bergstrom, R.W. Light Absorption by carbonaceous Particles: An Investigative Review. *Aerosol Science and Technology*. 40:27-67, 2006. <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>
- Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schultz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., and Zender, C.S., Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal Geophysical Research:Atmospheres*, Vol 118, 5380-5552, doi 10.1002/jgrd.50171, 2013.
- Borja-Aburto V.H., Castillejos, M., Gold, D.R., Bierzwinski, S., and Loomis, D., (1998). Mortality and Ambient Fine particles in Southwest Mexico City, 1993-1995. *Environmental Health Perspectives*, Vol 106, N° 12, 845-855, doi: [10.1289/ehp.106-1533229](https://doi.org/10.1289/ehp.106-1533229)
- Bravo, J.L., Azpra, E. Zarraluqui, V. and Gay, C., Some variations of the rainfall in Mexico City from 1954 to 1988 and their statistical significance, *Atmósfera* 27(4), 367-376 (2014). doi: 10.20937/ATM.2014.27.04.03

- Burgos, R. G., and Johnson, J. (2016). Why Querétaro? The Development of an Aeronautical Manufacturing Cluster in Central Mexico. *Thunderbird International Business Review*, 60(3), 251-263, <https://doi.org/10.1002/tie.21844>.
- Chen, H., Winderlich, J., Gerbig, C., Hofer, A., Rella, C. W., Crosson, E. R., Van Pelt, A. D., Steinbach, J., Kolle, O., Beck, V., Daube, B. C., Gottlieb, E. W., Chow, V. Y., Santoni, G. W., and Wofsy, S. C.: High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 375–386, doi:10.5194/amt-3-375-2010, 2010.
- Crosson, E. R.: A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor, *Appl. Phys. B*, 92, 403–408, doi:10.1007/s00340-008-3135-y, 2008.
- Doran, J. C., Abbott, J. L., Archuleta, J., Bian, X., Chow, J. C., Coulter, R. L., de Wekker, S. F. J., Edgerton, S. A., Fernandez, A., Fast, J. D., Hubbe, J. M., King, C. W., Langley, D., Leach, J. M., Lee, J. T., Martin, T. J., Martinez, D., Martinez, J. L., Mercado, G., Mora, V., Mulhearn, M., Pena, J. L., Petty, R., Porch, W. M., Russell, C., Salas, R., Shannon, J. D., Shaw, W. J., Sosa, G., Watson, J. G., Templeman, B., White, R., Whiteman, C. D., and Wolfe, D.: The IMADA-AVER boundary layer experiment in the Mexico City area, *Bull. Am. Meteorol. Soc.*, 79, 2497–2508, 1998.
- Doran JC, et al. (2007) The T1-T2 study: Evolution of aerosol properties downwind of Mexico City. *Atmos Chem Phys* 7:1585-1598
- Castro T., Ruiz-Suárez L.G., Molina J. M., Ruiz Suárez J.C. and Montero M. “Sensitivity analysis of UV radiation transfer model and experimental photolysis rates of NO<sub>2</sub> in the atmosphere of Mexico City”. *Atmospheric Environment*, Vol. 30, No. 4. 609-620, 1997.
- Chameides, W. L., Fehsenfeld, S. Sillman and G. Hübler (1994). Evaluation of the Relative Contribution of VOCs and NO<sub>x</sub> to Ozone Formation in Rural and Urban Areas. Southern Oxidant Study; 1993 Data analysis report. F. Fehsenfeld, J. Meagher and E. Cowling. Raleigh, N.C., North Carolina State University: 92
- Corr, C. A., Krotkov, N., Madronich, S., Slusser, J. R., Holben, B., Gao, W., Flynn, J., Lefer, B., and Kreidenweis, S. M.: Retrieval of aerosol single scattering albedo at ultraviolet wavelengths at the T1 site during MILAGRO, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5813-5827, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5813-2009>, 2009.
- De Foy B., E. Caetano, V. Magaña, A. Zitácuaro, B. Cárdenas, A. Retama, R. Ramos, L. T. Molina and M. J. Molina, 2005. Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2267-228. <https://doi.org/10.5194/acp-5-2267-2005>, 2005.
- Dockery, D. W. and Pope, C. A.: Epidemiology of acute health effects: summary of time-series, in: *Particles in our air: concentration and health effects*, edited by: Wilson, R. and Spengler, J. D., Harvard University Press, Cambridge, MA, USA, 123–147, 1996.
- Dunlea, E. J., S. C. Herndon, D. D. Nelson, R. M. Volkamer, F. San Martini, P. M. Sheehy, M. S. Zahniser, J. H. Shorter, J. C. Wormhoudt, B. K. Lamb, E.J.,

- Allwine, J.S., Gaffney, N.A., Marley, M. Grutter, C., Marquez, S., Blanco, B., Cardenas, A., Retama, C.R., Ramos Villegas, C.E., Kolb, L.T., Molina and M.J., Molina (2007). "Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment." *Atmospheric Chemistry and Physics* 7(10): 2691-2704, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2691-2007,2007>.
- Finlayson-Pitts, B., and Pitts, J., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments and Applications*, First Edition; Academic Press, 2000.
- Flores, J. Michel., R. Z. Bar-Or, N. Bluvshstein, A. Abo-Riziq , A. Kostinski , S. Borrmann, I. Koren, I. Koren , and Y. Rudich.: Absorbing aerosols at high relative humidity: linking hygroscopic growth to optical properties *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 5511–5521, 2012, doi:10.5194/acp-12-5511-2012.
- Foster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., and Van Dorland, R.: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M. , Averyt, K. B., Tignor, M., and Miller, H. L., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- Fujita EM, Campbell DE, Stockwell W, Keislar RE, Zielinska B, Sagebiel JC, et al. Weekend/ weekday Ozone Observations in the South Coast Air Basin; Volume II — Analysis of Air Quality Data. Reno, NV: Desert Research Institute; 2002.
- García-Franco, J.L., W. Stremme., A. Benzanilla., A. Ruiz-Angulo., M. Grutter.: Variability of the Mixed-Layer Height Over Mexico City. *Boundary Layer Meteorology.*, doi:10.1007/s10546-018-0334-x, 2018.).
- García-Yee, J. S., R. Torres-Jardón, H. Barrera-Huertas, T. Castro, O. Peralta, M. García, W. Gutiérrez, M. Robles, A. Torres-Jaramillo, A. Ortínez and L. G. Ruiz-Suárez (2018). "Characterization of NO<sub>x</sub>-O<sub>x</sub> relationships during daytime interchange of air masses over a mountain pass in the Mexico City megalopolis." *Atmospheric Environment* 177:100-110. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.017>
- Groblicki, P. J., G. T. Wolff, and R. J. Countess, "Visibility Reducing Species in the Denver Brown Cloud. I," *Atmos. Environ.*, 15, 2473-2484 (1981).
- Secretaria del Medio Ambiente del Gobierno de la Ciudad de México-SEDEMA. (2016). Inventario de Emisiones de la CDMX-2014: Contaminantes Criterio, Tóxicos y de Efecto Invernadero. Recuperado de: <http://www.aire.cdmx.gob.mx/descargas/publicaciones/flippingbook/inventario-emisiones-cdmx2014-2/IE-CDMX-2014.pdf>.
- Han, S., et al. (2009), Temporal variations of elemental carbon in Beijing, *J. Geophys. Res.*, 114, D23202, doi:10.1029/2009JD012027.
- Hand, J. L., and W. C. Malm (2007), Review of aerosol mass scattering efficiencies from ground-based measurements since 1990, *J. Geophys. Res.*, 112, D16203, doi:10.1029/2007JD008484.
- Hansen, J., Sato, M., and Ruedy, R., 1997: Radiative forcing and climate response, *J. Geophys. Res.*, 102(D6), 6831–6864, doi:10.1029/96JD03436

- Hansen, James., Makiko Sato, Reto Ruedy, Andrew Lacis, and Valdar Oinas: Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario PNAS August 29, 2000 vol. 97 No. 18 9875–988. Article published online before print: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 10.1073/pnas.170278997, doi: [10.1073/pnas.170278997](https://doi.org/10.1073/pnas.170278997)
- He, X., Li, C. C., Lau, A. K. H., Deng, Z. Z., Mao, J. T., Wang, M. H., and Liu, X. Y.: An intensive study of aerosol optical properties in Beijing urban area, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 8903–8915, doi:10.5194/acp-9-8903-2009, 2009.*Res*
- Hegg, D., T. Larson, and P.-F. Yuen, "A Theoretical Study of the Effect of Relative Humidity on Light Scattering by Tropospheric Aerosols," *J. Geophys. Res.*, 98, 18435-18439 (1993), <https://doi.org/10.1029/93JD01928>
- Heintzenberg, J., R. J. Charlson, A. D. Clarke, C. Liousse, V. Ramaswamy, K. P. Shine, M. Wendisch, and G. Helas (1997), Measurements and modeling of aerosol single-scattering albedo: Progress, problems and prospects, *Beitr. Phys. Atmos.*, 70, 249 – 263.
- Hennigan, C. J., Sullivan, A.P., Fountoukis, C.I., Nenes, A., Hecobian, A., Vargas, O., Peltier, R.E., Case Hanks, A.T., Huey, L.G., Lefer, B.L., Russell, A.G., and Weber, R.J., (2008a): On the volatility and production mechanisms of newly formed nitrate and water soluble organic aerosol in Mexico City. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(14), 3761-3768, <https://doi.org/10.5194/acp-8-3761-2008>
- Hennigan, C. J., Bergin, M. H., Dibb, J. E. and Weber, R. J., (2008b), Enhanced secondary organic aerosol formation due to water uptake by fine particles, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L18801, doi:10.1029/2008GL035046
- Horvath, H., Habenerich, T.A., Kreiner, I., Norek, C.: Temporal and spatial variations of the Vienna aerosol, *Sci. Total Environ.*, 83, 127–159, 1989, [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90010-7).
- Horvath, Helmut: Estimation of the average visibility in central Europe, *Atmos. Environ.*, 29, 241-246, 1995. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00236-E](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00236-E)
- Howell, S. G., A. D. Clarke, Y. Shinzuka, V. Kapustin, C. S. McNaughton, B. J. Huebert, S. J. Doherty, and T. L. Anderson (2006), Influence of relative humidity upon pollution and dust during ACE-Asia: Size distributions and implications for optical properties, *J. Geophys. Res.*, 111, D06205, doi:10.1029/2004JD005759.
- INEGI (2018). Instituto Nacional de Estadística Geografía e Historia. Retrieved January 18, 2018, from <http://www.inegi.org.mx/default.aspx>
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2013) Clouds and aerosols In: 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;United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jáuregui E., 1973. The urban climate of Mexico City, *Erkunde*, 28, (4), 298-307.
- Jáuregui E., 1997. Heat island development in Mexico City. *Atmos. Environ.* 31, 3821-3831, doi:10.1016/S1352-2310(97)00136-2.
- Jáuregui, E., 2002. The climate of the Mexico City Air Basin: its effects on the formation and transport of pollutants. In: Fenn, Mark E., Bauer, L.I. de, Hernandez-Tejeda, Tomas (Eds.), *Ecological studies. Urban Air Pollution and*

- Forest, vol. 56. Springer, New York, pp. 86–117. Chapter 5. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-22520-3\\_5](https://doi.org/10.1007/978-0-387-22520-3_5).
- Jiang, M., Marr, L. C., Dunlea, E. J., Herndon, S. C., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Knighton, W. B., Rogers, T. M., Zavala, M., Molina, L. T., and Molina, M. J.: Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3377–3387, doi:10.5194/acp-5-3377-2005, 2005.
- Jung, C.H.; Lee, J.Y.; Kim, Y.P. Estimation of aerosol optical properties considering hygroscopicity and light absorption. *Atmos. Environ.* 2015, 105, 191–201 <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.058>
- Kaufman, Y. J., Koren, I., Remer, L. A., Rosenfeld, D., and Rudich, Y.: The effect of smoke, dust, and pollution aerosol on shallow cloud development over the Atlantic Ocean, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(32), 11207–11212, 2005, doi: [10.1073/pnas.0505191102](https://doi.org/10.1073/pnas.0505191102)
- Kondo, Y., et al. (2006), Temporal variations of elemental carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 111, D12205, doi:10.1029/2005JD006257.
- Malm, W. C., and Hand, J. L. (2007). An examination of the physical and optical properties of aerosols collected in the IMPROVE program. *Atmospheric Environment*, 41(16), 3407-3427, doi: 10.1016/j.atmosenv. 2006.12.012
- Marley, M. S. 2000, in ASP Conf. Ser. 212, From Giant Planets to Cool Stars, ed. C. A. Griffith & M. S. Marley (San Francisco: ASP), 152
- Marley, N.A., Gaffney, J.S., Castro, T., Salcido, A., and Frederick, J.: Measurements of aerosol absorption and scattering in the Mexico City Metropolitan during the MILAGRO field campaign: a comparison of results from the T0 and T1 sites. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 189–206, doi:10.5194/acp-9-189-2009, 2009.
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R.K. Arnott, W. P.: Aerosol light absorption and its measurement: A review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Volume 110, Issue 11, July 2009, P 844-878, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.035>.
- Nessler, Remo., Ernest Weingartner., Urs Baltensperger.: Effect of humidity on aerosol light absorption and its implications for extinction and the single scattering albedo illustrated for a site in the lower free troposphere *Journal of Aerosol Science* Volume 36, Issue 8, August 2005, Pages 958-972 [doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.11.012](https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.11.012)
- Lewis, K., Arnott, W. P., Moosmüller, H., and Wold, C. E.: Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual wavelength photoacoustic instrument, *J. Geophys. Res.*, 113, D16203, doi:10.1029/2007JD009699, 2008
- Liu, S. C., S. A. McKeen S. Madronich (1991) Effect of anthropogenic aerosols on biologically active ultraviolet radiation, *Geophysical Research Letters* Volume 18, Issue 12 December 1991 Pages 2265-2268, <https://doi.org/10.1029/91GL02773>
- Lyamani, H., Olmo, F. J., and Alados-Arboledas, L.: Physical and optical properties of aerosols over an urban location in Spain: seasonal and diurnal variability, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 239– 254, doi:10.5194/acp-10-239-2010, 2010.

- Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Jimenez, J. L., Aiken, A. C., Gaffney, J. S., and Marley, N. A.: Primary and secondary contributions to aerosol light scattering and absorption in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3721–3730, doi:10.5194/acp-9-3721-2009, 2009.
- Pathak, R. K., Wu, W. S., and Wang, T.: Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1711-1722, <https://doi.org/10.5194/acp-9-1711-2009>, 2009.
- Peralta, O., Baumgardner, D. and Raga, G.: Spectrothermography of carbonaceous particles, *J. Atmos. Chem.*, published on line, doi: 10.1007/s10874-007-9070-1, 2007.
- Pilinis, C., Pandis, S.N., Seinfeld, J.H., 1995. Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosols to aerosol size and composition. *J. Geophys. Res.* 100 (D9), 18739-18754, <https://doi.org/10.1029/95JD02119>
- Pope III, C. A., and Dockery, D. W. (2006). Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines That Connect. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56:709–742. DOI:10.1080/10473289.2006.10464485
- Retama, A., Baumgardner, D., Raga, G.B., McMeeking G.R, and Walker J.W. *Seasonal and diurnal trends in Black Carbon properties and co-Pollutants in Mexico City, Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 9693–9709, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9693-2015>, 2015.
- Ruiz Suárez, L., R. Longoria, F. Hernandez, E. Segura, A. Trujillo and C. Conde (1999). "Emisiones biogénicas de Hidrocarburos No-metano y de Oxido Nítrico en la Cuenca del Valle de México." *Atmosfera* 12: 89-100, doi:10.3390/atmos9060223
- Salcedo, D., Onasch, T. B., Dzepina, K., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Jayne, J. T., Mor-timer, P., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Johnson, K. S., Zuberi, B., Marr, L. C., Volkamer, R., Molina, L.T., Molina, M.J., Cardenas, B., Bernabe, R. M., Marquez, C., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Leshner, R., Shirley, T., and Jimenez, J. L.: Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Super-site, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 925–946, doi:10.5194/acp-6-925-2006, 2006.
- Salcedo, D., Castro, T., Ruiz-Suárez, L.G., García-Reynoso, A., Torres-Jardón, R., Torres-Jaramillo, A., Mar-Morales, B.E., Salcido, A., Celada, A.T., Carreón-Sierra, S., Martínez, A.P., Fentanes-Arriaga, O.A., Deustúa, E., Ramos-Villegas, R., Retama-Hernández, A., Saavedra, M.I., Suárez-Lastra, M., 2012. Study of the regional air quality south of Mexico City (Morelos state). *Sci. Total Environ.* 414, 417–432, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.041>.
- Seinfeld, J., and Pandis., S, *Atmospheric chemistry and physics: From Air Pollution to Climate Change.*, Second Edition; John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- Schwartz, S. E., Arnold, F., Blanchet, J. P., Durke, P. A., Hofmann, D. J., Hoppel, W. A., King, M. D., Lacis, A. A., Nakajima, T., Ogren, J. A., Toon, O. B., and Wendisch, M.: Group report: connections between aerosol properties and forcing of climate, in: *Aerosol of Climate*, edited by: Heintzenberg, J. and Charlson, R. J., Wiley, New York, 251–280, 1995.

- Schwarz, J.P., Gao, R.S., Fahey, D.W., Thomson, D.S., Watts, L.A., Wilson, J.C., Reeves, J.M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D.G., Kok, G.L., Chung, S.H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kaercher, B., Slowik, J.G., Rosenlof, K.H., Thompson, T.L., Langford, A.O., Loewenstein, M., Aikin, K.C., 2006. Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere. *J. Geophys. Res.* 111, D16207, [http:// dx.doi.org/10.1029/2006JD007076](http://dx.doi.org/10.1029/2006JD007076).
- Sheridan, P. J., Arnott, W. P., Ogren, J. A., Anderson, B. E., Atkinson, D. B., Covert, D. S., Moosmüller, H., Petzold, A., Schmid, B., Strawa, A. W., Varma, R., and Virkkula, A.: The Reno aerosol optics study: An evaluation of aerosol absorption measurement methods, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 1–16, 2005, <https://doi.org/10.1080/027868290901891>
- Sillman, S. and D. He (2002). "Some theoretical results concerning O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry and NO<sub>x</sub>-VOC indicators." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107(D22): <https://doi.org/10.1029/2001JD001123>
- Subramanian, R., Kok, G. L., Baumgardner, D., Clarke, A., Shinozuka, Y., Campos, T. L., Heizer, C. G., Stephens, B. B., de Foy, B., Voss, P. B., and Zaveri, R. A.: Black carbon over Mexico: the effect of atmospheric transport on mixing state, mass absorption cross-section, and BC/CO ratios, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 219–237, doi:10.5194/acp-10-219-2010, 2010.
- Tang, WY, Zhao CS, Geng FH, Peng L, Zhou GQ (2008), Study of ozone “weekend effect” in Shanghai - *Science in China Series D: Earth Science* 51 (9), 1354-1360, Springer.
- Takegawa, N., et al. (2004), Removal of NO<sub>x</sub> and NO<sub>y</sub> in Asian outflow plumes: Aircraft measurements over the western Pacific in January 2002, *J. Geophys. Res.*, 109, D23S04, doi:10.1029/2004JD004866.
- Takegawa, N., T. Miyakawa, Y. Kondo, J. L. Jimenez, Q. Zhang, D. R. Worsnop, and M. Fukuda (2006), Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosols in Tokyo observed using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS), *J. Geophys. Res.*, 111, D11206, doi:10.1029/2005JD006515.
- Terhune, R. W., and Anderson, J. E. (1977). Spectrophone Measurements of the Absorption of Visible Light by Aerosols in the Atmosphere. *Opt. Lett.* 1:70-72.
- Titos, G., Hassan Lyamani, Alberto Cazorla, Mar Sorribas, Inmaculada Foyo-Moreno, Alfred Wiedensohler & Lucas Alados-Arboledas (2014) Study of the relative humidity dependence of aerosol light-scattering in southern Spain, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 66:1, 24536, DOI: 10.3402/ tellusb.v 66.24536
- Torres-Jardón R, García-Reynoso JA, Jazcilevich A, Ruiz-Suárez LG, Keener TC. Assessment of the ozone–nitrogen oxide–volatile organic compound sensitivity of Mexico City through an indicators-based approach: measurements and numerical simulations comparison. *J Air Waste Manag Assoc* 2009; 59:1155–72.
- Volkamer, R., F. San Martini, L. T. Molina, D. Salcedo, J. L. Jimenez, and M. J. Molina (2007), A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L19807, doi:10.1029/2007GL030752

- Williams, J., de Reus, M., Krejci, R., Fischer, H., and Ström, J.: Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages, *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 133–145, <https://doi.org/10.5194/acp-2-133-2002>, 2002.
- Yokelson, R. J., I. T. Bertschi, T. J. Christian, P. V. Hobbs, D. E. Ward, and W. M. Hao, Trace gas measurements in nascent, aged, and cloud-processed smoke from African savanna fires by airborne Fourier transform infrared spectroscopy (AFTIR), *J. Geophys. Res.*, 108(D13), 8478, doi:10.1029/2002JD002322, 2003.
- Zaveri, Rahul A., Berkowitz, Carl M., Kleinman, Lawrence I., Springston, Stephen R., Doskey, Paul V., Lonneman, William A. and Spicer, Chester W: Ozone production efficiency and NO<sub>x</sub> depletion in an urban plume: Interpretation of field observations and implications for evaluating O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC sensitivity. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108, NO. D14, 4436, 2003. doi:10.1029/2002JD003144.
- Zhang, X., R. Rao, Y. Huang, M. Mao, M.J. Berg, and W. Sun (2015), Black carbon aerosols in urban central China, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.*, 150(2015) 3-11, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2014.03.006>
- Zhuang, B. L., T.J. Wang, J. Liu, S. Li, M. Xie, X.Q. Yang, C.B. Fu, J.N. Sun, C.Q. Yin, J.B. Liao, J.L. Zhu, and Y. Zhang (2014), Continuous measurement of black carbon aerosol in urban Nanjing of Yangtze River Delta, China, *Atmos. Environ.*, 89 (2014), 415 – 424, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.052.