



Universidad Nacional Autónoma de México
Programa de Posgrado en Ciencias de la Tierra
Centro de Ciencias de la Atmósfera

Eficiencia de absorción de masa de carbono elemental
y propiedades ópticas de partículas atmosféricas PM_{2.5}

Tesis

Que para optar por el grado de:
Maestro en Ciencias de la Tierra

Presenta:

Ruben Pavia Hernandez

Tutor

Dr. Óscar Augusto Peralta Rosales
Centro de Ciencias de la Atmósfera

Ciudad Universitaria, Cd. Mx.
Enero de 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



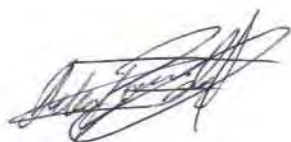
UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.



Ruben Pavia Hernandez

Siglas utilizadas en este trabajo

- AC.** Analizador de carbono. Coulómetro modelo 5014, UIC Inc.
- ACU15.** Campaña de Aerosoles Atmosféricos en Ciudad Universitaria (2015).
- ADS.** Albedo de dispersión simple.
- ATN.** Atenuación óptica.
- Babs.** Coeficiente de absorción.
- Bext.** Coeficiente de extinción.
- BrC.** *Brown carbon*, o compuestos orgánicos absorbentes.
- Bsca.** Coeficiente de esparcimiento.
- CAA.** Coeficiente de Angstrom de absorción.
- CE.** Carbono elemental.
- CG.** Carbono grafitico.
- CN.** Carbono negro.
- COr.** Carbono orgánico.
- EF1.** Espectrómetro fotoacústico 1, con longitud de onda de 532 nm.
- EF2.** Espectrómetro fotoacústico 2, con longitud de onda de 870 nm.
- Et1.** Etalómetro 1. Modelo AE-30, con siete longitudes de onda (370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950 nm).
- Et2.** Etalómetro 2. Modelo AE-20, con dos longitudes de onda (370 y 880 nm).
- IA.** Incremento de absorción.
- MAE.** Eficiencia de absorción de masa.
- MicroEt.** Micro-etómetro. Modelo AE-51, con longitud de onda de 880 nm.
- PM_{2.5}.** Material particulado con diámetro aerodinámico menor o igual que 2.5 μm .
- R_{BC}.** Cociente de las concentraciones de carbono orgánico y carbono elemental ($[\text{COr}] / [\text{CE}]$).

Contenido

Resumen	1
1 Introducción	2
1.1 Hipótesis	5
1.2 Objetivos	5
2 Marco teórico	6
2.1 Partículas absorbentes que contienen carbono	6
2.2 Coeficientes de absorción (Babs), esparcimiento (BscA) y extinción (Bext)	7
2.3 Albedo de dispersión simple (ADS)	8
2.4 Coeficiente de Angstrom de absorción (CAA)	8
2.5 Eficiencia de absorción de masa (MAE)	9
2.6 Recubrimiento de partículas de CN (mezclado interno) y su efecto en la absorción	9
3 Metodología	12
3.1 Instrumentos ópticos	12
3.1.1 Etalómetros usados en ACU15 (Et1, Et2 y MicroEt)	12
3.1.2 Espectrómetros fotoacústicos usados en ACU15 (EF1 y EF2)	13
3.2 Preparación y pesado de los filtros	15
3.3 Recolección de partículas	15
3.4 Concentraciones y contenido de carbono de las partículas	16
3.4.1 Concentración de PM _{2.5}	16
3.4.2 Análisis de los filtros en el AC y determinación de las concentraciones de CO _r y CE	16
4 Resultados y discusión	18
4.1 Comparación de los coeficientes de absorción de los etalómetros y los espectrómetros fotoacústicos antes de la corrección con el método de Weingartner	18
4.2 Corrección de los datos de los etalómetros con el método de Weingartner	19
4.3 Comparación de los coeficientes de absorción de los etalómetros y los espectrómetros fotoacústicos después de la corrección con el método de Weingartner	28
4.4 Condiciones bajo las que los datos del MicroEt y EF2 alcanzan su máxima correlación	28
4.5 Comportamiento promedio del coeficiente de absorción como función de la longitud de onda	30

4.6 Series de tiempo y promedios de las propiedades ópticas	32
4.7 Series de tiempo y promedios de [CE], [CO _r] y R _{BC}	35
4.8 Comportamiento diario de las propiedades ópticas	37
4.9 Correlaciones entre las propiedades ópticas y las concentraciones	42
4.10 Cálculo de la MAE del CE como función de R _{BC}	44
5 Conclusiones	58
6 Recomendaciones	60
Apéndice A. Principio de funcionamiento de los instrumentos	61
A1 Etalómetro	61
A2 Espectrómetro fotoacústico (EF)	62
A2.1 Medición del coeficiente de absorción	62
A2.2 Medición del coeficiente de esparcimiento	63
A3 MiniVol	63
A4 Analizador de carbono (AC)	64
Apéndice B. Ejemplo de mediciones de los instrumentos ópticos eliminadas antes del análisis de datos	66
Apéndice C. Cálculo y propagación de incertidumbres en los valores reportados.....	68
Apéndice D. Comportamiento diario promedio de Babs y Bsca en días laborables y fines de semana.....	70
Referencias	71

Relación de figuras

Figura 1. Parte interna de un etalómetro	13
Figura 2. Imagen de un micro-etalómetro y los filtros para el depósito de las partículas	14
Figura 3. Diagrama de un espectrómetro fotoacústico	15
Figura 4. Impactador usado para la recolección de partículas (MiniVol)	16
Figura 5. Diagramas de dispersión de los Babs medidos con etalómetros y espectrómetros fotoacústicos	19
Figura 6. Fragmento de serie de tiempo en el que se detecta el efecto de sombra en el etalómetro	21
Figura 7. Gráficas de los datos para el cálculo del parámetro C	23
Figura 8. Histogramas de los datos para el cálculo del parámetro C	24
Figura 9. Gráficas de las funciones R_{med} para obtener el parámetro f	25
Figura 10. Gráfica de la función $1/R(ATN)$ utilizada en la corrección de los datos de los etalómetros	26
Figura 11. Diagramas de dispersión de los Babs medidos con etalómetros y espectrómetros fotoacústicos luego de la corrección de Weingartner	27
Figura 12. R^2 y pendientes del ajuste lineal entre MicroEt y EF2 como función de $dBabs_{max}$	29
Figura 13. Diagrama de dispersión de los Babs de MicroEt y EF2 para $dBabs_{max} = 0.5 \text{ Mm}^{-1}$	30
Figura 14. Gráficas de $Babs(\text{MicroEt}) / Babs(\text{EF2})$ como función de HR, T_{op} , ADS, BscA(EF2) y Babs(EF2)	31
Figura 15. Babs promedio como función de la longitud de onda	32
Figura 16. Series de tiempo de Babs, BscA y Bext	33
Figura 17. Series tiempo de ADS y CAA	35
Figura 18. Series de tiempo de CE, CO _r y R_{BC}	36
Figura 19. Comportamiento diario promedio de Babs, BscA, Bext, ADS y CAA	39
Figura 20. Comportamiento diario promedio de la temperatura y el inverso de la rapidez del viento	40

Figura 21. Simulaciones del CAA como función del tamaño de los núcleos de CN y sus recubrimientos (Gyawali et al., 2015)	40
Figura 22. Series de tiempo de Bsca y CO _r	41
Figura 23. Diagramas de dispersión de Bsca y CO _r	42
Figura 24. Diagramas de dispersión de Babs y CE	43
Figura 25. Series de tiempo de Babs y CO _r	44
Figura 26. Diagramas de dispersión de Babs y CO _r	45
Figura 27. Series de tiempo de MAE* y R _{BC}	45
Figura 28. Diagramas de dispersión de MAE* y R _{BC}	46
Figura 29. Grupos originales en los que se dividieron los promedios diarios de Babs y CE	47
Figura 30. MAE y diagramas de dispersión de Babs y CE, dividiendo los datos en cinco grupos de acuerdo al valor de R _{BC}	48
Figura 31. Gráficas de las MAE como función de R _{BC}	51
Figura 32. MAE de CE medidas en varias localidades (Cheng et al., 2011)	55
Figura 33. Incrementos de absorción (IA*) como función de R _{BC}	56

Relación de tablas

Tabla 1. Instrumentos ópticos utilizados en la campaña ACU15	14
Tabla 2. Valores de las propiedades ópticas medidas durante ACU15	34
Tabla 3. Concentraciones de partículas y R _{BC} determinados en ACU15	36
Tabla 4. Rangos de R _{BC} utilizados para dividir los datos de Babs y CE en grupos	49
Tabla 5. MAE calculadas en la campaña ACU15	52
Tabla 6. Incrementos de absorción (IA*) calculados en la campaña ACU15	57

Resumen

Se realizaron mediciones de los coeficientes de absorción (Babs) y esparcimiento (Bsca) de partículas atmosféricas PM_{2.5} utilizando tres etalómetros (Et) y dos espectrómetros fotoacústicos (EF). A partir de estos coeficientes se calcularon otras variables: el coeficiente de extinción (Bext), el albedo de dispersión simple (ADS) y el coeficiente de Angstrom de absorción (CAA). Posteriormente se compararon los valores de los coeficientes de absorción obtenidos con los Et y los EF. Además se describió el comportamiento diario promedio de las propiedades ópticas mencionadas. Por otro lado, la absorción y el esparcimiento se asociaron con las abundancias del carbono elemental (CE) o carbono negro (CN) y del carbono orgánico (CO_r). Finalmente, se calcularon las eficiencias de absorción de masa (MAE) del CE a dos longitudes de onda (532 y 870 nm).

Los coeficientes de absorción medidos con dos de los etalómetros (modelos AE-30 y AE-20, Magee Scientific Company) resultaron mayores que los de los espectrómetros en un factor de 4.33; esta sobreestimación apunta a que la absorción de radiación se debió principalmente a CE recubierto con material capaz de esparcir radiación. El tercer etalómetro (modelo AE-51, AethLabs) proporcionaba mediciones confiables solamente cuando los Babs eran pequeños (menores a $\sim 10 \text{ Mm}^{-1}$) o constantes en el tiempo (diferencias menores o iguales a 0.5 Mm^{-1} en promedios horarios consecutivos).

En el comportamiento diario del Babs se observó una similitud con la tendencia que siguen las emisiones vehiculares, las cuales son máximas en la mañana y se asocian a partículas con carbono negro o elemental. Por otra parte, el Bsca se maximizaba cerca del mediodía, lo que coincide con la mayor producción de partículas secundarias. El CAA aumentaba entre las 11:00 a.m. y las 19:00 p.m.; los valores observados en ese horario (entre 0.6 y 1 aproximadamente) son consistentes con la presencia de CE recubierto por material que esparce radiación.

El carbono orgánico contribuyó al esparcimiento de radiación, pues su concentración se correlacionó con el Bsca ($R^2 = 0.60$). Sin embargo, el CO_r también tuvo un papel importante en la absorción, ya que se encontraron coeficientes de determinación mayores entre su concentración y el Babs ($R^2 \sim 0.66$).

La eficiencia de absorción de masa (MAE) del carbono elemental varió entre 3.73 y $11.37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 532 nm, y entre 1.88 y $9.44 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 870 nm; esto es, la capacidad del CE o CN para absorber radiación se incrementó en factores de 3 y 5, respectivamente. Además, las MAE más altas se calcularon cuando el cociente de la concentración de CO_r y CE era mayor, lo que puede indicar que la eficiencia de absorción aumentaba cuando el carbono elemental se recubría de compuestos orgánicos. No obstante, es importante que en trabajos posteriores se estudie también el comportamiento diario de la MAE, pues ello permitirá describir con más detalle las características físicas y ópticas de las partículas en la Ciudad de México.

1 Introducción

La emisión de partículas hacia la atmósfera es un problema relevante en la actualidad, ya que éstas han sido asociadas a problemas de salud en las personas que los inhalan (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Environmental Protection Agency, 2012); asimismo, el estudio de las partículas atmosféricas adquiere relevancia porque éstas son capaces de generar forzamientos radiativos (Chung et al., 2012), ya que modifican el balance de energía en la atmósfera. Existen dos mecanismos mediante los que los aerosoles alteran dicho balance: la absorción y el esparcimiento de radiación, que ocasionan forzamientos positivos y negativos, respectivamente (Zhu et al., 2015). El primer fenómeno se caracteriza por la conversión de la energía de los fotones en energía interna de la partícula que después es reemitida en forma de calor (Schmid et al., 2006); y el esparcimiento consiste en el redireccionamiento de la radiación respecto a su trayectoria de incidencia (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Estos forzamientos continúan siendo objeto de investigaciones actuales, pues sus estimaciones se asocian a altas incertidumbres (Bahadur et al., 2012), lo que dificulta evaluar las posibles consecuencias radiativas de las partículas en la atmósfera.

Además de ser importante en el análisis del balance energético del planeta, el estudio de las propiedades ópticas de las partículas es valioso en la investigación de sus propiedades físicas y químicas, ya que conociendo cómo interactúan los aerosoles con la radiación es posible obtener información acerca del tamaño, composición, edad y concentración de las partículas (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Zhu et al., 2015; Cheng et al., 2011; Gyawali et al., 2009).

Debido a lo anterior, muchas investigaciones en el ámbito de las ciencias atmosféricas han tenido como objetivo analizar la absorción de aerosoles (Horvath, 1993), en particular, aquéllos con carbono negro (CN). Este término se refiere a partículas que contienen carbono (no orgánico) que absorben radiación visible. El CN ha cobrado importancia al ser el compuesto que más radiación absorbe en el rango del espectro que va de la región ultravioleta a la región infrarroja (Bond y Bergstrom, 2005; Horvath, 1993). Comúnmente el carbono negro se considera equivalente a otras formas de carbono como el carbono elemental (CE) (Chow et al., 2004; Bond y Bergstrom, 2005), cuya característica primordial es su estabilidad a altas temperaturas ($\sim 700^{\circ}\text{C}$) (Chow et al., 2004). Como el CN se produce durante la quema de combustibles fósiles (Bahadur et al., 2012), ampliamente utilizados en procesos industriales y para el funcionamiento de medios de transporte, es necesario cuantificar su absorción en áreas urbanas. Investigaciones como las de Bahadur et al. (2012), Chow et al. (2009) y Hitzenger et al. (2006), por ejemplo, se han dedicado a esta tarea en lugares como California (EUA) y Viena (Austria).

El creciente interés en las propiedades ópticas de los aerosoles ha sido acompañado del desarrollo de instrumentos que permiten su medición. Para cuantificar el esparcimiento, por ejemplo, se crearon nefelómetros, los cuales detectan la fracción de radiación que es desviada en una dirección o direcciones

específicas después de chocar con las partículas (Heintzenberg y Charlson, 1996). Sin embargo, para la medición de la absorción no es posible detectar directamente los fotones absorbidos puesto que estos son transformados en otro tipo de energía luego de la interacción con la partícula (Schmid et al., 2006). Para lidiar con esta situación se construyeron equipos como el etalómetro, cuyo funcionamiento se basa en la técnica de atenuación óptica (Hitzenberger et al., 2006). Este instrumento requiere que las partículas se depositen en una cinta de cuarzo desde donde reciben radiación; luego un detector mide la fracción que se atenúa debido a la presencia de las partículas allí depositadas (Hansen, 2005). El problema que presentan los etalómetros es que parte de la atenuación puede deberse a las interacciones de la radiación con el material de la cinta, lo que suele originar una sobreestimación en la absorción medida (Weingartner et al., 2003; Schmid et al., 2006). Diferentes métodos se han desarrollado para corregir estas observaciones; Collaud Coen et al. (2010), por ejemplo, evaluaron y compararon cinco algoritmos creados con este fin.

Una técnica que no presenta la desventaja del etalómetro en la cuantificación de la absorción es la espectrometría fotoacústica. Los instrumentos que usan esta técnica miden la amplitud de una onda de presión que se genera luego de que las partículas reemiten en forma de calor la energía radiante absorbida; este proceso se da mientras las partículas se encuentran suspendidas en el aire, así que no existen interacciones de la radiación con algún tipo de sustrato (Schmid et al., 2006). Otra ventaja que exhiben los espectrómetros fotoacústicos es que cuentan con una cámara en la que también miden el esparcimiento mediante nefelometría (Lewis et al., 2008). Lo anterior los convierte en herramientas útiles en el estudio de las propiedades ópticas de los aerosoles.

Un aspecto importante respecto a las partículas de CN en la atmósfera es que se vuelven más eficientes para absorber radiación cuando están internamente mezcladas, es decir, cuando se recubren de otros compuestos, incluso si éstos no son absorbentes (Bond y Bergstrom, 2005; Chung et al., 2012). Así, un análisis completo de la absorción en la atmósfera debe considerar la posibilidad de formación de recubrimientos. A pesar de ello, es común que en los modelos de balance radiativo se considere que la absorción de las partículas de CN crece en un factor de ~ 1.5 al estar internamente mezcladas (Liu et al., 2015), aun cuando se ha observado en simulaciones y en campo que la absorción aumenta en factores mayores que pueden llegar a ~ 3 (Chung et al., 2012; Cheng et al., 2011).

Una variable que puede ser útil al investigar el incremento en la eficiencia de absorción es R_{BC} , igual al cociente de las concentraciones de carbono orgánico (CO_r) y carbono negro (CN). Esta cantidad mide la proporción de compuestos orgánicos respecto al CN, y cuando estas partículas están internamente mezcladas, su valor es una medida del grosor relativo de la capa externa (Liu et al., 2015). En trabajos anteriores realizados en campo ya se ha observado que eficiencias de absorción mayores pueden estar asociadas a R_{BC} más grandes en lugares como Beijing, China (Cheng et al., 2011) y Detling, Reino Unido (Liu et al., 2015).

En años recientes, las partículas atmosféricas de la Ciudad de México también han sido objeto de investigaciones. En el año 2006, por ejemplo, se llevó a cabo la campaña MILAGRO (Megacity Initiative: Local and Global Research Observations), cuya finalidad era avanzar en el entendimiento de las propiedades químicas, la transformación y el transporte de contaminantes atmosféricos (Stone et al., 2008); mientras que en 2003 se investigó la química atmosférica de la Ciudad de México y su área metropolitana en la campaña MCMA-2003 (Salcedo et al., 2006). Durante ambas campañas se realizaron esfuerzos para comprender mejor las propiedades de los aerosoles: Salcedo et al. (2006) caracterizaron a las partículas mediante espectroscopía de masas y encontraron que los compuestos orgánicos conformaban la mayor parte del PM_{2.5}; Johnson et al. (2005) y Adachi y Buseck (2008) estudiaron la morfología y tamaños de las partículas de CN, y concluyeron que muchas de éstas se encontraban internamente mezcladas. Adicionalmente se utilizaron instrumentos como etalómetros y espectrómetros fotoacústicos para analizar aspectos como la contribución de las partículas secundarias al esparcimiento, así como la absorción por parte del CN (Paredes-Miranda et al., 2009; Doran et al., 2007).

La eficiencia de absorción de las partículas de CN presentes en la Ciudad de México también ha sido estudiada. Subramanian et al. (2010) analizaron esta variable para aerosoles envejecidos que habían estado en la atmósfera entre uno y dos días aproximadamente, y que se encontraban a alturas mayores a ~2.7 km. Por otra parte, Doran et al. (2007) se enfocaron en investigar la eficiencia de absorción del CN que se transportaba de la Ciudad de México hasta el municipio de Tecámac, en el Estado de México. Además, Peralta (2001) estimó esta variable en tres zonas de la ciudad mediante muestreos y observaciones que duraron entre tres y seis días.

Considerando la importancia de una mejor comprensión de las propiedades ópticas de los aerosoles en zonas urbanas, así como de su apropiada determinación experimental, en este trabajo se midieron la absorción y el esparcimiento de las partículas atmosféricas en la Ciudad de México. Todos los datos se obtuvieron durante la campaña denominada Aerosoles Atmosféricos en Ciudad Universitaria (ACU15), que se llevó a cabo del 19 de enero al 20 de marzo de 2015 en las instalaciones del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Una de las tareas principales de esta investigación era comparar la absorción medida con etalómetros y espectrómetros fotoacústicos para saber si estos equipos proveían la misma información cuantitativa. Este análisis mostró que era necesario aplicar un algoritmo de corrección para los datos de los etalómetros, pues en ellos se observó la sobreestimación reportada en la literatura que se origina por la presencia del sustrato en el que se depositan las partículas.

Por otro lado, durante la campaña ACU15 también se recolectaron partículas mediante filtros colocados en impactadores, lo que permitió determinar las concentraciones diarias de carbono orgánico (CO_r) y elemental (CE).

A partir de los datos de los filtros y de los espectrómetros fotoacústicos, se obtuvieron las series de tiempo del CO_r, el CE y las propiedades ópticas, así como sus promedios y valores máximos; estos valores se compararon con los hallados en otras investigaciones enfocadas en áreas urbanas. Adicionalmente, se estudió el comportamiento diario de las propiedades ópticas, el cual se asoció a las tendencias de las emisiones vehiculares diarias, la actividad fotoquímica que se presenta en la atmósfera, la velocidad del viento y la temperatura. Además de lo anterior, se utilizaron diagramas de dispersión para relacionar la absorción y el esparcimiento en la atmósfera con las abundancias de carbono elemental y carbono orgánico.

La otra parte fundamental del trabajo consistió en cuantificar la eficiencia de absorción del carbono negro o elemental. A diferencia de los otros estudios mencionados para la Ciudad de México, se buscaron diferentes eficiencias de absorción que se asociaran a distintos valores de R_{BC} , para así estimar también diferentes factores en los que se incrementa la capacidad de absorber radiación de las partículas de CN.

1.1 Hipótesis

En el área de Ciudad Universitaria, la eficiencia de absorción de masa de las partículas que contienen carbono elemental aumenta cuando el cociente de las concentraciones de carbono orgánico y elemental se incrementa.

1.2 Objetivos

- Medir la absorción y el esparcimiento de aerosoles PM_{2.5} mediante etalómetros y espectrómetros fotoacústicos.
- Corregir la sobreestimación en la absorción medida por los etalómetros.
- Determinar las concentraciones de carbono orgánico (CO_r) y elemental (CE) dentro del PM_{2.5}.
- Obtener las series de tiempo de las propiedades ópticas de las partículas y las concentraciones de CO_r y CE.
- Determinar el comportamiento diario promedio de las propiedades ópticas.
- Vincular la absorción y el esparcimiento de las partículas con las concentraciones de CO_r y CE.
- Calcular las eficiencias de absorción del carbono elemental a 532 y 870 nm.

2 Marco teórico

Un aerosol atmosférico se define como una suspensión de partículas sólidas, líquidas, o una mezcla de ambas en el aire, cuyos diámetros son menores a 100 μm . Mientras que, para referirnos únicamente a las partículas suspendidas, compuestas principalmente de sustancias distintas al agua, se usa el término partícula de aerosol o partícula atmosférica (Harrison y van Grieken, 1998). Sin embargo, es común que dentro de la comunidad que se dedica al estudio de este tema se utilice la palabra aerosol para hacer referencia solamente a las partículas, y no a su mezcla con el aire que las contiene.

El tamaño de una partícula puede presentarse en términos de su diámetro aerodinámico (d_{ae}), el cual es definido como el diámetro de una partícula esférica equivalente de densidad unitaria (1 g cm^{-3}) que se mueve con su misma rapidez terminal (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Así, por ejemplo, el material particulado que tiene un d_{ae} menor a $2.5 \mu\text{m}$ se denota por $\text{PM}_{2.5}$.

Para facilitar el estudio de los aerosoles, las partículas se pueden clasificar en primarias y secundarias: las primarias son aquéllas que llegan a la atmósfera provenientes directamente desde sus fuentes; y las secundarias se caracterizan por ser formadas en la propia atmósfera por procesos químicos y físicos como la condensación de alguna sustancia sobre otra partícula (que a su vez puede ser primaria o secundaria) o colisiones que provocan que corpúsculos ya existentes se unan para formar una nueva partícula de mayor tamaño (Harrison y van Grieken, 1998).

Una de las razones por la que actualmente se estudian los aerosoles es porque tienen la capacidad de interactuar con la radiación electromagnética, lo que altera el balance radiativo de la atmósfera (Seinfeld y Pandis, 2006). Así, la energía radiante puede transformarse en energía interna de la partícula luego de que los fotones inciden en ella; a este fenómeno se le conoce como absorción (Horvath, 1993). Otro proceso que se da cuando la radiación choca con una partícula es el esparcimiento, el cual se caracteriza por la modificación de la trayectoria del haz incidente (Jacob, 1999).

2.1 Partículas absorbentes que contienen carbono

El carbono negro (CN) es un término que se aplica a partículas formadas por carbono que son capaces de absorber radiación de longitudes de onda pertenecientes al rango visible del espectro, siempre que no se trate de carbono orgánico (Weingartner et al., 2003). El CN se genera durante la quema incompleta de combustibles fósiles, y es emitido por automóviles y actividades industriales, aunque también se produce al quemar biomasa y biocombustibles (Environmental Protection Agency, 2012). Comúnmente el CN se considera equivalente al hollín, el carbono grafitico (CG) y el carbono elemental (CE) debido a que comparte propiedades con ellos (Bond y Bergstrom, 2005; Finlayson-Pitts y Pitts, 2000). Por ejemplo, el carbono negro se identifica con el carbono grafitico porque se ha visto

mediante microscopía electrónica que el CN posee mayormente esta estructura, lo cual es responsable, junto con el tipo de enlaces de este compuesto, de su absorción (Bond y Bergstrom, 2005).

Por otra parte, el CN también se considera equivalente al carbono elemental, que se caracteriza por ser carbono que se volatiliza sólo a altas temperaturas (mayores a la temperatura de volatilización de los compuestos orgánicos), es decir, que es estable por debajo de cierta temperatura, usualmente 700°C o un valor cercano (Chow et al., 2004); dicha estabilidad se asocia a los fuertes enlaces de su estructura primordialmente gráfica (Bond y Bergstrom, 2005). Esta característica del CE es especialmente útil cuando se quiere saber su concentración en la atmósfera, pues una muestra recolectada en un sustrato se puede calentar hasta la temperatura necesaria para volatilizar al CE, separándolo de los otros compuestos para poder cuantificarlo (UIC Inc., 1995).

De acuerdo con el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés), se puede utilizar el término hollín para referirse a las partículas absorbentes provenientes de procesos de combustión. Debido a que se ha visto que el CN se origina durante la quema ineficiente de combustibles, y a que es el principal responsable de la absorción de radiación visible, es común referirse al CN también como hollín (Bond y Bergstrom, 2005).

Un aspecto importante de las partículas de CN es que se consideran las únicas que absorben radiación en el infrarrojo cercano; es por ello que longitudes de onda (λ) mayores a ~850 nm se usan para su identificación y cuantificación (Hansen, 2005; Bahadur et al., 2012).

Sin embargo, también existen partículas de carbono orgánico que absorben la radiación visible. En la literatura en inglés, a estos compuestos se les conoce como *brown carbon* (Paredes-Miranda et al., 2009; Bahadur et al., 2012), término que hace referencia a que las partículas absorben radiación visible de longitud de onda corta (~500 nm o menor, hasta el límite con la región ultravioleta) (Barnard et al., 2008; Cheng et al., 2011); de ahí que se les asocie al color café. En este trabajo se denotará a estos compuestos por BrC, en concordancia con lo reportado en la literatura (Liu et al., 2015; Environmental Protection Agency, 2012). El BrC es producido durante la quema residencial de carbón, biomasa, otros materiales biogénicos y en reacciones atmosféricas (Cheng et al., 2011).

2.2 Coeficientes de absorción (Babs), esparcimiento (Bsca) y extinción (Bext)

Para cuantificar la disminución de la intensidad de la radiación conforme ésta atraviesa la atmósfera, se utilizan los coeficientes de absorción (Babs) y de esparcimiento (Bsca); su suma da la extinción total de la radiación (Bext). De acuerdo a la ley de Beer-Lambert se cumple que (Finlayson-Pitts y Pitts, 2000; Horvath, 1993):

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-(B_{abs}(\lambda) + B_{sca}(\lambda))l] = I_0(\lambda) \exp[-(B_{ext}(\lambda))l] \quad (1)$$

donde I_0 e I son las intensidades antes y después de avanzar una distancia l , y el símbolo λ entre paréntesis indica una dependencia de la longitud de onda de la radiación. Note que, como l es una distancia, las unidades de los coeficientes son de longitud⁻¹; al estudiar la atmósfera, estos comúnmente se expresan en Mm^{-1} ($1 Mm = 10^6 m$) (Hitzenberger et al., 2006; Gyawali et al., 2009; Chow et al., 2009). Por otra parte, pueden usarse unidades de watts metro⁻² ($W m^{-2}$) para I_0 e I (Liou, 2002).

2.3 Albedo de dispersión simple (ADS)

El albedo de dispersión simple es una variable que se relaciona con los coeficientes anteriores, ya que se define como la fracción de la extinción de la radiación que se debe al esparcimiento de las partículas (Zhu et al., 2015):

$$ADS(\lambda) = \frac{B_{sca}(\lambda)}{B_{ext}(\lambda)} = \frac{B_{sca}(\lambda)}{B_{abs}(\lambda) + B_{sca}(\lambda)} \quad (2)$$

Note que su valor siempre está entre cero y uno. Además, esta variable es importante porque brinda información acerca del tipo de aerosoles que hay en la atmósfera: ADS cercanos a cero indican la presencia de partículas absorbentes, y valores cercanos a uno apuntan a partículas que mayormente esparcen (Gyawali et al., 2009; Bahadur et al., 2012).

2.4 Coeficiente de Angstrom de absorción (CAA)

Esta variable relaciona los coeficientes de absorción a dos longitudes de onda distintas (Zhu et al., 2015):

$$CAA = -\frac{\ln\left[\frac{B_{abs}(\lambda_1)}{B_{abs}(\lambda_2)}\right]}{\ln\left[\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right]} = -\frac{\ln[B_{abs}(\lambda_1)] - \ln[B_{abs}(\lambda_2)]}{\ln[\lambda_1] - \ln[\lambda_2]} \quad (3)$$

El CAA puede interpretarse como una cantidad que permite cuantificar la dependencia que hay entre la absorción y la longitud de onda (Bahadur et al., 2012; Zhu et al., 2015): si suponemos que $\lambda_1 < \lambda_2$, entonces en una dependencia muy fuerte el valor absoluto del cociente $B_{abs}(\lambda_1)/B_{abs}(\lambda_2)$ será más grande que el que se tiene para una dependencia más débil, por lo que su logaritmo y el CAA también serán mayores. Esta propiedad permite usar los valores del CAA para identificar los compuestos absorbentes en la atmósfera, pues las absorciones de cada uno de ellos son funciones diferentes de la longitud de onda (Bahadur et al., 2012; Gyawali et al., 2009).

2.5 Eficiencia de absorción de masa (MAE)

La MAE es una cantidad que relaciona el coeficiente de absorción y la concentración de partículas absorbentes ($[C]$) a través de la siguiente ecuación (Cheng et al., 2011):

$$Babs(\lambda) = MAE(\lambda) * [C] \quad (4)$$

Esta variable cuantifica la capacidad o eficiencia de los aerosoles para absorber la radiación que incide en ellos, por lo que es útil en cálculos de balance radiativo (Liu et al., 2015). Por otra parte, la eficiencia de absorción de masa también es relevante en las aplicaciones relacionadas con la calidad del aire y la contaminación, ya que es posible estimar la concentración de partículas absorbentes, principalmente emitidas durante la quema de combustibles fósiles y biomasa, si se cuenta con el valor de su MAE y se mide el coeficiente de absorción (Hansen, 2005). Ello ofrece grandes ventajas para el monitoreo continuo de aerosoles absorbentes porque permite obtener mediciones en tiempo real con instrumentos ópticos, mientras que para algunos análisis térmicos primero se deben recolectar muestras que luego se someten a pruebas en el laboratorio (Andreae et al., 2008; UIC Inc., 1995), lo que ocasiona que estos resultados sean más tardados.

De acuerdo con Bond y Bergstrom (2005), a partir de la teoría de Mie, que describe la interacción de la radiación electromagnética con los aerosoles, se puede deducir que la eficiencia de absorción de masa aproximadamente es inversamente proporcional a la longitud de onda. Esta relación es útil cuando una MAE es obtenida para cierta longitud de onda λ_1 y se quiere su valor para λ_2 . Nótese además que, de la ecuación 4, esta dependencia puede extenderse al coeficiente de absorción, así que también es común considerar que para el carbono negro se satisface $Babs \sim \lambda^{-1}$ (Hansen, 2005; Gyawali et al., 2009).

Una propiedad importante del CAA y la MAE del CN es que sus valores se modifican cuando las partículas absorbentes se recubren con una capa de otro material (Gyawali et al., 2009; Liu et al., 2015). Como esto ocurre comúnmente en la atmósfera de lugares como la Ciudad de México (Johnson et al., 2005; Adachi y Buseck, 2008), es necesario conocer cómo cambian dichas variables para poder utilizar valores apropiados en las aplicaciones de interés.

2.6 Recubrimiento de partículas de CN (mezclado interno) y su efecto en la absorción

En la atmósfera siempre se tiene una mezcla de distintos tipos de partículas. Si en el aire cada partícula se compone únicamente del material del que originalmente fue formada, se dice que se tiene una mezcla externa (el término usado en la literatura en inglés es *external mixture*); mientras que una mezcla interna (*internal mixture*) describe una situación en la que cada partícula es heterogénea internamente (Bond y Bergstrom, 2005). En particular, este término suele aplicarse al caso en el que se ha formado una partícula secundaria cuyo núcleo es la

partícula original, la cual se ha cubierto por una capa de otra(s) sustancia(s); es importante aclarar que dicho núcleo no necesariamente se ubica en el centro de la nueva partícula, sino que puede estar desplazado (Chung et al., 2012; Knox et al., 2009).

El mezclado interno suele darse en la atmósfera cuando partículas de CN chocan entre sí, formando partículas más grandes (Chung et al., 2012) que después son recubiertas por compuestos orgánicos e inorgánicos (Liu et al., 2015; Johnson et al., 2005). Este tipo de mezclado también se da con las partículas emitidas en la quema de biomasa, que contienen CN en menores cantidades (Gyawali et al., 2015). A pesar de que a veces las partículas primarias de CN adoptan formas alargadas de tipo “cadena”, es común que durante el proceso de envejecimiento el núcleo de CN se compacte y se haga más esférico conforme la capa que lo recubre se hace más gruesa (Chung et al., 2012; Gyawali et al., 2015).

Si [CO_r] y [CE] son las concentraciones de carbono orgánico y elemental, entonces, según Liu et al. (2015) y Cheng et al. (2011), los valores de

$$R_{BC} = \frac{[CO_r]}{[CE]} \quad (5)$$

pueden indicar la presencia de partículas de CN o CE que se recubren con CO_r. Adicionalmente, R_{BC} se ha asociado a la producción de partículas orgánicas secundarias durante la actividad fotoquímica: valores cada vez mayores sugieren que se tienen más de estas partículas en la atmósfera (Knox et al., 2009; Cheng et al., 2011).

El mezclado interno afecta la absorción del CN debido a un *efecto de lente (lensing effect)*. Éste consiste en que, cuando la radiación llega a la capa externa de la partícula, parte de ella es desviada hacia el núcleo de CN, donde es absorbida (Gyawali et al., 2015; Chung et al., 2012). Ello quiere decir que el mezclado interno incrementa la absorción asociada al carbono negro. Es importante mencionar que si la capa externa es de BrC, ésta es capaz de absorber parte de la radiación incidente, pero incluso si el recubrimiento es de un material no absorbente se modificará la manera de absorber de la partícula (Gyawali et al., 2015).

El aumento en la absorción del CN ocasionado por el mezclado interno puede interpretarse como una mejora en su eficiencia de absorción de masa, es decir, el recubrimiento produce un valor de la MAE mayor que el de las partículas frescas (sin recubrir) (Liu et al., 2015).

Para cuantificar el cambio en la absorción de las partículas debido al mezclado interno se define el *incremento de absorción*, o IA (*absorption enhancement o absorption amplification*, en la literatura en inglés), que es un factor por el cual hay que multiplicar la absorción de las partículas atmosféricas sin recubrir para que el

producto sea igual a la absorción de las partículas cuando están cubiertas (Knox et al., 2009); también es factible que esta variable se exprese como el porcentaje en que aumenta la absorción de las partículas cubiertas comparada con la que exhiben cuando son frescas (Bond y Bergstrom, 2005). Como la eficiencia de absorción de masa de partículas absorbentes se incrementa cuando están internamente mezcladas, el IA se puede calcular con el cociente de las MAE de los aerosoles recubiertos y los no recubiertos (Liu et al., 2015; Knox et al., 2009).

3 Metodología

Los datos utilizados en el presente trabajo se obtuvieron durante la campaña Aerosoles Atmosféricos en Ciudad Universitaria (ACU15), la cual se realizó desde el 19 de enero del 2015 hasta el 20 de marzo del mismo año. Esta campaña fue organizada por el grupo de Aerosoles Atmosféricos del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), perteneciente a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). El sitio de muestreo se ubicó en el CCA, que se localiza en Ciudad Universitaria al sur de la Ciudad de México en una zona influenciada por las emisiones vehiculares de las calles y avenidas de las colonias aledañas, así como de los propios automóviles que circulan dentro del campus universitario.

En ACU15 se recolectaron partículas $PM_{2.5}$ en filtros de cuarzo mediante un impactador (MiniVol) colocado en la azotea del CCA, donde no había edificaciones cercanas más altas que bloquearan el paso de aire hacia el lugar del muestreo. Con la información de los pesos de los filtros se calcularon las concentraciones promedio de partículas durante 23.5 horas; y mediante el análisis del material particulado colectado en los filtros utilizando un analizador de carbono (AC), se obtuvieron también las concentraciones de carbono orgánico (CO_r) y elemental (CE). Cabe mencionar que el uso del MiniVol, así como el pesado de los filtros y la determinación de CO_r y CE estuvieron a cargo de otros estudiantes e investigadores del grupo de Aerosoles Atmosféricos.

Asimismo, se contaba con dos espectrómetros fotoacústicos (EF1 y EF2) que medían en tiempo real las propiedades ópticas (Babs y Bsc_a) de las $PM_{2.5}$, y con tres etalómetros (Et1, Et2 y MicroEt) que medían el coeficiente de absorción. La resolución temporal a la que operaban todos estos equipos ópticos era de cinco minutos.

En el apéndice A se describe brevemente el funcionamiento de los equipos mencionados.

3.1 Instrumentos ópticos

3.1.1 Etalómetros usados en ACU15 (Et1, Et2 y MicroEt)

El primer etalómetro (Et1) es un modelo AE-30 (Magee Scientific Company), que cuenta con siete fuentes de radiación que van del ultravioleta (370 nm) al infrarrojo cercano (950 nm). El modelo del segundo etalómetro (Et2) es AE-20 (Magee Scientific Company), y se diferencia del primero porque usa radiación de dos longitudes de onda (370 y 880 nm). En la figura 1 se muestra una imagen del aspecto que tiene la parte interna de estos instrumentos. El tercer etalómetro (MicroEt) es un modelo AE-51 (AethLabs), y solamente utiliza una longitud de onda (880 nm); éste es un modelo más reciente que los otros dos, y es de un tamaño y peso menor (de ahí que se le conozca con el nombre de micro-etómetro) (figura 2). Otra de sus características es que las partículas se

depositan sobre filtros que hay que cambiar aproximadamente cada dos días en vez de sobre una cinta móvil.

La información de estos equipos, junto con la de los otros instrumentos ópticos y sus periodos de funcionamiento se encuentra en la tabla 1.



Figura 1. Vista de la parte interna de un etalómetro convencional: en la imagen se ve la cinta, hecha de fibra de cuarzo, sobre la que se depositan las partículas atmosféricas.

3.1.2 Espectrómetros fotoacústicos usados en ACU15 (EF1 y EF2)

Durante ACU15 se utilizaron dos espectrómetros, cada uno con una fuente de radiación (láser) de longitud de onda diferente: el EF1 o PAS (Photoacoustic Spectrometer) operaba a 532 nm, mientras que la longitud de onda del EF2 o PAX (Photoacoustic Extinctionmeter, Droplet Measurement Techniques) era 870 nm (tabla 1). En el esquema de la figura 3 se observan los elementos con los que cuentan estos instrumentos para realizar las mediciones.

EF1 y EF2 funcionaron uno al lado del otro durante toda la campaña. Un divisor de flujo permitía que el aire succionado por bombas de vacío llegara a ambos instrumentos. Por otro lado, cada uno de los etalómetros contaba con su propia línea de muestreo. Al iniciar ACU15 (19 de enero de 2015), los etalómetros

utilizados fueron Et1 y MicroEt; el 5 de marzo, Et2 se colocó en el mismo lugar en el que previamente se encontraba Et1.



Figura 2. a) Imagen del micro-etatómetro (modelo AE-51), instrumento portátil que mide la absorción de las partículas. A diferencia de los otros modelos, el AE-51 no emplea una cinta para depositar las partículas, sino que, como se observa en b), éstas se analizan sobre filtros que deben cambiarse manualmente cuando se saturan (AethLabs, 2014).

Tabla 1. Instrumentos ópticos utilizados durante la campaña ACU15

Instrumentos	Notación (modelo)	Variables medidas	λ (nm)	Periodo de funcionamiento (2015)
Etalómetros	Et1 (AE-30, Magee Scientific Company)	Babs	370, 470, 520, 590, 660, 880 y 950	19 Ene – 4 Feb
	Et2 (AE-20, Magee Scientific Company)	Babs	370 y 880	5 Mar – 20 Mar
	MicroEt (AE-51, AethLabs)	Babs	880	19 Ene – 4 Mar 13 Mar – 20 Mar
Espectrómetros fotoacústicos	EF1 (Photoacoustic Spectrometer)	Babs y Bsca	532	19 Ene – 4 Feb 17 Feb – 20 Mar
	EF2 (Photoacoustic Extinctionmeter, Droplet Measurement Techniques)	Babs y Bsca	870	19 Ene – 4 Feb 17 Feb – 20 Mar

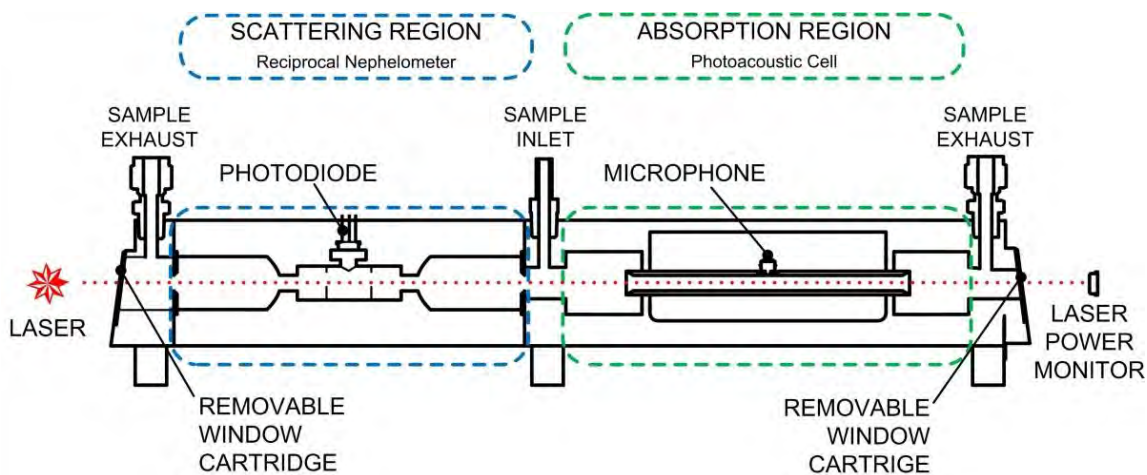


Figura 3. Representación de la parte interna de un espectrómetro fotoacústico (EF). Se observan las dos cámaras en las que se miden los coeficientes de esparcimiento y absorción de las partículas entrantes, el láser, los detectores de radiación y el micrófono (<http://www.dropletmeasurement.com/photoacoustic-extinctiometer-pax-0>).

3.2 Preparación y pesado de los filtros

Se utilizaron filtros de cuarzo para determinar la concentración de CO_r y CE atmosféricos. Todos los filtros de la campaña pasaron por un proceso previo a su uso que consistía en calentarlos por ocho horas en una mufla a 700°C, después eran colocados en una cámara de acondicionamiento por un día para que permanecieran en condiciones de temperatura y humedad relativa constantes. Posteriormente se utilizaba una balanza para obtener el peso másico que cada filtro tenía antes del muestreo (masa inicial = m_i), y luego se guardaban en una caja Petri sellada hasta el momento en que eran usados en el impactador.

Cuando la recolección de partículas en un filtro terminaba, éste era extraído del MiniVol y se volvía a guardar en su caja Petri. Antes de ser pesado por segunda vez, se sacaba de la caja y se ponía nuevamente en la cámara de acondicionamiento por un día tratando de replicar las condiciones de humedad y temperatura de la primera vez. Luego se pesaban con la misma balanza para obtener su masa final (m_f).

3.3 Recolección de partículas

En la campaña ACU15, el MiniVol utilizado trabajó a un flujo de 5.11 l min⁻¹, y su cabezal sólo permitía el paso de partículas PM_{2.5}. Una imagen de este instrumento se encuentra en la figura 4. Con base en campañas previas realizadas por el grupo de Aerosoles Atmosféricos, se decidió hacer muestreos de 23.5 horas con el fin de recolectar partículas suficientes que pudieran ser detectadas por el analizador de carbono. De esta forma, cada muestreo del MiniVol iniciaba las

12:20 p.m. de un día y terminaba a las 11:50 a.m. del día siguiente; la media hora restante se ocupaba para retirar el filtro usado, colocar uno nuevo y cambiar la batería del impactador para que funcionara las siguientes 23.5 horas.

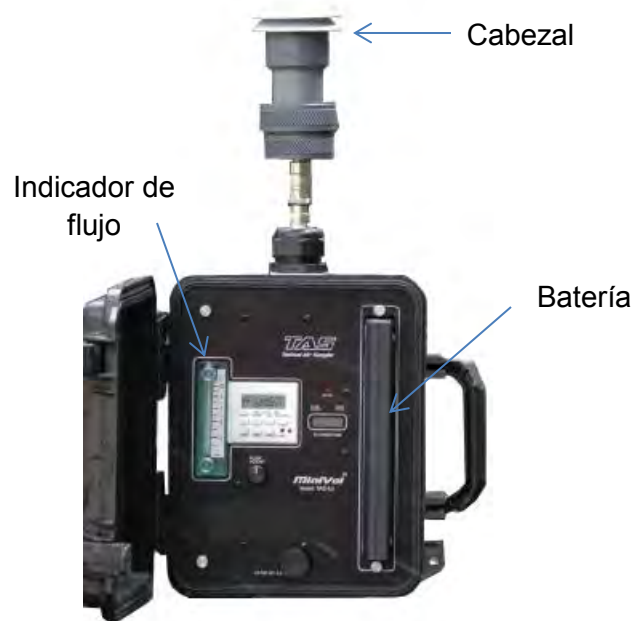


Figura 4. Imagen del MiniVol. En la parte superior se observa el cabezal que únicamente permite la entrada de PM_{2.5}, a la izquierda está el indicador del flujo al que opera el equipo, y a la derecha de encuentra la batería.

3.4 Concentraciones y contenido de carbono de las partículas

3.4.1 Concentración de PM_{2.5}

Una vez que se tienen las masas inicial y final de los filtros, la concentración total de partículas está dada por

$$[PM_{2.5}] = \frac{\Delta m}{V} = \frac{\Delta m}{F * t} \quad (6)$$

donde $\Delta m = m_f - m_i$ es la diferencia de las masas; mientras que V es el volumen de aire que contiene a las partículas, y es igual al flujo del impactador ($F = 5.11 \text{ l min}^{-1}$) multiplicado por el tiempo que muestreó el equipo ($t = 23.5$ horas).

3.4.2 Análisis de los filtros en el AC y determinación de las concentraciones de CO_r y CE

Para obtener los porcentajes de CO_r y CE con el analizador de carbono se aprovechó el hecho de que estos compuestos se volatilizan a temperaturas

distintas. En un estudio previo realizado con el AC con el que se analizaron los filtros, se observó que la temperatura óptima para detectar el CO_r con este equipo es 500°C (Alvarez et al., 2016); a esta temperatura el CO_r se volatiliza pero el CE es estable, por lo que no forma CO₂ que pueda ser detectado por el instrumento. Así, cuando el AC opera a 500°C, éste detecta el %CO_r presente en la muestra. Por otra parte, cuando la temperatura de trabajo es de 700°C, tanto el CO_r como el CE se volatilizan, así que el AC mide el carbono total (CT), es decir, la suma de ambos: %CT = %CO_r + %CE.

Para obtener los porcentajes tanto de CO_r como de CE en los filtros, todos ellos se cortaron a la mitad; una parte se quemó en el AC a 500°C para hallar el %CO_r y la otra a 700°C para obtener el %CT. Luego, el %CE se determinó mediante la resta de ambos (%CE = %CT – %CO_r). Finalmente, como se querían sus concentraciones, los porcentajes se multiplicaron por la concentración de PM_{2.5}:

$$\begin{aligned} [CO_r] &= \frac{\%CO_r * [PM_{2.5}]}{100\%} \\ [CE] &= \frac{\%CE * [PM_{2.5}]}{100\%} \end{aligned} \quad (7)$$

4 Resultados y discusión

La resolución temporal de los datos de los equipos ópticos fue de cinco minutos. Antes del análisis de los datos, primero se eliminaron aquéllos que no representaban correctamente las propiedades ópticas de las partículas, esto es, cuando en la serie de tiempo se observaba una tendencia bien definida pero uno de los datos intermedios era mucho más alto o bajo que los demás (un ejemplo de datos eliminados se da en el Apéndice B), o cuando aparecían coeficientes de absorción o esparcimiento negativos, los cuales no tienen un sentido físico. Es normal que en este tipo de instrumentos aparezcan algunos de estos valores inconsistentes debido al ruido o a una señal errónea ocasional.

Después se realizaron promedios horarios de las variables ópticas, siempre que en una hora se tuviera al menos el 65% de los datos.

4.1 Comparación de los coeficientes de absorción de los etalómetros y los espectrómetros fotoacústicos antes de la corrección con el método de Weingartner

La comparación consistió en graficar el diagrama de dispersión de los promedios horarios de los coeficientes de absorción de los equipos que usaban longitudes de onda iguales o muy cercanas entre sí; también se realizaron regresiones lineales para ajustar rectas a los datos y se calculó el coeficiente de determinación (R^2) (figura 5).

En la figura 5 se observan valores de R^2 altos (mayores a 0.9) entre Et1 y Et2 y los espectrómetros fotoacústicos, lo que señala una buena correlación entre las dos técnicas usadas por los instrumentos; pero en las pendientes de las rectas se ve que los Babs de los etalómetros son más altos que los de los EF en un factor de ~ 4 ; esta sobreestimación indica, de acuerdo a autores como Petzold et al. (1997) y Collaud Coen et al. (2010), la presencia de un efecto de esparcimiento múltiple generado por las fibras de las cintas de los etalómetros.

Por otro lado, el MicroEt tiene una correlación considerablemente menor con EF2 ($R^2 = 0.68$). En la gráfica se observa que las mediciones difieren más cuando los Babs son más grandes (los puntos están más dispersos y se alejan del comportamiento lineal); la pendiente de la recta también es mayor a la unidad (2.86), por lo que el esparcimiento múltiple también parece darse en el MicroEt.

Es importante notar que el MicroEt no se correlaciona bien con Et1 ($R^2 = 0.59$), y a pesar de que ambos aparatos utilizan la misma técnica y podría pensarse que en los dos debería darse el efecto del esparcimiento múltiple en la misma magnitud, la pendiente indica que las mediciones del MicroEt son 0.6 veces las del Et1. Tanto R^2 (0.88) como la pendiente (0.93) mejoran en la comparación con Et2; ello está asociado a que en el periodo en el que estos equipos funcionaron simultáneamente, los Babs de las partículas atmosféricas fueron menores a los

observados cuando operaba Et1, tal y como se aprecia en los rangos que abarcan los ejes de la figura 5e y 5f.

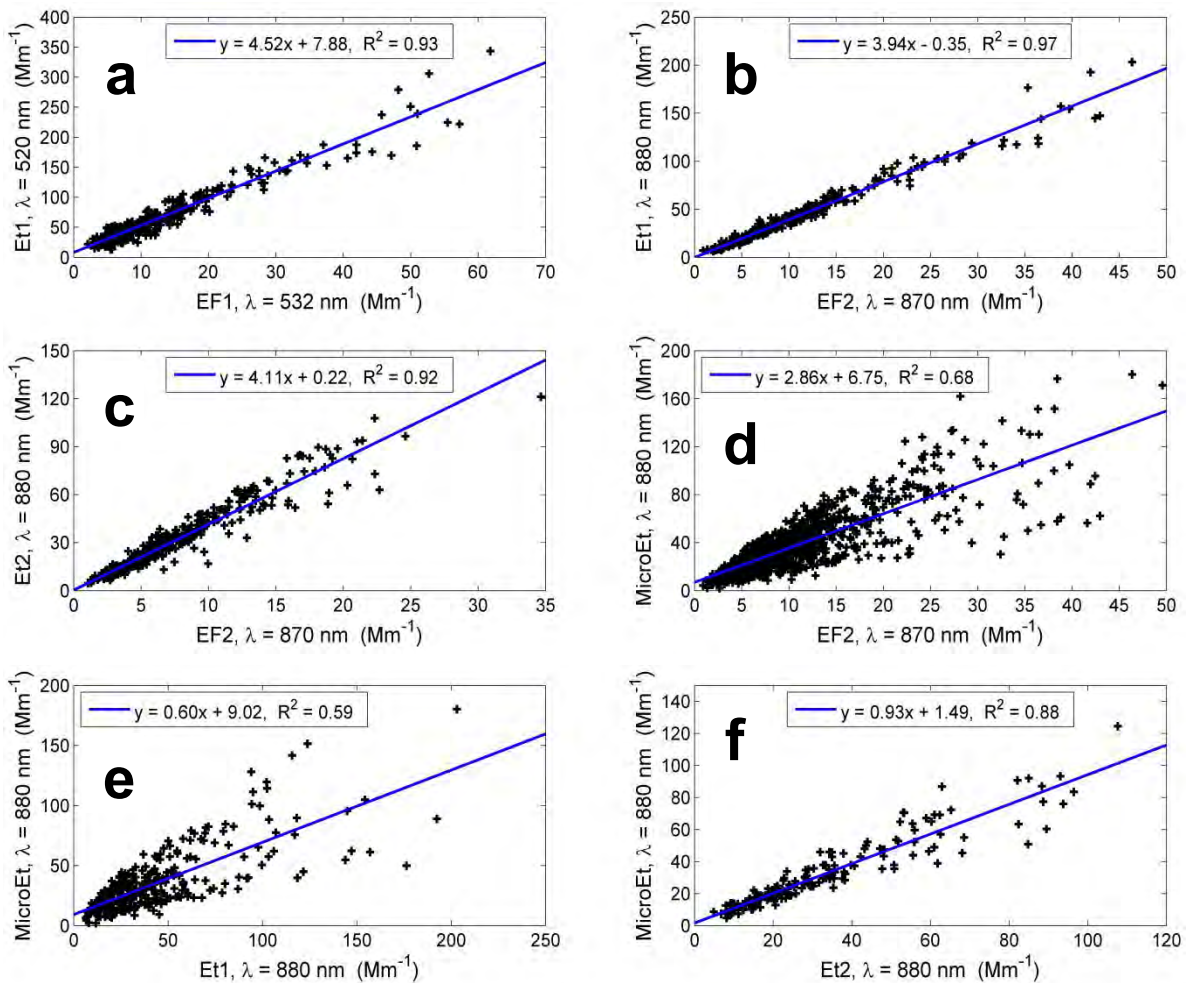


Figura 5. Diagramas de dispersión de los Babs obtenidos con los instrumentos ópticos; también se observan las regresiones lineales y los valores de R^2 . En las gráficas se comparan Et1 con a) EF1 y b) EF2, c) Et2 con EF2, así como MicroEt con d) EF2, e) Et1 y f) Et2.

4.2 Corrección de los datos de los etalómetros con el método de Weingartner

En la literatura se encuentran varios algoritmos disponibles para la corrección de los datos de los etalómetros (Collaud Coen et al., 2010); sin embargo, en este trabajo se eligió utilizar el desarrollado por Weingartner et al. (2003) principalmente porque su implementación sólo requiere de los Babs que provee el propio etalómetro, así como de mediciones simultáneas independientes de la absorción de los aerosoles, que en nuestro caso eran proporcionadas por los espectrómetros fotoacústicos.

La propiedad óptica que en realidad mide un etalómetro es la atenuación óptica (ATN), es decir, la fracción de radiación que no atraviesa la cinta debido a las partículas allí depositadas (Petzold et al., 1997):

$$ATN(\lambda) = 100\% * \ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right) \quad (8)$$

donde: el factor de 100 se introduce para que ATN se exprese como un porcentaje, I_0 es la intensidad de la radiación que pasa por una región limpia de la cinta, e I es la intensidad de otro haz, que se mide luego de que la radiación interactúa con las partículas depositadas. Estas intensidades dependen de la longitud de onda, así que ATN también depende de λ (Hansen, 2005).

El algoritmo interno del instrumento luego considera que el cambio en la atenuación ($\Delta ATN = ATN(t_f) - ATN(t_i)$) es proporcional al coeficiente de absorción. Posteriormente, el etalómetro calcula el Babs a partir de esta relación.

Como se comentó en la sección anterior, la existencia del esparcimiento múltiple en la cinta del etalómetro se observa en las pendientes de las rectas de la figura 5. Pero además de este esparcimiento múltiple, Weingartner et al. (2003) reportaron que el etalómetro experimenta una disminución en su sensibilidad cuando los valores de la ATN son altos ($\sim 100\%$). Dichos autores llamaron a este fenómeno *efecto de sombra* (*shadowing effect*), el cual se caracteriza por ser despreciable para $ATN \sim 0$ y porque genera una subestimación del Babs que aumenta con ATN mayores.

Antes de aplicar la corrección se verificó que en los datos de nuestros etalómetros también se diera el efecto de sombra, lo cual se comprueba en la figura 6. Ese fragmento de la serie de tiempo de los Babs del Et1 (resolución temporal de cinco minutos) a dos longitudes de onda abarca las primeras siete horas del domingo 1 de febrero de 2015, periodo en el que es de esperarse que los Babs no sufran alteraciones drásticas, pues casi no hay cambios en las emisiones principales de partículas absorbentes en la ciudad, es decir, no hay grandes variaciones en el tráfico vehicular durante esas horas de un domingo. En esta figura se nota que poco antes de las cuatro de la mañana, la ATN de ambas longitudes de onda llega a un valor tan alto que indica al instrumento que la parte de la cinta usada se está saturando de partículas, por lo que ésta tiene que moverse automáticamente hacia una región limpia; mientras la cinta se mueve hay una discontinuidad en las series de tiempo, y después los valores de ATN son iguales a cero y comienzan a aumentar nuevamente a partir de allí. Sin embargo, en los dos coeficientes de absorción se observa un salto luego de la discontinuidad, que apunta a una menor sensibilidad del etalómetro debida a la saturación de partículas, la cual provoca Babs menores a los reales antes del movimiento de la cinta.

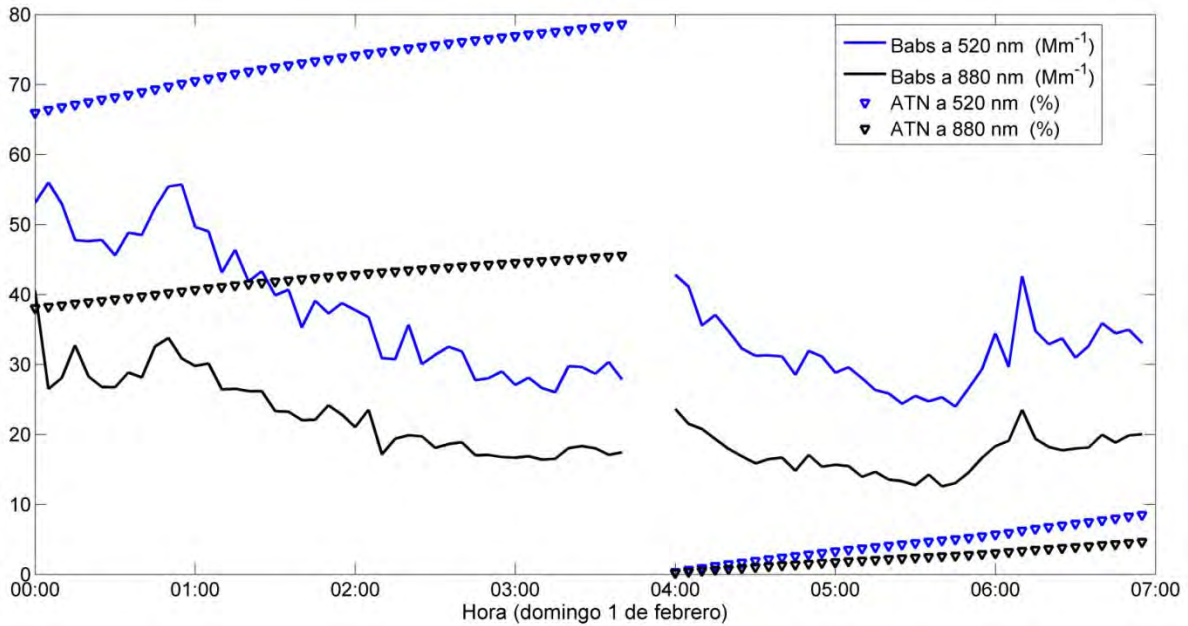


Figura 6. Fragmento de las series de tiempo de dos de los coeficientes de absorción medidos con Et1 junto con las atenuaciones ópticas (ATN) correspondientes. Cerca de las cuatro de la mañana la cinta del etalómetro se satura de partículas, lo que se refleja en valores altos de las ATN; luego la cinta se mueve hacia una región limpia causando que las atenuaciones sean iguales a cero. El salto en los Babs luego de la discontinuidad indica la existencia del efecto de sombra.

Para cuantificar las interacciones de la radiación con la cinta, Weingartner et al. (2003) emplearon dos factores empíricos que introdujeron en la siguiente ecuación:

$$Babs = Babs_{Et} \frac{1}{C * R(ATN)} \quad (9)$$

donde Babs y Babs_{Et} son los coeficientes de absorción *real* o aceptado, y el medido por el etalómetro, respectivamente.

Los valores de C mayores a 1 indican que Babs es menor que Babs_{Et}, y se asocian al esparcimiento múltiple de las fibras; por otra parte, $0 < R(ATN) \leq 1$ disminuye para valores cada vez más altos de ATN, y representa el efecto de sombra.

Como la contribución de $R(ATN)$ es insignificante para ATN pequeñas, el valor de C se puede hallar despreciando a $R(ATN)$ cuando $ATN < 10\%$ ($R = 1$) y despejando de la ecuación anterior:

$$C = \frac{Babs_{Et, ATN < 10\%}}{Babs} \quad (10)$$

Esto es, se toman las mediciones del Babs del etalómetro en las que la atenuación óptica es menor al 10% y se comparan con las obtenidas con un método de referencia, que en nuestro caso es la espectrometría fotoacústica.

En cuanto a la función $R(ATN)$, Weingartner et al. (2003) propusieron que fuera igual a 1 para $ATN < 10\%$ y que en caso contrario tuviera esta forma:

$$R(ATN) = \left(\frac{1}{f} - 1\right) \frac{\ln ATN - \ln 10}{\ln 50 - \ln 10} + 1 \quad (11)$$

donde f es un parámetro que depende del tipo de aerosol analizado, y está asociado con la pendiente de la recta que surge al graficar $R(ATN)$ contra $\ln ATN$. Note que se cumple $R(ATN) < 1$ cuando $f > 1$.

Para aplicar el algoritmo de Weingartner se usaron como referencia las mediciones de EF2, pues este instrumento usa $\lambda = 870$ nm y los tres etalómetros emplean una fuente de $\lambda = 880$ nm; la diferencia entre estas longitudes de onda es del 1% y esta radiación sólo es absorbida por el CN (Bahadur et al., 2012), por lo que se consideró que la absorción de los etalómetros a 880 nm debe coincidir con la de EF2 a 870 nm. Aunque Et1 cuenta con una fuente de longitud de onda similar a la de EF1 (520 nm y 532 nm, respectivamente), estos Babs no se utilizaron en la obtención de C y f porque llevaban a valores de C aproximadamente 43% más altos que al comparar Et1 con EF2 y Et2 con EF2 (a 880 nm y 870 nm). Ello pudo ocurrir debido a que $\lambda = 520$ nm y $\lambda = 532$ nm son más pequeñas que $\lambda = 870$ nm y $\lambda = 880$ nm: como la absorción del CN es inversamente proporcional a la longitud de onda (Hansen, 2005; Gyawali et al., 2009), se espera una mayor diferencia entre Babs(520 nm) y Babs(532 nm) que entre Babs(870 nm) y Babs(880 nm); si además hay presencia de BrC (compuestos detectados previamente en la Ciudad de México por Barnard et al. (2008)), cuya absorción depende más fuertemente de λ en el rango visible del espectro (proporcional a λ^{-7} de acuerdo a Cheng et al. (2011)) pero es nula en 870 nm y 880 nm (Bahadur et al., 2012), la diferencia entre Babs(520 nm) y Babs(532 nm) sería todavía mayor. Por lo tanto, la suposición de que Babs(520 nm) coincide con Babs(532 nm) sería incorrecta, afectando significativamente los valores calculados del parámetro C .

Como el MicroEt no se correlacionó bien con EF2 ($R^2 = 0.68$), tampoco se usaron sus coeficientes de absorción en la corrección. Así, el método de Weingartner se aplicó con Et1 y EF2, y con Et2 y EF2, usando los datos con resolución temporal de cinco minutos, no los promedios horarios.

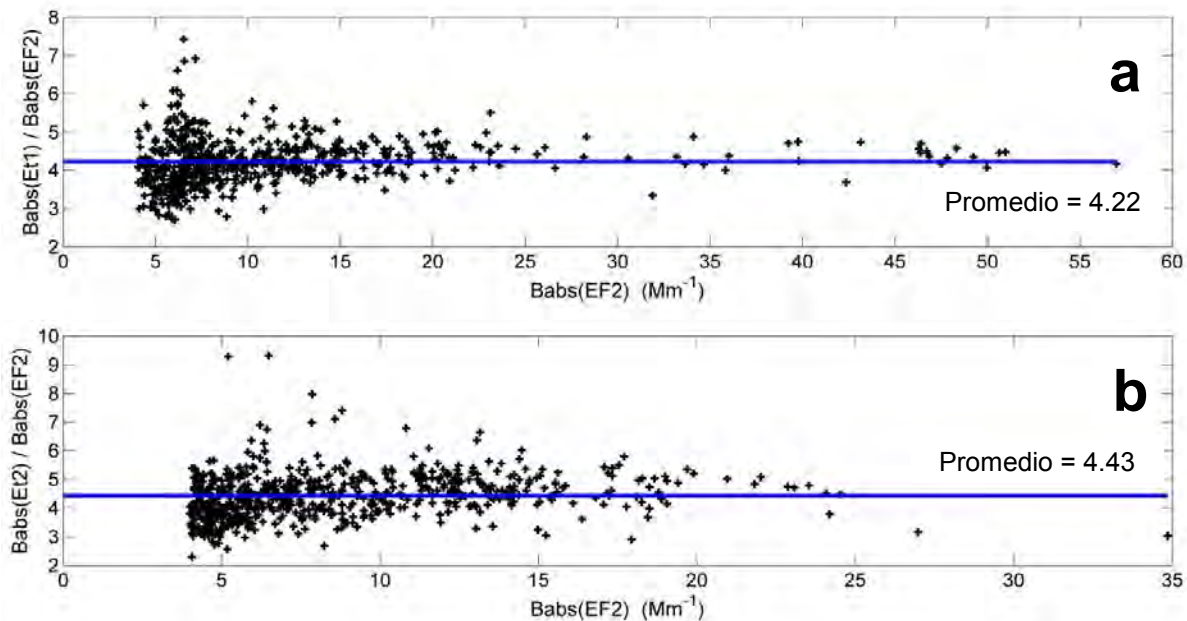


Figura 7. En el eje x de ambas gráficas están los Babs medidos con el EF2, mientras que en el eje y aparecen los cocientes de los coeficientes de absorción de los etalómetros a) Et1 y b) Et2 y el espectrómetro fotoacústico (EF2). Las líneas azules son los promedios de los cocientes, que corresponden al valor de C hallado con cada equipo.

Para emplear la ecuación 10 se seleccionó el conjunto de datos en el que los valores de los Babs a 880 nm de los etalómetros cumplieron con $ATN < 10\%$. Como denominadores se usaron los Babs a 870 nm de EF2, pero sólo aquellos que eran mayores a 4 Mm^{-1} ; este límite se eligió porque, de acuerdo a Schmid et al. (2006), así se evitan grandes incertidumbres potenciales en el cociente de la ecuación 10 ocasionadas por Babs cercanos al límite de detección del espectrómetro fotoacústico, que es de 1.6 Mm^{-1} para una resolución de cinco minutos. Estos datos se grafican en la figura 7 como función de Babs(EF2); allí se observa una mayor dispersión de los datos cuando los Babs(EF2) son pequeños.

En la figura 8 se tienen los histogramas con los cocientes de la ecuación 10 hallados para Et1 y Et2; en estas gráficas se ve que ambos histogramas se asemejan a distribuciones normales. Los valores de C calculados con Et1 y Et2 (promedios de los cocientes) son entonces $C_1 = 4.22 \pm 1.21$ y $C_2 = 4.43 \pm 1.58$, con un intervalo de confianza del 95% (± 2 desviaciones estándar). Promediando C_1 y C_2 se tiene $C = 4.33 \pm 1.00$ (la incertidumbre de esta cantidad se calculó a partir de la propagación de las incertidumbres de C_1 y C_2 como se indica en la ecuación 1C del Apéndice C).

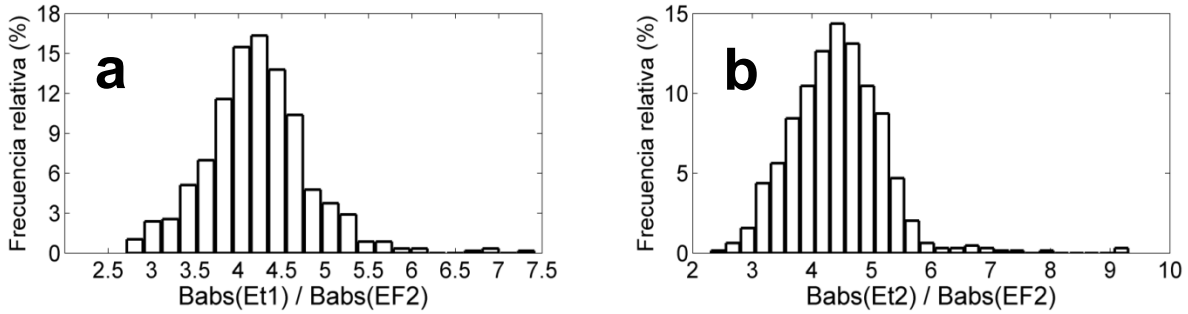


Figura 8. Distribuciones de los cocientes de los Babs de los etalómetros a) Et1 y b) Et2 y el espectrómetro fotoacústico (EF2). En ambas gráficas se aprecia una distribución normal de los datos.

Con esta información ya es posible hallar el valor de f que mejor se ajusta a nuestros datos: despejando $R(ATN)$ de la ecuación 9 e igualando con la ecuación 11 se tiene

$$R_{med}(ATN) = \frac{Babs_{Et}}{C * Babs_{EF}} = \left(\frac{1}{f} - 1\right) \frac{\ln\left(\frac{ATN}{10}\right)}{\ln(5)} + 1 \quad (12)$$

donde el subíndice “ med ” indica valores de $R(ATN)$ que se encontraron a partir de las mediciones de los coeficientes de absorción de los equipos.

Posteriormente se realizaron regresiones lineales entre R_{med} y $\ln(ATN/10)$, como sugieren Schmid et al. (2006), obteniéndose las pendientes y ordenadas al origen de la figura 9; note que estas últimas son muy cercanas a 1, tal como se espera de la ecuación 12 cuando $\ln(ATN/10) = 0$. La pendiente, por otro lado, es igual a $b = \left(\frac{1}{f} - 1\right) / \ln(5)$, y despejando f se tiene $f_1 = 1.12 \pm 0.03$ y $f_2 = 1.07 \pm 0.02$ para Et1 y Et2, respectivamente. Estas incertidumbres resultan de la propagación de las δb al considerar $f = f(b)$. El promedio de ambos valores es $f = 1.10 \pm 0.02$, donde esta última incertidumbre se obtuvo a partir de la propagación de las dos anteriores ($f = f(f_1, f_2)$).

Una vez que se obtuvo f , la función $R(ATN)$ pudo ser calculada mediante la ecuación 11; la gráfica de $1/R(ATN)$, factor que multiplica a $Babs_{Et}/C$ en la corrección de Weingartner (ecuación 9), se encuentra en la figura 10. Para $0 \leq ATN \leq 10\%$, $1/R(ATN)$ es igual a 1, y alcanza su máximo valor, 1.15, cuando $ATN = 100\%$. El factor de 1.15 es considerablemente menor que $C = 4.33$, cantidad asociada al esparcimiento múltiple de las fibras, lo que indica que el efecto de sombra es menos significativo en la corrección de los datos del etalómetro.

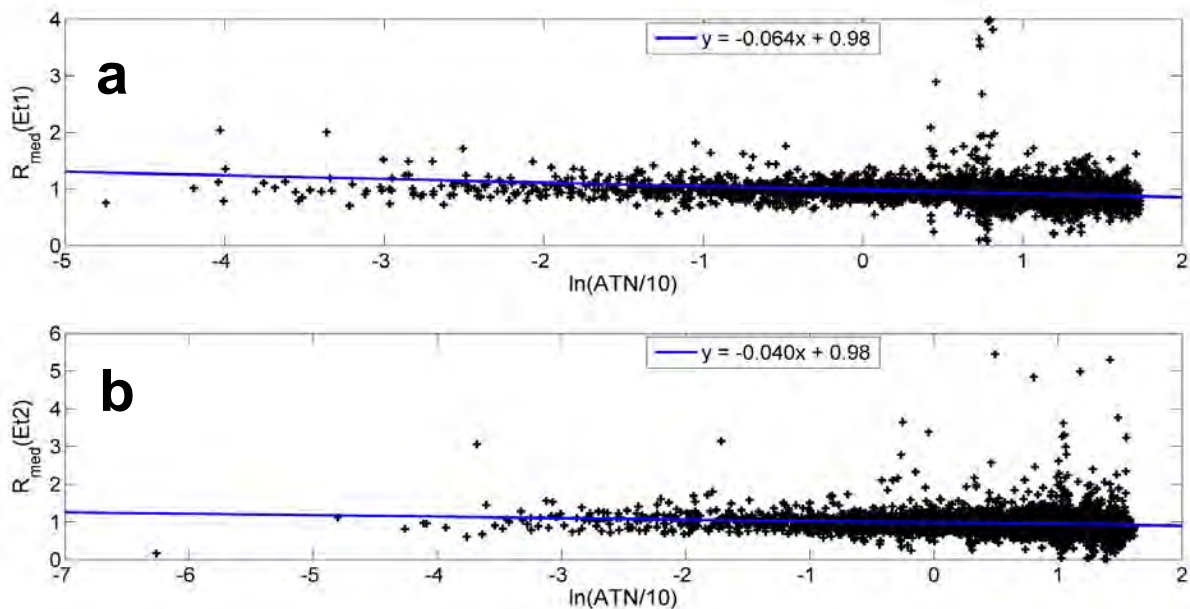


Figura 9. Regresiones lineales realizadas con los datos usados en la ecuación 12; para la elaboración de a) y b) se utilizaron los datos de Et1 y Et2, respectivamente. Las ordenadas al origen se acercan a la unidad; las pendientes se emplean en el cálculo del parámetro de corrección f .

Es importante mencionar que aunque f no dependa de λ (Schmid et al., 2006), $R(ATN)$ sí lo hace, pues la atenuación óptica depende bastante de la longitud de onda; el cálculo de los Babs en el etalómetro, cuyos valores son mayores para λ menores, de hecho se basa en que estos son proporcionales a los cambios de ATN (Hansen, 2005).

En el trabajo de Weingartner et al. (2003) en el que desarrollaron el método de corrección, los autores realizaron experimentos con aerosoles bajo diferentes condiciones; los que contenían sólo hollín y hollín externamente mezclado con $(NH_4)_2SO_4$ presentaron los valores promedio de C más bajos, que eran 2.11 y 2.19, respectivamente. La C promedio más alta de todas, igual a 3.77, correspondió a partículas de hollín provenientes de diésel internamente mezcladas con carbono orgánico. Schmid et al. (2006) reportan $C = 5.23 \pm 1.04$ durante una campaña realizada en la cuenca del Amazonas, y sugieren que el mezclado interno originado por la gran quema de biomasa en la región, que genera grandes cantidades de carbono orgánico, es responsable de que el parámetro que obtuvieron sea más alto que los de Weingartner et al. (2003). Similarmente, Hittenberger et al. (2006) obtuvieron $C = 3.94 \pm 0.89$ en experimentos realizados en Viena, Austria, ciudad en la que hay partículas envejecidas y probablemente con mezclado interno. Lo anterior es consistente con la investigación de Petzold et al. (1997), quienes señalan que la absorción medida por el etalómetro cuando

analiza partículas mezcladas internamente, es mayor que la absorción real en un factor que aumenta para fracciones de masa de hollín cada vez más pequeñas, es decir, para recubrimientos más gruesos. Schmid et al. (2006) también recomiendan que si los parámetros de corrección de un etalómetro no pueden ser calculados en el sitio de muestreo y no se cuenta con información acerca del espaciamiento de las partículas (pues el BscA puede usarse para corregir la absorción del etalómetro al usar una variación del algoritmo de Weingartner), se usen valores de $C = 2.3$ y $C = 4.4$ para aerosoles dominados por partículas externa e internamente mezcladas, respectivamente¹.

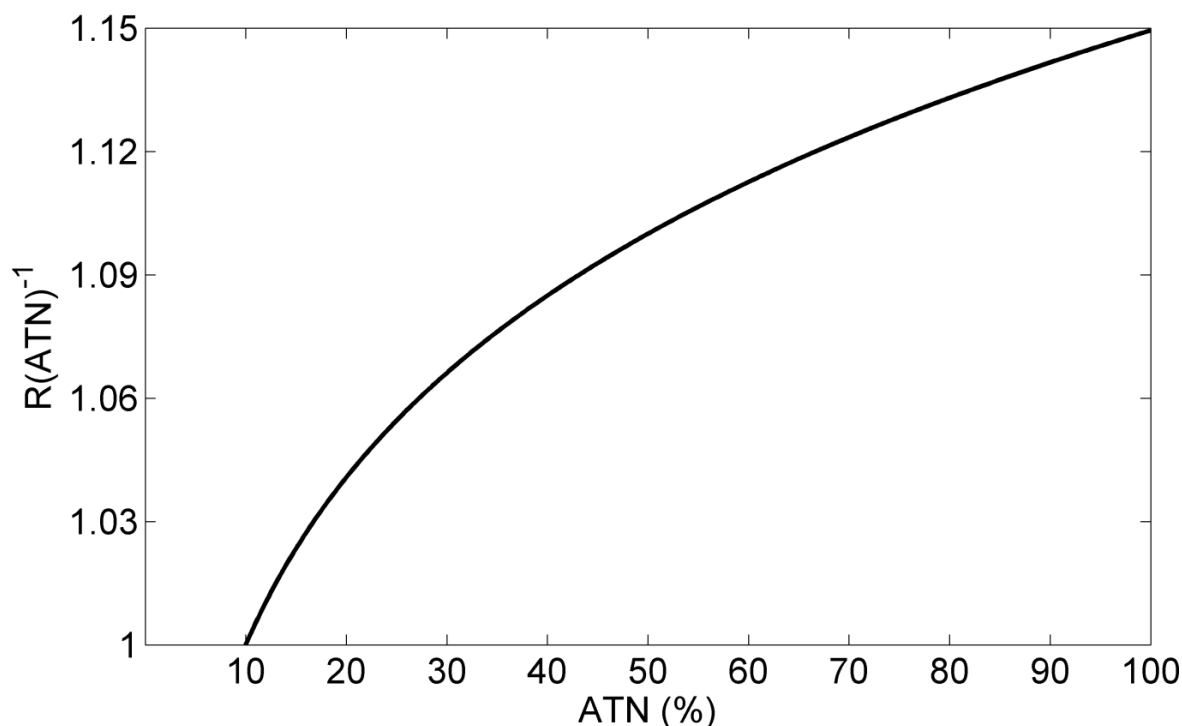


Figura 10. Gráfica de $1/R(ATN) = R(ATN)^{-1}$, factor que aparece en la corrección de Weingartner (ecuación 9). Los valores más altos cuando ATN se acerca al 100% indican una mayor influencia del efecto de sombra; para $ATN \leq 10\%$ dicho efecto es nulo: $1/R(ATN) = 1$.

Los valores de C en los trabajos de Schmid et al. (5.23 ± 1.04), Hitzemberger et al. (3.94 ± 0.89) y Weingartner et al. (3.77 para hollín recubierto por CO_r), así como el recomendado por Schmid et al. para partículas recubiertas (4.4), están dentro del rango 4.33 ± 1.00 aquí calculado, lo cual es un indicio de que las partículas

¹ Aunque $C = 2.3$ y $C = 4.4$ fueron calculados para $\lambda = 532$ nm, la débil dependencia de este parámetro con la longitud de onda reportada por Weingartner indica que los valores de C para otras λ son básicamente los mismos.

analizadas en ACU15 en la zona de Ciudad Universitaria pudieron estar dominadas por CN internamente mezclada.

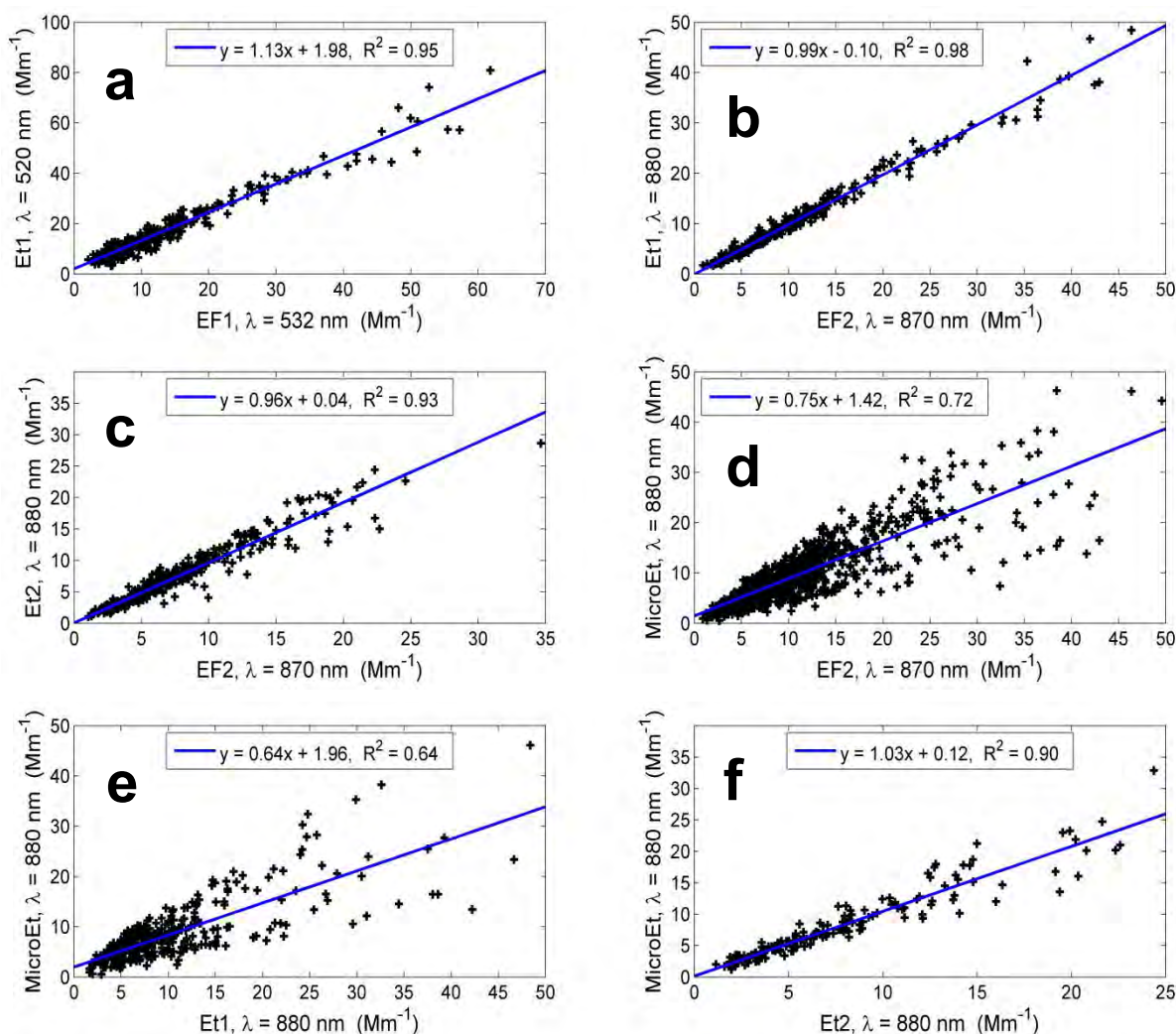


Figura 11. Diagramas de dispersión de los Babs obtenidos con los instrumentos ópticos después de corregir los datos de los etalómetros con el método de Weingartner; también se observan las regresiones lineales y los valores de R^2 . En las gráficas se comparan Et1 con a) EF1 y b) EF2, c) Et2 con EF2, así como MicroEt con d) EF2, e) Et1 y f) Et2.

Respecto al parámetro f , Weingartner et al. (2003) obtuvieron los valores más bajos en un experimento con mezclas externas de hollín con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, en el que partículas frescas se caracterizaron por $f = 1.35$ y partículas más envejecidas por $f = 1.20^2$; a las partículas de hollín de diésel internamente mezcladas les correspondió $f = 1.44$, y a las de hollín frescas y envejecidas, $f = 1.64$ y $f = 1.55$

² Los valores de f aquí mostrados son los promedios de los obtenidos a seis longitudes de onda distintas (450, 590, 615, 660, 880 y 950 nm) por Weingartner et al. (2003).

respectivamente. Por otra parte, el valor $f = 1.20$ fue deducido en los experimentos de Schmid et al. (2006) en el Amazonas. Sin embargo, para corregir nuestros datos se utilizó el valor $f = 1.10 \pm 0.02$, calculado en el presente trabajo, a pesar de ser una cantidad menor a las de las referencias mencionadas. Esta decisión se tomó porque al emplear los valores hallados por los otros autores, la correlación entre los etalómetros y los espectrómetros fotoacústicos disminuía ligeramente y las pendientes en los diagramas de dispersión se alejaban considerablemente de la unidad.

4.3 Comparación de los coeficientes de absorción de los etalómetros y los espectrómetros fotoacústicos después de la corrección con el método de Weingartner

La comparación se aprecia en la figura 11. Puede verse que, a pesar de que ya se tenían valores altos de R^2 entre EF1, EF2, Et1 y Et2, estos todavía subieron luego de la corrección; las pendientes de las rectas en la figura 11a, 11b y 11c disminuyeron (en comparación con las de la figura 5) hasta ser muy cercanas a la unidad. Ello nos permite afirmar que después de eliminar los efectos de la cinta donde se depositan las partículas en el etalómetro (efectos de esparcimiento múltiple y de sombra), estos instrumentos (Et1 y Et2) reportan coeficientes de absorción que coinciden con los obtenidos mediante la espectrometría fotoacústica, una técnica que ha sido considerada como confiable porque no es sensible a los efectos de esparcimiento de las partículas (Schmid et al., 2006). Así, Et1 y Et2 son instrumentos que pueden ser utilizados para el monitoreo continuo de la absorción de aerosoles en la Ciudad de México, y también tienen el potencial de ser aprovechados en otras partes del país, donde la absorción del CN y BrC no está suficientemente estudiada.

En el caso del MicroEt, su correlación con los otros equipos mejoró un poco (R^2 ligeramente mayores), pero los datos siguen estando dispersos para Babs altos (figura 11d y 11e), por lo que las pendientes y R^2 aún no se acercan a 1 en las comparaciones con EF2 y Et1.

4.4 Condiciones bajo las que los datos del MicroEt y EF2 alcanzan su máxima correlación

Al ver que las mediciones del MicroEt no se comportaban como las de los otros instrumentos, se procedió a estudiar si su correlación con EF2 mejoraba al usar datos que cumplieran ciertas condiciones. Se analizó si lo que causaba las diferencias era una falta de sensibilidad del aparato para reconocer las variaciones “rápidas” en el tiempo del coeficiente de absorción. Para ello se seleccionaron los datos horarios consecutivos de EF2 (Babs en el tiempo t_j y en t_{j+1}) que diferían, en valor absoluto, a lo más en una cantidad $dBabs_{max}$; luego se compararon con los correspondientes al MicroEt y se calcularon la pendiente del ajuste lineal y R^2 . Este procedimiento se repitió para diferentes valores de $dBabs_{max}$, obteniéndose la gráfica de la figura 12. Lo que se observa es que los datos del MicroEt se

parecen más a los de EF2 conforme $dBabs_{max}$ disminuye, pues R^2 y la pendiente se acercan más a la unidad. En la figura 13 se tiene el diagrama de dispersión de los datos que cumplen con $dBabs_{max} = 0.5 \text{ Mm}^{-1}$, que es un valor muy pequeño considerando que EF2 llega a reportar coeficientes de absorción cercanos a 50 Mm^{-1} ; sin embargo se ve que estos puntos están menos dispersos que los de la figura 11d ($R^2 = 0.85$ y $R^2 = 0.72$ respectivamente).

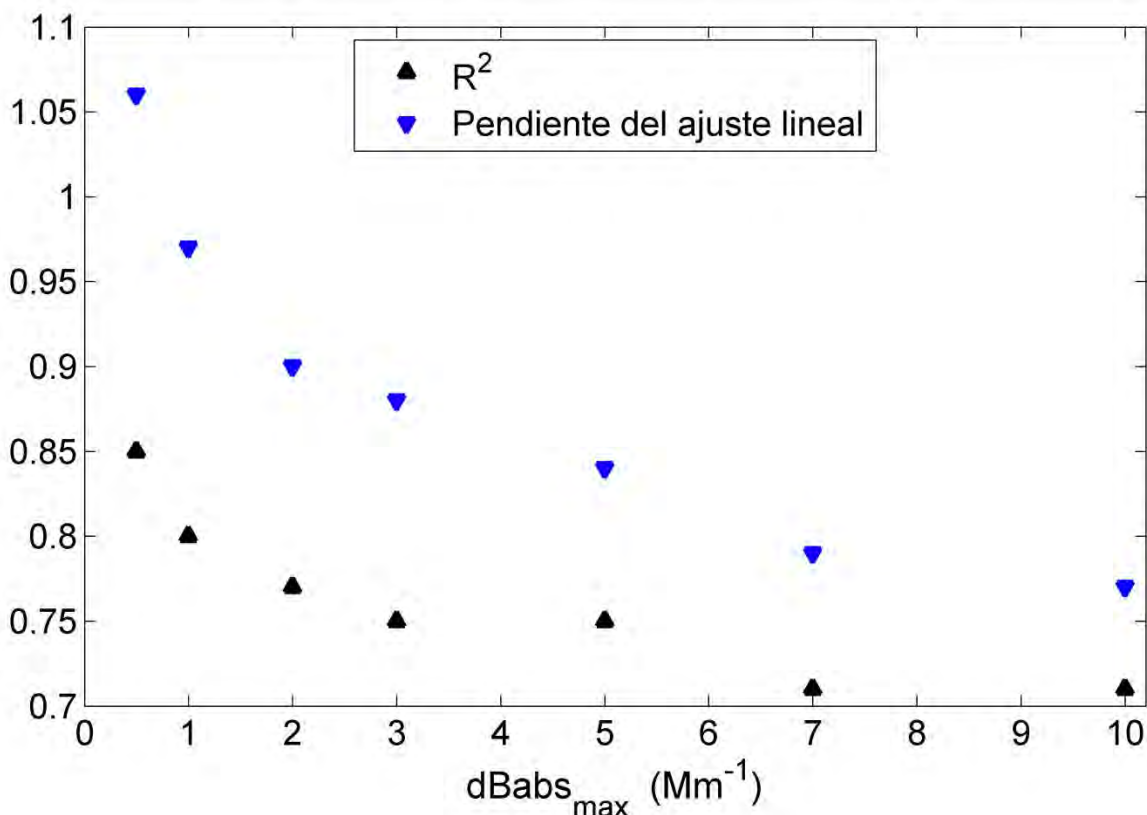


Figura 12. R^2 y pendientes del ajuste lineal al comparar al MicroEt con EF2. Se observa que estas variables se acercan más a 1 cuando $dBabs_{max}$ es menor, indicando una mejor correlación entre los dos instrumentos.

Por otro lado, se ha reportado que las mediciones con el método de atenuación óptica en ocasiones exhiben cierta dependencia de variables como la humedad relativa (HR), la temperatura de operación del equipo (T_{op}) o el albedo de dispersión simple (ADS) (Schmid et al., 2006), las cuales pueden modificar la interacción de las partículas con la radiación cuando éstas se encuentran depositadas sobre el filtro en comparación con su estado original en la atmósfera. En el caso del etalómetro, por ejemplo, Schmid et al. (2006) concluyeron que dicha dependencia con la humedad relativa no es observada; sin embargo, el MicroEt es un modelo más reciente y compacto que, como se mostró, no siempre provee coeficientes de absorción confiables, y además su correlación con la espectrometría fotoacústica es más baja que la de los otros modelos de

etalómetros. Por ello se buscó una posible dependencia de sus mediciones con la humedad relativa, su temperatura de operación, el albedo de dispersión simple, el coeficiente de esparcimiento y el coeficiente de absorción proporcionado por EF2, tal que al ser considerada pudiese mejorar la correlación entre el MicroEt y EF2. Utilizando los datos que cumplen con $dBabs_{max} = 0.5 \text{ Mm}^{-1}$ se realizó la figura 14; allí no se aprecia ninguna dependencia de las mediciones del MicroEt con aquellas variables, pues los cocientes de Babs(MicroEt) y Babs(EF2) se distribuyen alrededor de la unidad de la misma manera a lo largo de todos los valores que HR, T_{op} , ADS, Bscat(EF2) y Babs(EF2) tomaron durante la campaña.

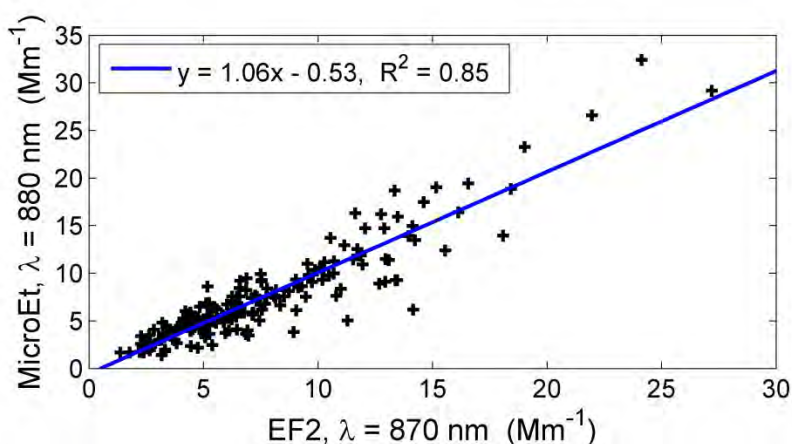


Figura 13. Diagrama de dispersión de los Babs del MicroEt y EF2 usando solo los datos que satisfacen $dBabs_{max} = 0.5 \text{ Mm}^{-1}$. R^2 y la pendiente de la regresión lineal son más cercanos a la unidad que cuando se hizo la comparación utilizando todos los datos.

La información anterior indica que el mejor funcionamiento del MicroEt se consigue cuando los coeficientes de absorción son bajos, es decir, menores a $\sim 10 \text{ Mm}^{-1}$ de acuerdo con las figuras 11d, 11e y 11f, que es el intervalo en que sus datos son más parecidos a los de EF2 y a los de los otros etalómetros ya corregidos. También se tuvo un mejor desempeño del MicroEt cuando el Babs no sufre cambios “rápidos” en el tiempo (figuras 12 y 13).

4.5 Comportamiento promedio del coeficiente de absorción como función de la longitud de onda

La gran variedad en la composición y procesos atmosféricos ocasiona que la absorción de las partículas en el aire de la Ciudad de México varíe apreciablemente en el tiempo. Un análisis más detallado de la tendencia diaria de esta variable se dará más adelante; aquí solamente se muestra el comportamiento promedio del Babs según la longitud de onda, lo cual es posible gracias a los datos medidos con el Et1 después de haber sido corregidos. Para realizar la figura 15 se promediaron todos sus datos (absorciones a siete longitudes de onda), y se

nota que, del 19 de enero al 4 de febrero de 2015 (periodo de muestreo del Et1), la absorción de las partículas en Ciudad Universitaria en promedio era inversamente proporcional a la longitud de onda. Ello indica que, dentro del PM_{2.5}, la sustancia absorbente dominante en la atmósfera era el CN, y justifica el uso de $MAE \sim \lambda^{-1}$ durante ese periodo como una buena primera aproximación para describir el comportamiento promedio de la absorción, tal como suele asumirse en modelos (Bond y Bergstrom, 2005).

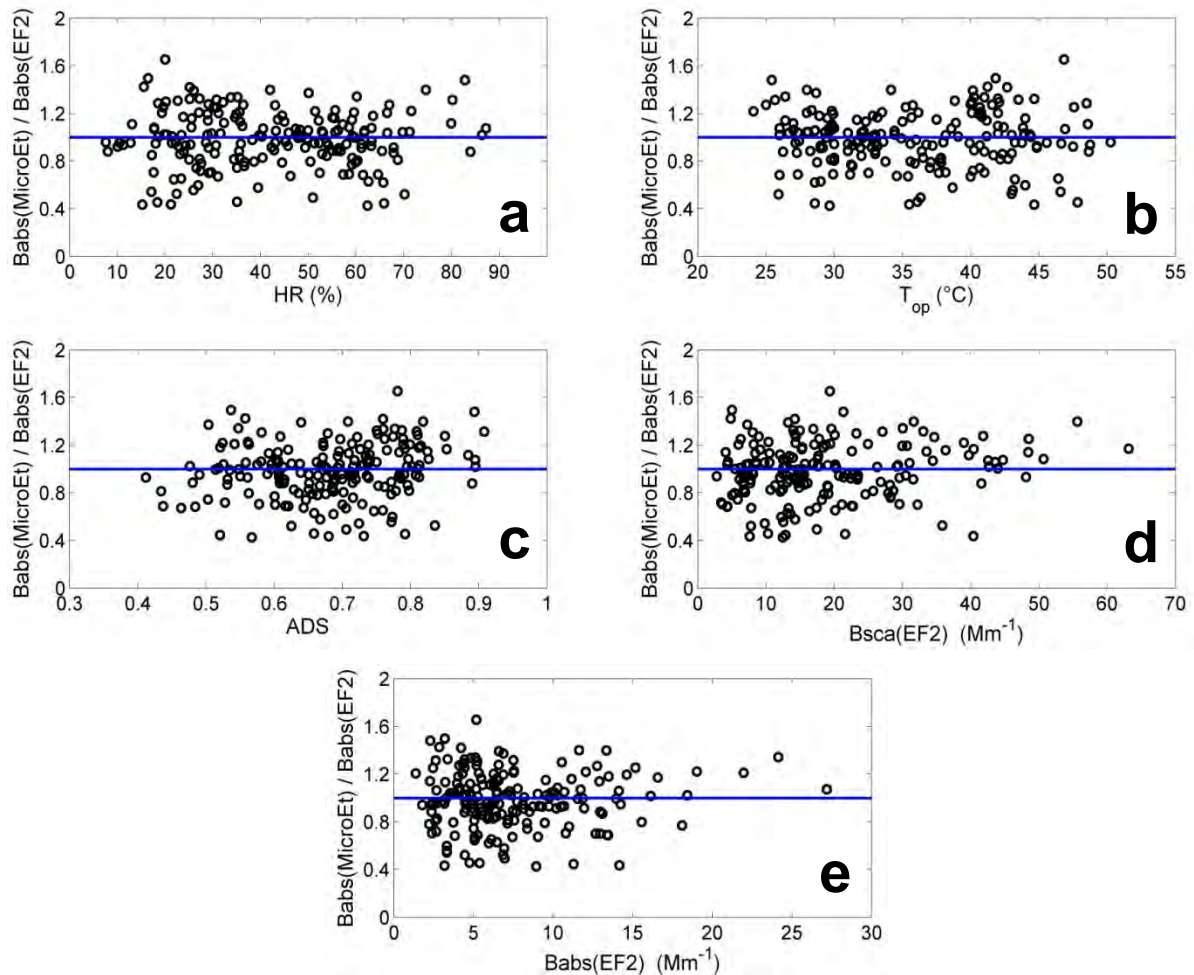


Figura 14. Gráficas del cociente de los Babs obtenidos con el MicroEt y EF2 como función de diferentes variables: a) HR, b) T_{op} , c) ADS, d) $Bsca(EF2)$ y e) $Babs(EF2)$. Las líneas azules corresponden a la unidad en el eje y. Nótese que en b) que la temperatura de operación del MicroEt (T_{op}) es mayor que la temperatura ambiente; esto sucede debido al calentamiento del equipo durante su funcionamiento.

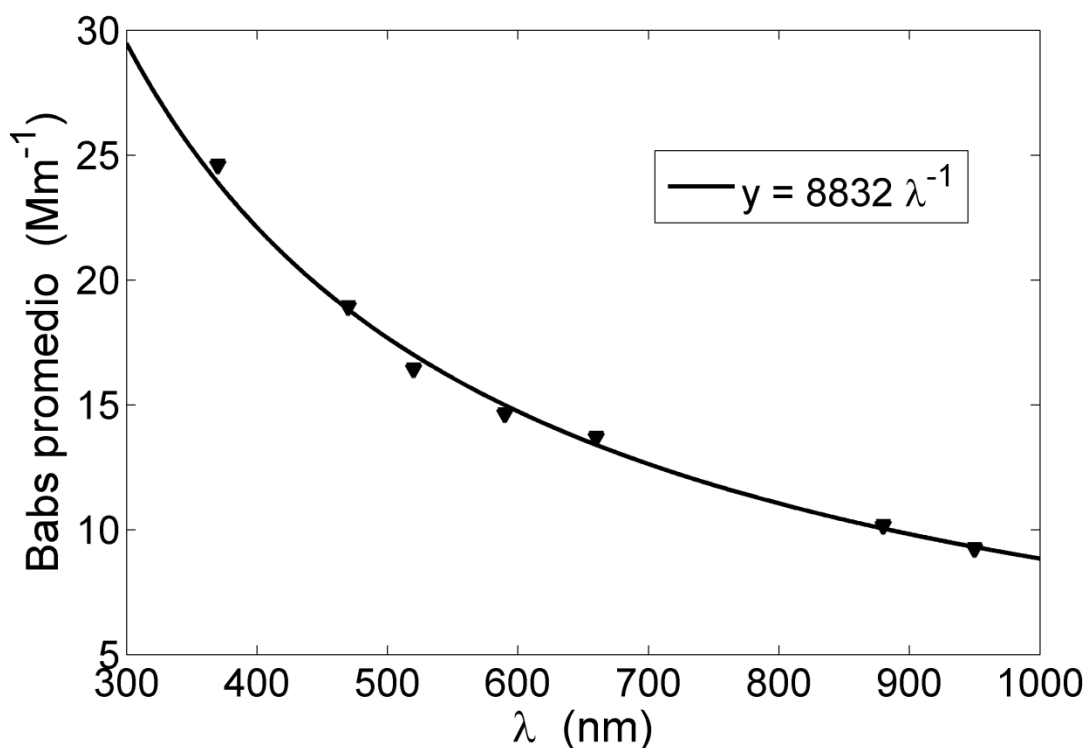


Figura 15. Se muestran los coeficientes de absorción promedio del PM_{2.5} para las siete longitudes de onda de Et1. El Babs sigue un comportamiento inversamente proporcional a λ .

4.6 Series de tiempo y promedios de las propiedades ópticas

La tabla 1 indica que el MicroEt fue el instrumento que más tiempo funcionó durante ACU15, pero se mostró que sus mediciones no siempre coinciden con las de EF2. La técnica de espectrometría fotoacústica se usó como referencia para corregir los coeficientes de absorción de los etalómetros en el presente trabajo; además, EF1 y EF2 midieron tanto Babs como Bsca en la campaña, y proporcionaron datos válidos durante más tiempo que Et1 y Et2. Por eso, de aquí en adelante las propiedades ópticas utilizadas son las obtenidas mediante EF1 y EF2, que operaron a 532 y 870 nm, respectivamente.

En la figura 16 están las series de tiempo de los promedios horarios de los coeficientes de absorción, esparcimiento y extinción durante ACU15, y en la tabla 2 aparecen los mínimos, máximos, promedios y desviaciones estándar de estas variables durante toda la campaña. Se observa que los Babs de las dos longitudes de onda son cercanos entre sí, aunque en general la absorción a la longitud de onda más pequeña (532 nm) es mayor; de hecho, el promedio de Babs(532 nm) es 14.1 Mm⁻¹ y el de Babs(870 nm) es 10.7 Mm⁻¹, y sus valores máximos son 61.8 Mm⁻¹ y 49.6 Mm⁻¹, respectivamente. La diferencia entre el esparcimiento a las dos longitudes de onda es más pronunciada, siendo mayor el de 532 nm, como se ve

en la figura 16b. $B_{sca}(532\text{ nm})$ tiene un promedio de 73.9 Mm^{-1} , y alcanza un máximo de 330.1 Mm^{-1} , mientras que el promedio y valor máximo de $B_{sca}(870\text{ nm})$ son 22.1 Mm^{-1} y 110.9 Mm^{-1} . Como las magnitudes de B_{sca} son mayores a las de B_{abs} , la diferencia que hay entre los esparcimientos también se ve en la extinción; además se nota que en el coeficiente de extinción domina la contribución del esparcimiento, lo que se aprecia en la similitud de las series de tiempo de B_{ext} y las de B_{sca} . Los promedios de $B_{ext}(532\text{ nm})$ y $B_{ext}(870\text{ nm})$ son 88.0 Mm^{-1} y 32.7 Mm^{-1} , y sus valores máximos 356.1 Mm^{-1} y 128.1 Mm^{-1} .

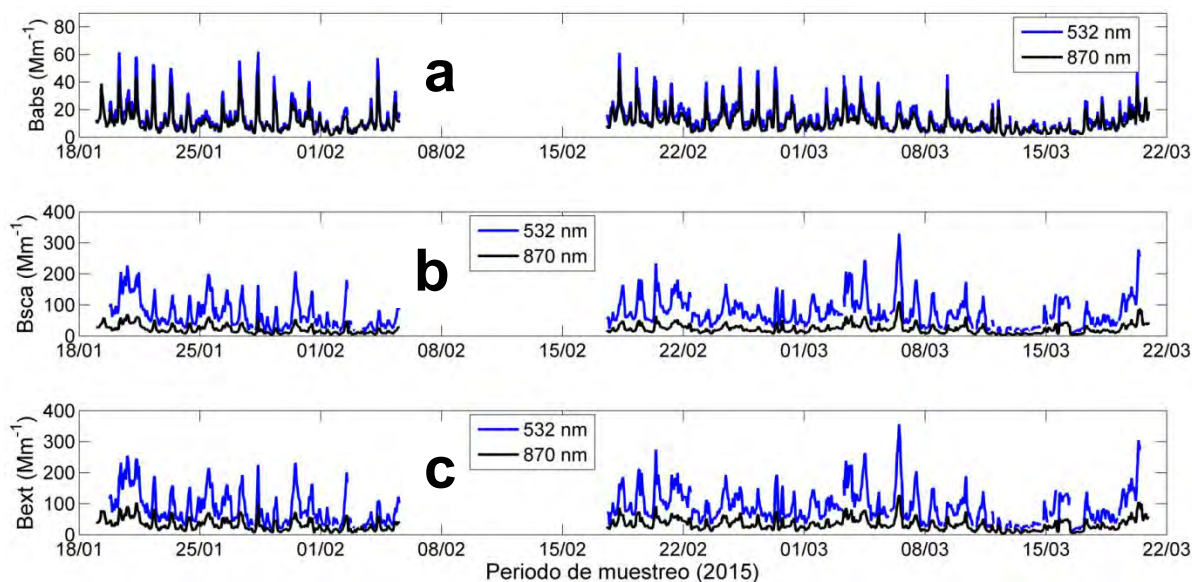


Figura 16. Series de tiempo de a) los coeficientes de absorción, b) esparcimiento y c) extinción medidos durante ACU15 con los espectrómetros fotoacústicos.

En la ciudad china de Xi'an, donde la atmósfera está altamente contaminada debido a emisiones vehiculares y la quema de carbón y biomasa, Zhu et al. (2015) utilizaron espectrómetros fotoacústicos que operan a las mismas longitudes de onda que los del presente trabajo para medir las propiedades ópticas del $PM_{2.5}$, y hallaron coeficientes de absorción promedio que duplican los aquí obtenidos; además, sus coeficientes de esparcimiento promedio son 3.7 veces más altos que los de ACU15. También citan otros estudios realizados en Beijing y Guangzhou, China, que reportan $B_{abs}(532\text{ nm})$ que superan por un factor de 4 y 6.5 a los de nuestra campaña; mientras que los $B_{sca}(532\text{ nm})$ promedio en este trabajo resultaron ser 3.9 y 5.7 veces más pequeños que los de aquellas ciudades.

Por otra parte, el análisis de Knox et al. (2009) en un área altamente poblada de Toronto, Canadá, arrojó un $B_{sca}(760\text{ nm})$ promedio correspondiente a la mitad del $B_{sca}(870\text{ nm})$ promedio de ACU15, aun cuando la longitud de onda que ellos usaron era menor. Similarmente, nuestro $B_{abs}(532\text{ nm})$ promedio es alrededor de 2.7 veces más grande que el reportado por Chow et al. (2009) en Fresno,

California, sitio influenciado por partículas generadas por vehículos, quema de madera residencial y emisiones de actividades agrícolas.

Tabla 2. Mínimos, máximos, promedios y desviaciones estándar de las propiedades ópticas durante ACU15

	Babs (Mm⁻¹)		Bsca (Mm⁻¹)		Bext (Mm⁻¹)	
	532 nm	870 nm	532 nm	870 nm	532 nm	870 nm
Mínimo	2.1	0.9	8.1	1.6	11.7	2.6
Máximo	61.8	49.6	330.1	110.9	356.1	128.1
Promedio	14.1	10.7	73.9	22.1	88.0	32.7
Desv. Estándar	9.7	7.3	47.2	14.6	52.5	19.3

	ADS		CAA
	532 nm	870 nm	
Mínimo	0.46	0.27	0.22
Máximo	0.97	0.92	2.20
Promedio	0.83	0.65	0.73
Desv. Estándar	0.08	0.12	0.34

De esta manera, aunque la Zona Metropolitana de la Ciudad de México es ciertamente una urbe muy contaminada, hay otros lugares con mayor absorción y esparcimiento de radiación debido a la presencia de partículas primarias y secundarias, donde la salud de las personas y el balance radiativo son altamente afectados por los aerosoles. Asimismo, existen otras localidades en las que el efecto de las partículas atmosféricas en la extinción de la radiación y en la salud es menor al que hay en esta ciudad.

Las series de tiempo del albedo de dispersión simple (ADS) se muestran en la figura 17a; allí se observa que, en general, el ADS a 532 nm es más alto que a 870 nm, lo cual se debe a que en el primer caso el esparcimiento contribuye más a la extinción de la radiación; los ADS promedios a 532 nm y 870 nm son 0.83 y 0.65, y sus valores mínimos y máximos son 0.46 y 0.97, y 0.27 y 0.92, respectivamente. Por otro lado, en la figura 17b se grafica el coeficiente de Angstrom de absorción (CAA) obtenido con $\lambda_1 = 532$ nm y $\lambda_2 = 870$ nm; esta variable tiene un mínimo y máximo de 0.22 y 2.20, y el promedio es 0.73. Como cantidades aproximadamente entre 0.55 y 1.1 se asocian a partículas de CN (Bahadur et al., 2012), nuestro CAA promedio indica que esta sustancia era la principal responsable de la absorción; además, los valores mayores a 1.1, que

podrían ser asociados a partículas generadas por la quema de biomasa, sólo se dieron el 11% de las veces durante toda la campaña.

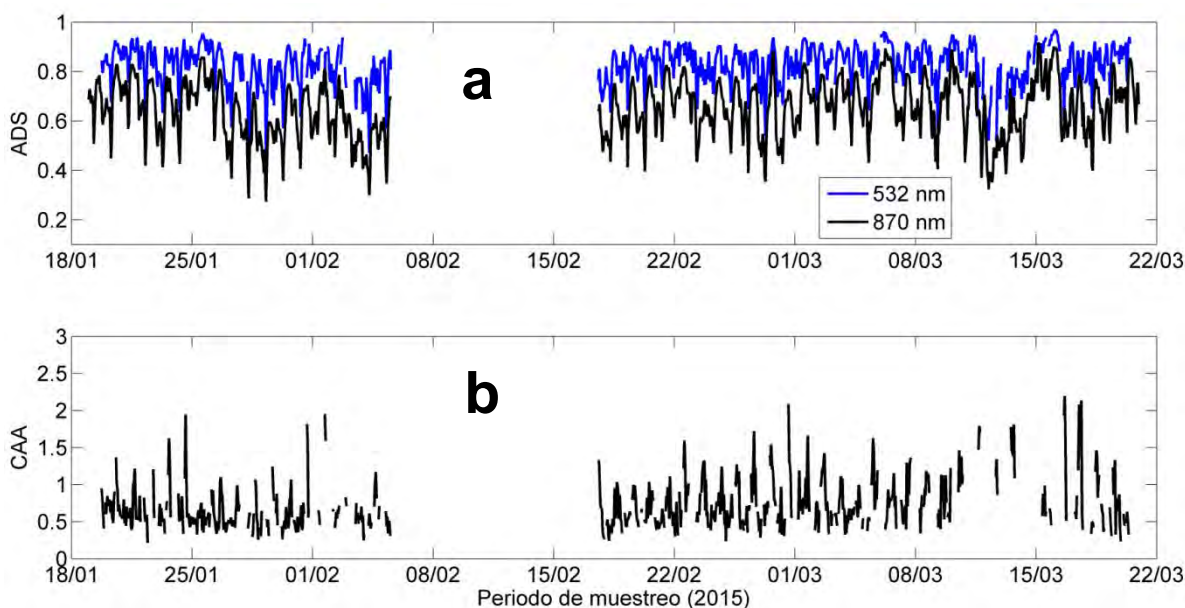


Figura 17. Series de tiempo de a) los albedos de dispersión simple (ADS) a 532 nm y 870 nm, y b) el coeficiente de Angstrom de absorción (CAA) durante la campaña ACU15.

4.7 Series de tiempo y promedios de [CE], [CO_r] y R_{BC}

El comportamiento temporal del carbono elemental y orgánico se muestra en la figura 18a. Allí se puede observar que la cantidad de CO_r siempre está por encima de la de CE, y que las tendencias de sus series de tiempo no son las mismas; esto ocasiona que R_{BC} varíe desde ~ 1 hasta ~ 26 a lo largo de ACU15, como se observa en la figura 18b. En la tabla 3 están los mínimos, máximos, promedios y desviaciones estándar de R_{BC} y las concentraciones de PM_{2.5}, CO_r y CE.

Comparando con otras ciudades, el promedio de [CE] de $2.5 \mu\text{g m}^{-3}$ aquí medido es igual al que se halló para Chattanooga (Knox et al., 2009), una de las ciudades más grandes del estado de Tennessee en Estados Unidos, que además cuenta con un desarrollado sistema de transporte que emite cantidades importantes de PM_{2.5}; también coincide con la concentración promedio en verano reportada para Viena, Austria, ciudad densamente poblada e industrializada en la que se ha detectado la presencia de partículas envejecidas (Hitzenberger et al., 2006). En lugares como Beijing, Guangzhou y Atenas se han medido concentraciones más altas de CE, alcanzando valores 2.5, 2.8 y 4.9 veces más grandes que los de ACU15 (Knox et al., 2009; y Andreae et al., 2008), respectivamente. Por otra parte, concentraciones de CE que apenas llegaban a $\sim 1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ y que promediaban $1.19 \mu\text{g m}^{-3}$ se obtuvieron en las ciudades de Fresno (California) y Toronto (Canadá) (Chow et al., 2009; Knox et al., 2009).

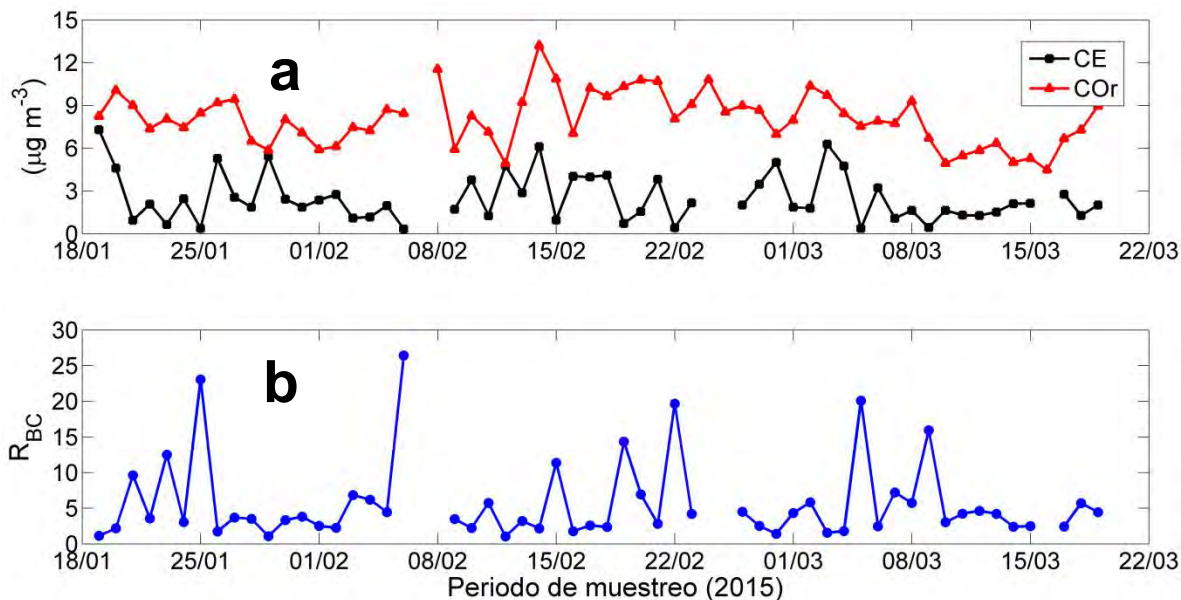


Figura 18. Series de tiempo de a) concentraciones de carbono elemental (CE), carbono orgánico (COOr) y b) R_{BC} durante la campaña ACU15. Cada punto representa el valor promedio de 23.5 horas.

Tabla 3. Mínimos, máximos, promedios y desviaciones estándar de las concentraciones de partículas y R_{BC} durante ACU15

	[PM _{2.5}] ($\mu\text{g m}^{-3}$)	[COOr] ($\mu\text{g m}^{-3}$)	[CE] ($\mu\text{g m}^{-3}$)	R_{BC}
Mínimo	9.7	4.5	0.3	1.03
Máximo	97.2	13.2	7.3	26.4
Promedio	55.8	8.1	2.5	5.7
Desv. Estándar	21.1	1.9	1.7	5.7

En cuanto al COOr, la concentración promedio en nuestra campaña fue $8.1 \mu\text{g m}^{-3}$, que es mayor que el doble del valor hallado en Fresno (Chow et al., 2009) y aproximadamente 5 veces más grande que el promedio en Toronto durante los meses de enero a marzo (Knox et al., 2009). Mientras que en Beijing y Guangzhou, ciudades chinas altamente contaminadas, [COOr] superó el promedio de ACU15 en factores de 1.2 y 2.8.

El R_{BC} promedio que obtuvimos en Ciudad Universitaria (Ciudad de México), igual a 5.7, superó los máximos medidos en Detling y Beijing, así como los promedios en Toronto y Guangzhou, que alcanzaron valores cercanos a 5, 4, 4.5 y 3.6,

respectivamente (Liu et al., 2015; Cheng et al., 2011; Knox et al., 2009; Andreae et al., 2008). En las ciudades chinas más contaminadas ya mencionadas, las concentraciones de CO_r son mayores que las nuestras, pero también lo son las concentraciones de CE, por lo que los R_{BC} que hallaron allí son menores al que determinamos.

En un trabajo previo realizado por Doran et al. (2007) enfocado en los aerosoles en la Ciudad de México y sus alrededores y el transporte de estos, se reporta que en Tecámac, municipio del Estado de México cuya atmósfera está altamente influenciada por las emisiones de la Ciudad de México, las concentraciones de CE y CO_r alcanzaron valores máximos de ~ 8 y $\sim 20 \mu\text{g m}^{-3}$ durante el mes de marzo de 2006 (mayores a los máximos de ACU15). Además, estos autores obtuvieron un R_{BC} promedio de 4.8, que también es más alto que el de las ciudades antes mencionadas aunque menor al hallado en nuestro trabajo. Es probable que el valor de Doran et al. (2007) fuese todavía mayor si en su última semana de mediciones se hubieran presentado menos episodios de precipitación; durante esos días con lluvia las concentraciones de CE y CO_r disminuyeron, lo cual afectó los valores de R_{BC}. Por otro lado, Stone et al. (2008) encontraron que en el Instituto Mexicano del Petróleo, ubicado al norte de la Ciudad de México y rodeado por áreas residenciales, comerciales e industriales en las que hay un alto tráfico vehicular, la concentración promedio de CE era de $3.78 \mu\text{g m}^{-3}$, y la de CO_r, $8.68 \mu\text{g m}^{-3}$. Ambos valores superan nuestros promedios (2.5 y $8.1 \mu\text{g m}^{-3}$), lo cual es consistente con mayores emisiones de partículas en las cercanías del sitio de muestreo de Stone et al. (2008) originadas por la intensa circulación de automóviles y las actividades industriales.

4.8 Comportamiento diario de las propiedades ópticas

Las tendencias diarias de las propiedades ópticas durante la campaña experimental ACU15 se presentan en la figura 19. Para realizar esas gráficas se usaron los promedios horarios que se obtuvieron para los días laborables, es decir, se excluyeron los fines de semana y días festivos debido a que, en promedio, los valores máximos de Babs y Bscat durante esos días eran menores (hasta la mitad de los obtenidos en días laborables en el caso del coeficiente de absorción, como se muestra en el Apéndice D).

En la figura 19a se observa que la absorción de las partículas es mayor a 532 nm que a 870 nm y que la tendencia que ambas siguen es la misma. Al comenzar el día, Babs se mantiene casi constante hasta alrededor de las 05:00 a.m., cuando inicia el tráfico de los automóviles y otros medios de transporte que trasladan a las personas a los lugares en los que llevan a cabo sus actividades normales diarias; el uso de los combustibles fósiles que estos vehículos emplean emite grandes cantidades de CN durante su combustión incompleta, lo que causa que el coeficiente de absorción tenga su máximo a las 07:00 a.m. y mantenga valores altos horas después. Al pico del Babs también contribuye que aproximadamente a esa hora el tiempo de residencia (t_{res}) de la parcela de aire con las partículas de CN es máximo. Una forma de estimar ese tiempo de residencia es a través de la

rapidez del viento (v), pues si ésta es mínima t_{res} es máximo, y cuando v es máxima t_{res} es mínimo; por ello el inverso de la rapidez del viento (v^{-1}) es una cantidad proporcional a t_{res} (Paredes-Miranda et al., 2009). El comportamiento diario de v^{-1} se observa en la figura 20b. Con la disminución de la actividad vehicular luego de las 08:00 a.m. – 09:00 a.m. también decrecen las emisiones de CN. Adicionalmente, la altura de mezcla comienza a subir alrededor de las 08:00 a.m. debido al aumento en la irradiancia que llega a la atmósfera y el incremento de la temperatura (T) que ello conlleva, tal como lo indica la figura 20a; lo anterior ocasiona que el volumen ocupado por las partículas aumente y contribuye a que la concentración de CN comience a disminuir. A partir de las 18:00 p.m. el coeficiente de absorción sube nuevamente, aunque no alcanza la magnitud de la mañana. Esto sucede porque nuevamente se da un flujo considerable de los medios de transporte que llevan a los habitantes de la ciudad de vuelta a sus hogares, lo que emite más partículas de CN. Además, como la temperatura baja alrededor de esa hora (figura 20a), la altura de mezcla también lo hace, ocasionando así que el CN ocupe un menor espacio y su concentración y absorción vuelvan a aumentar.

La tendencia diaria del coeficiente de esparcimiento aparece en la figura 19b; allí se aprecia que la diferencia entre Bsc_a a ambas longitudes de onda es de $\sim 50 \text{ Mm}^{-1}$, cantidad que supera las magnitudes máximas tanto de Babs(532 nm) como de Babs(870 nm). Se observa también que el esparcimiento de las partículas aumenta cerca de las 07:00 a.m., cuando la temperatura empieza a subir favoreciendo la actividad fotoquímica y la producción de partículas secundarias, que se caracterizan por componerse de sustancias que esparcen radiación eficazmente (compuestos orgánicos secundarios, sulfato y nitrato, por ejemplo). El máximo de Bsc_a se alcanza en ambos casos a las 09:00 a.m. y se mantienen valores altos en las horas subsecuentes, hasta que alrededor de las 12:00 p.m. el esparcimiento comienza a bajar más rápidamente, y a las 17:00 p.m. regresa a los valores que tenía al iniciar el día.

De acuerdo a la figura 19c, la extinción de la radiación a 532 nm sigue un comportamiento diario similar al del esparcimiento, lo cual ocurre porque la magnitud del Bsc_a alcanza valores ~ 3 veces mayores al de Babs. Por eso Bext es máximo alrededor de las 09:00 a.m., aunque entre las 07:00 a.m. y 08:00 a.m. la alta absorción hace que la extinción llegue a valores cercanos a los que tiene entre las 10:00 a.m. y 12:00 p.m. Como a 870 nm las magnitudes de la absorción y el esparcimiento son parecidas, los máximos de Babs y Bsc_a causan que Bext mantenga sus valores máximos desde las 07:00 a.m. hasta las 10:00 a.m.; luego la extinción comienza su decremento para las dos longitudes de onda y después de las 17:00 p.m. permanece casi constante.

El mínimo del albedo de dispersión simple (ADS) que se da a las 07:00 a.m. (figura 19d) también representa que la absorción llega a su máximo, y que en ese momento la fracción de la atenuación de la radiación debida al esparcimiento es menor. El máximo alcanzado cerca de las 12:00 p.m. se observa porque el

esparcimiento todavía es alto y además la absorción ya bajó y se está acercando a sus valores mínimos.

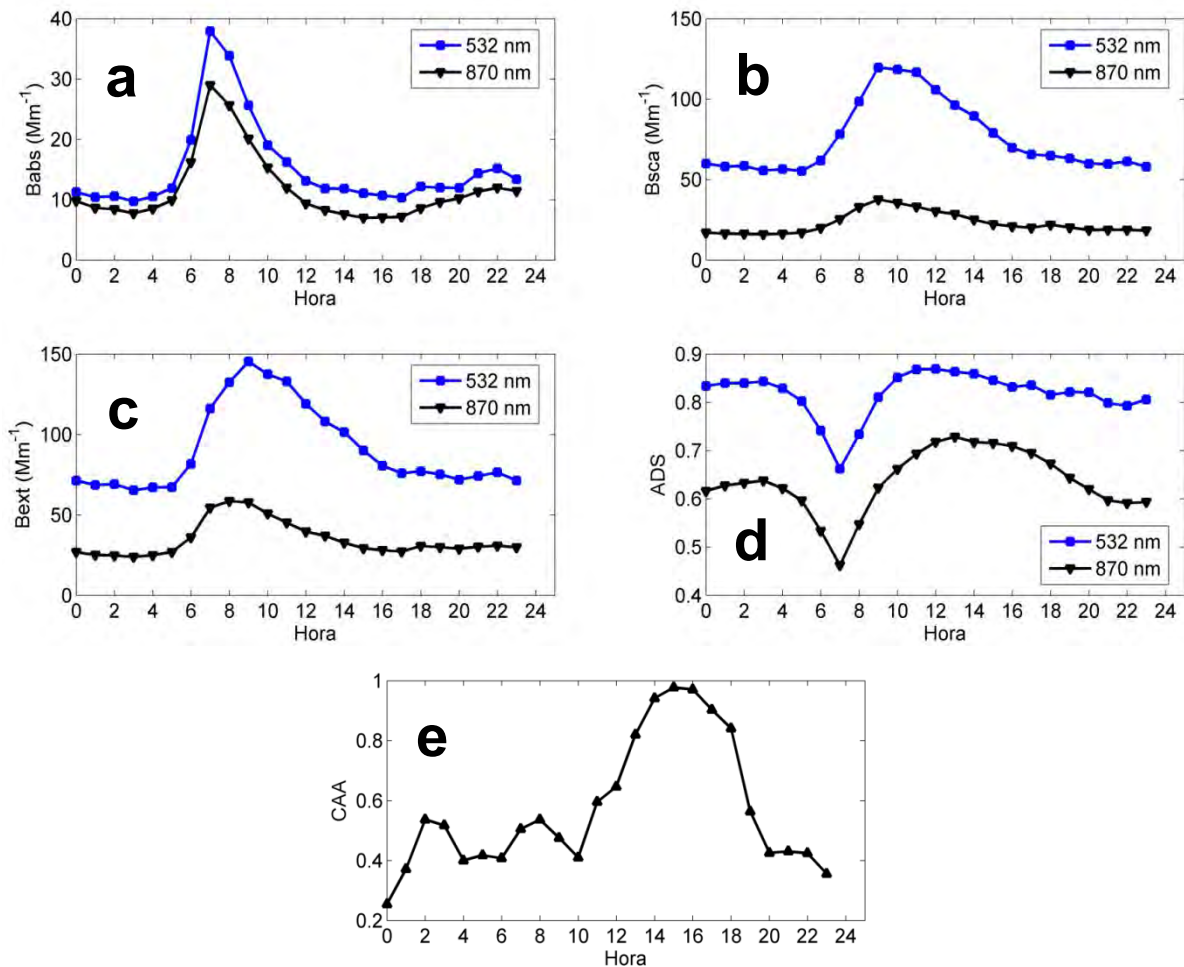


Figura 19. Comportamiento diario promedio de los coeficientes de a) absorción, b) esparcimiento y c) extinción, d) el albedo de dispersión simple (ADS) y e) el coeficiente de Angstrom de absorción (CAA).

El comportamiento promedio del coeficiente de Angstrom de absorción (CAA) se muestra en la figura 19e. Antes de las 10:00 a.m. y después de las 20:00 p.m. el CAA no rebasa 0.6 y además promedia 0.43, valor cercano al 0.55 hallado por Bahadur et al. (2012) que, de acuerdo con estos autores, caracteriza a atmósferas en las que la absorción está dominada por partículas de CN (no necesariamente frescas). CAA más grandes (entre 0.56 y 0.98) se midieron entre las 11:00 a.m. y 19:00 p.m. Este incremento se puede interpretar en términos de los resultados de Gyawali et al. (2015), quienes obtuvieron mediante simulaciones valores de CAA de CN recubierto como función de dos variables: el diámetro del núcleo de CN y el cociente del grosor del recubrimiento y el radio del núcleo (figura 21). De acuerdo con la información reportada por Adachi y Buseck (2008), en la Ciudad de México

estos parámetros pueden llegar a $\sim 0.3 \mu\text{m}$ y ~ 2.6 , respectivamente, lo que conduce, según la figura 21, a CAA que van desde ~ 0.25 hasta ~ 1.75 cuando los recubrimientos son más gruesos.

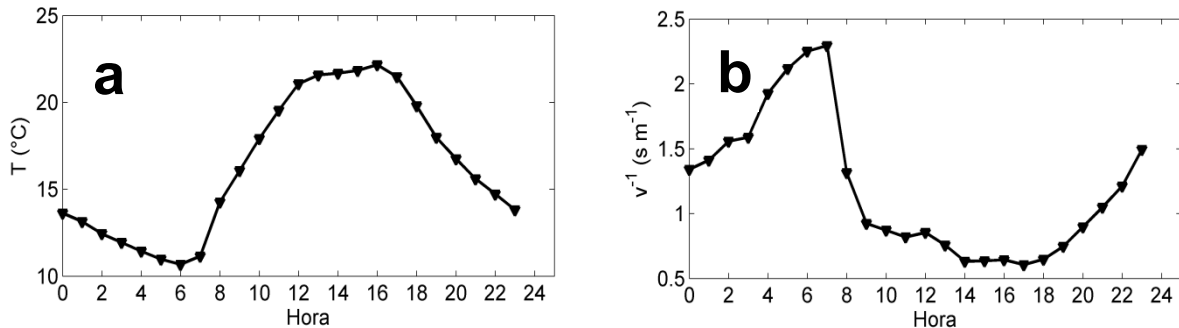


Figura 20. Comportamiento diario promedio de a) la temperatura y b) el inverso de la rapidez del viento; esta última variable es proporcional al tiempo de residencia de una parcela de aire.

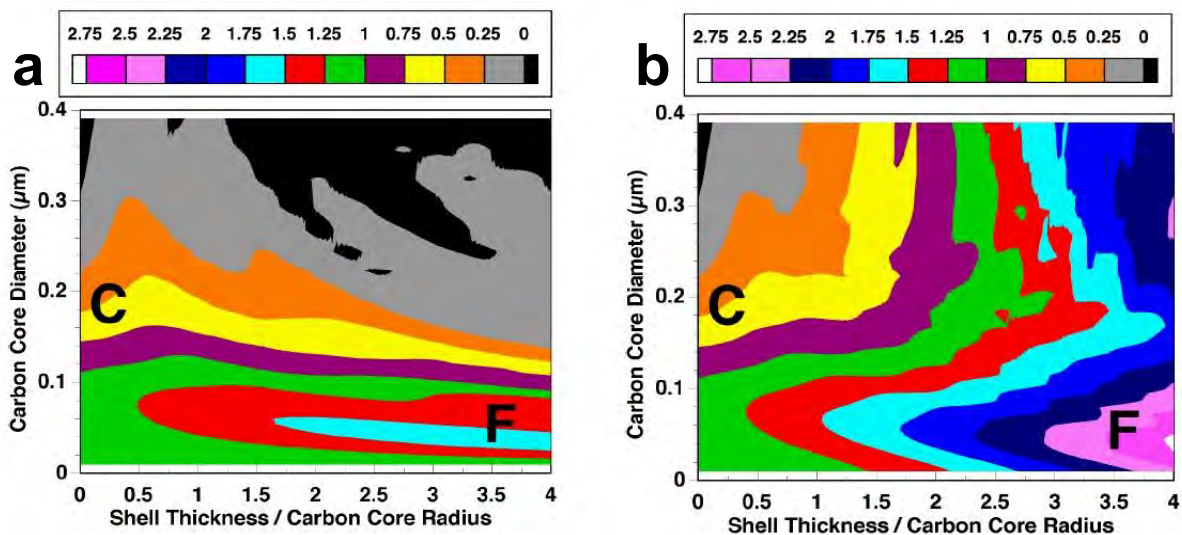


Figura 21. Resultados de las simulaciones del CAA de Gyawali et al. (2015) como función del cociente del grosor del recubrimiento y el radio del núcleo de CN (eje x), y del diámetro de núcleo de CN (eje y). En a) la capa que recubre al núcleo es no absorbente (la parte imaginaria de su índice de refracción es cero: $m = 1.5 + 0i$), y en b) sí lo es ($m = 1.5 + 0.012i$ para $\lambda = 405 \text{ nm}$). Conforme nos movemos a la derecha en las gráficas sobre una línea horizontal, las partículas simuladas aumentan su tamaño debido a recubrimientos más gruesos; en b) ello conduce a CAA cada vez mayores, mientras que en a) este comportamiento es menos claro. Las regiones denotadas por “C” y “F” corresponden a valores del CAA que representan condiciones urbanas en las que hay condensación de materia sobre los núcleos de CN (formando partículas secundarias), y partículas provenientes de quema de biomasa (madera de pino), respectivamente.

Así, el comportamiento diario del CAA observado en este trabajo es consistente con la formación y permanencia en la atmósfera de partículas secundarias compuestas por núcleos de CN emitidos en las mañanas que luego se van recubriendo con material que esparce radiación. De existir estos recubrimientos en el CN del área de Ciudad Universitaria, probablemente un alto porcentaje de ellos se forme de compuestos orgánicos, que son los más abundantes en las partículas de la Ciudad de México (Salcedo et al., 2006) y los más propensos a recubrir al CN (Adachi y Buseck, 2008).

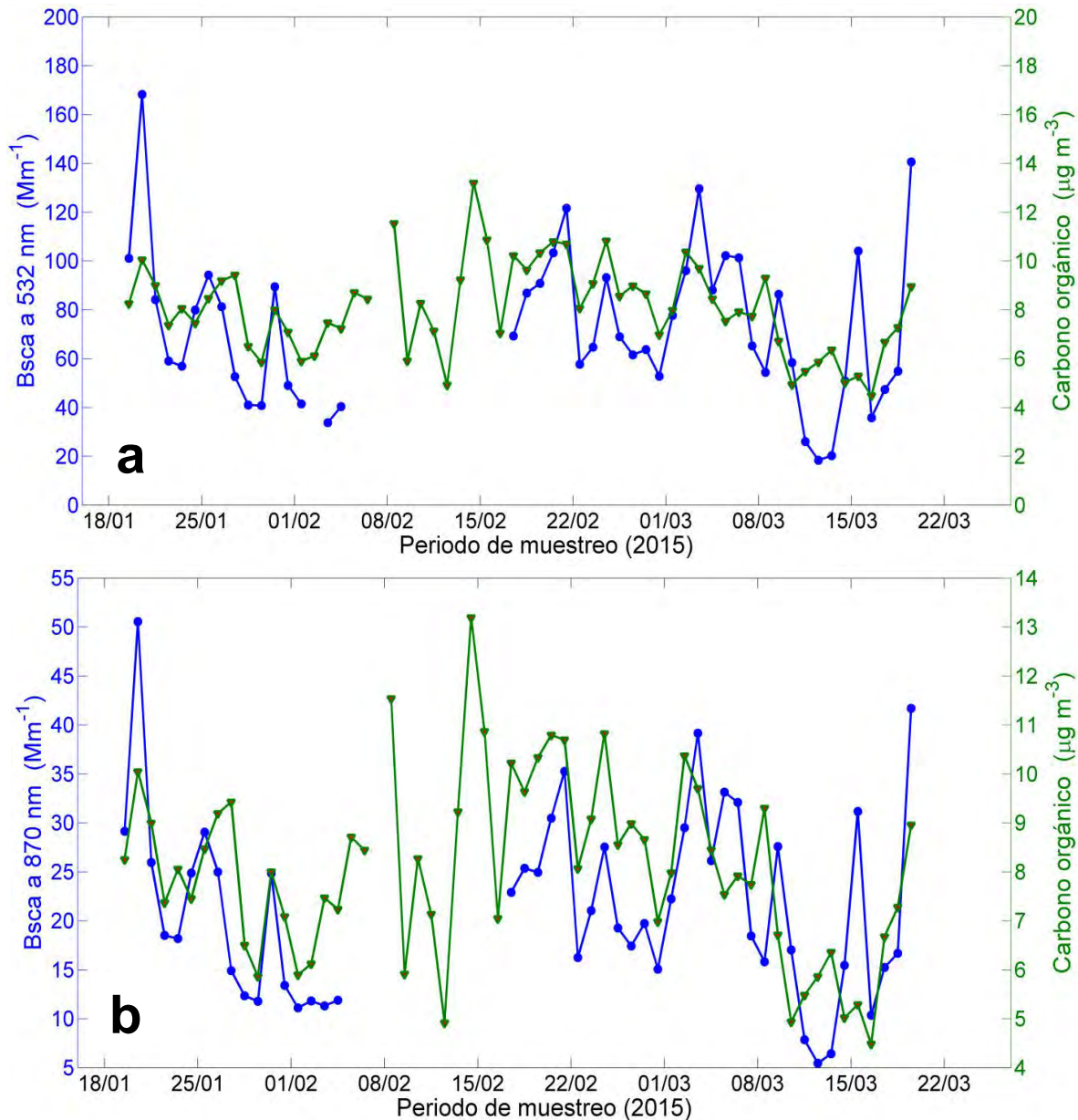


Figura 22. Series de tiempo de los promedios de 23.5 horas del coeficiente de esparcimiento a a) 532 nm y b) 870 nm, y la concentración de carbono orgánico. La tendencia de las variables es similar en varios de los días.

4.9 Correlaciones entre las propiedades ópticas y las concentraciones

Las magnitudes de la absorción y el esparcimiento están asociadas a la cantidad de materia en la atmósfera capaz de extinguir la radiación. La relación entre estas propiedades ópticas y las concentraciones de CO_r y CE se examina a continuación. Para ello se obtuvieron los Babs y Bsca promedio durante los mismos periodos de tiempo en los que se recolectaron las partículas con el impactador (intervalos de 23.5 horas, que abarcan de las 12:20 p.m. a las 11:50 a.m. del siguiente día).

En la figura 22 se observa que las series de tiempo de los promedios de Bsca y la concentración de carbono orgánico siguen tendencias similares en varios días de la campaña, y en la figura 23 están las regresiones lineales realizadas para estas variables. Para las dos longitudes de onda R^2 es igual a 0.60, y se puede notar que a concentraciones mayores les corresponden en general valores más grandes de Bsca; esto indica que en Ciudad Universitaria una parte importante del esparcimiento está asociada al CO_r. Una correlación más alta probablemente se alcanzaría si además se consideraran las concentraciones de otras sustancias que se caracterizan por su alto esparcimiento, como los nitratos, el amonio y los sulfatos, que también se encuentran en las partículas de la Ciudad de México (Salcedo et al., 2006).

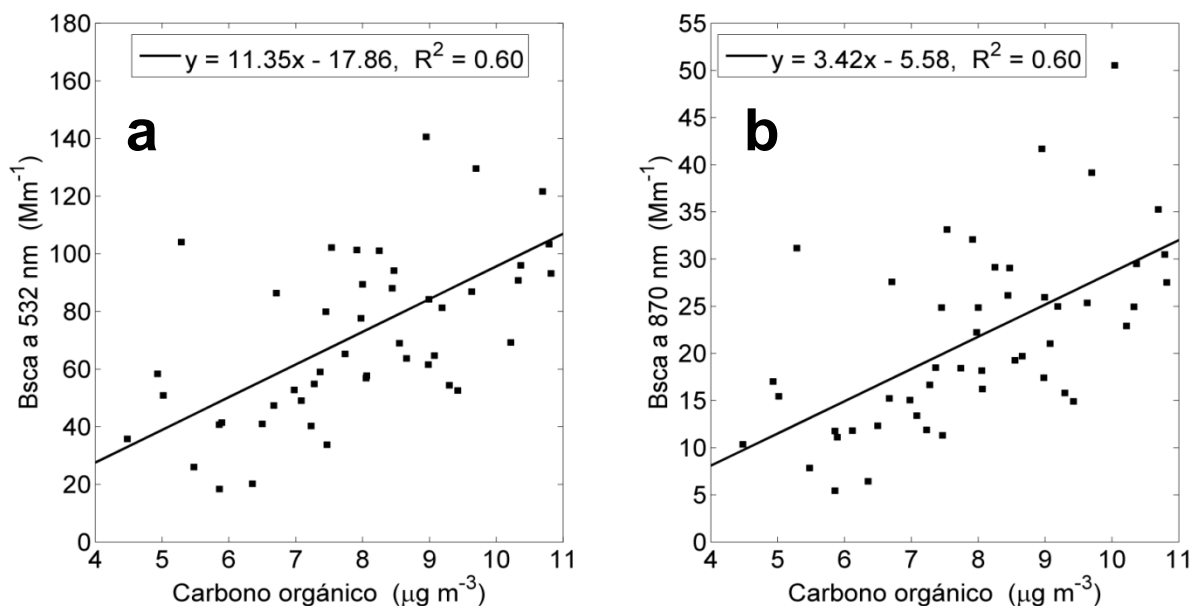


Figura 23. Diagramas de dispersión de los promedios de 23.5 horas del coeficiente de esparcimiento a a) 532 nm y b) 870 nm, y la concentración de carbono orgánico.

Al ser el CE el compuesto absorbente más importante en la atmósfera, se esperaría una alta correlación entre su concentración y el coeficiente de absorción promedio; de hecho, la ecuación 4, que indica que estas cantidades son proporcionales, siendo la MAE el factor de proporcionalidad, ha sido ratificada

para partículas en experimentos de laboratorio (Hansen, 2005) y en condiciones atmosféricas (Bond y Bergstrom, 2005; Doran et al., 2007). Sin embargo, en ACU15 no se dieron estas altas correlaciones al considerar todos los datos con los que se contaba, como se muestra en la figura 24, donde se ve que R^2 apenas llega a 0.28 y 0.23. En la siguiente sección se muestra que se consiguen mejores correlaciones al reagrupar los datos en diferentes grupos de acuerdo a los valores de R_{BC} .

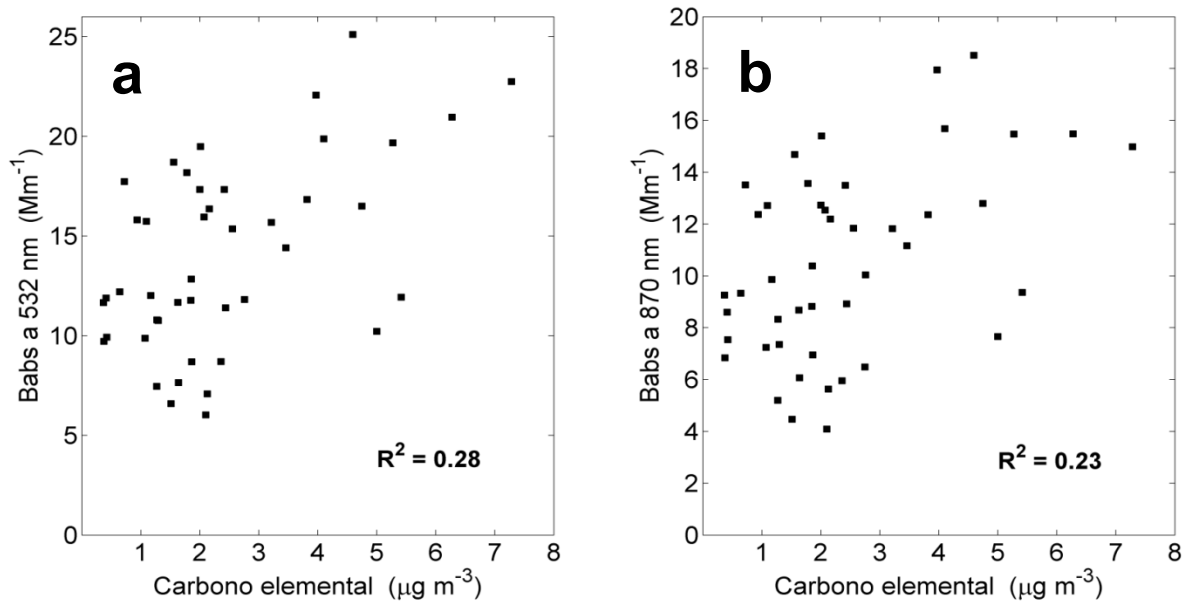


Figura 24. Diagramas de dispersión de los promedios de 23.5 horas del coeficiente de absorción a a) 532 nm y b) 870 nm, y la concentración de carbono elemental.

Aunado a esto, otro resultado interesante es que la correlación fue mayor entre Babs y [CO_r] (R^2 iguales a 0.66 y 0.67), lo cual sugiere que esta sustancia juega un rol importante en los fenómenos de absorción en Ciudad Universitaria, y que el CO_r no debe ignorarse en la estimación de la absorción y sus efectos en los modelos de balance radiativo. En la figura 25 se observan las series de tiempo de los Babs y el CO_r, y las similitudes en sus tendencias; mientras que en la figura 26 están los diagramas de dispersión de estas variables, así como su ajuste lineal y R^2 . Cabe mencionar que esta correlación también es superior a la del CO_r con Bsc_a a pesar de que la importancia de esta sustancia usualmente sólo se asocia a su esparcimiento. La presencia de BrC, que ha sido detectado previamente en la Ciudad de México (Barnard et al., 2008), podría ayudar a explicar dicha correlación. Otro fenómeno que puede ser parcialmente responsable de este comportamiento de [CO_r] y Babs, es la existencia de recubrimientos de CO_r sobre núcleos de CN (reportada por Adachi y Buseck en 2008 para esta ciudad), pues el mezclado interno genera aumentos en la absorción ocasionados por el efecto de lente de las capas externas de CO_r. Como el BrC prácticamente no absorbe radiación a 870 nm, el hecho de que R^2 entre Babs y CO_r sea alto a ambas

longitudes de onda sugiere que, durante el periodo de mediciones de nuestra campaña, el efecto de lente fue más relevante que la absorción por los compuestos orgánicos.

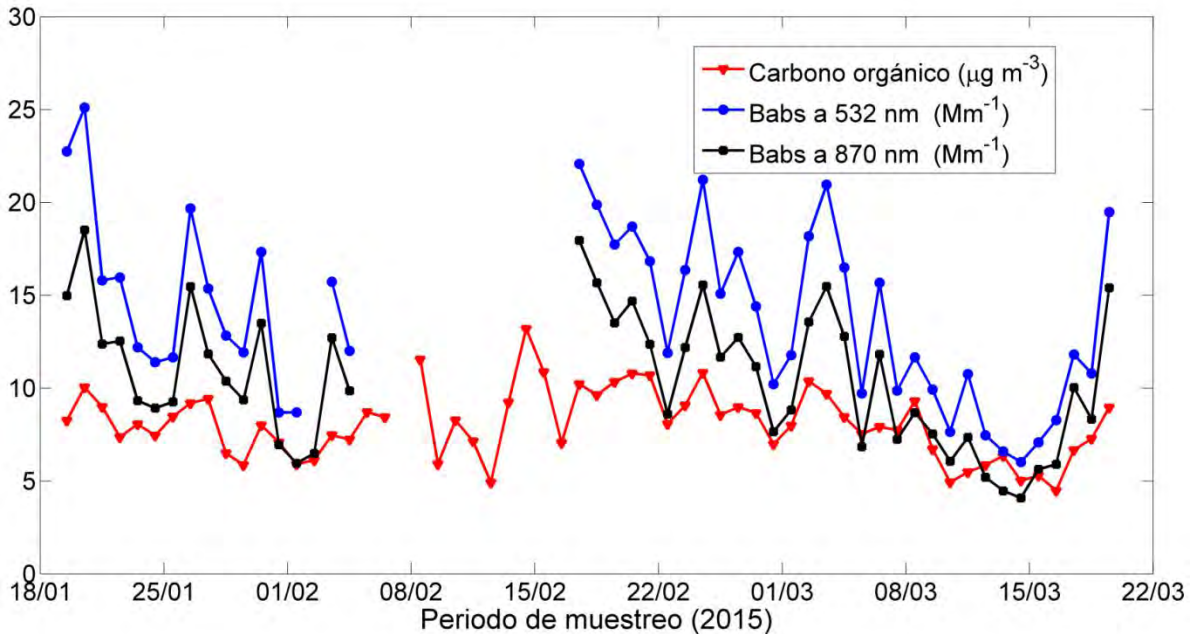


Figura 25. Series de tiempo de la concentración de carbono orgánico (CO_r) y los coeficientes de absorción (Babs) a 532 nm y 870 nm (promedios de 23.5 horas). El comportamiento de estas variables es similar durante gran parte del periodo de muestreo.

4.10 Cálculo de la MAE del CE como función de R_{BC}

Al encontrar valores bajos de R² entre los Babs y la concentración del CE, y no poder estimar una MAE confiable con esos datos (pues no hay una proporcionalidad entre estas variables de acuerdo con lo visto en la figura 24), se prosiguió a buscar una mejor relación entre la absorción y el carbono elemental al considerar los valores de R_{BC} calculados durante la campaña. Lo anterior se hizo porque se sospechó que la falta de linealidad se debía a que en diferentes días se tuvieron distintos grados de mezclado interno, es decir, proporciones mayores o menores de partículas de CE recubiertas por diferentes cantidades de CO_r, lo cual causaría distintos incrementos de absorción (IA) debido al efecto de lente y modificaría también la MAE de las partículas de la zona de Ciudad Universitaria. En primera instancia, como sugieren Cheng et al. (2011), la MAE del CE puede estimarse al ser despejada de la ecuación 4; a la cantidad así encontrada la denotamos por MAE*:

$$MAE^*(\lambda) = \frac{Babs(\lambda)}{[CE]} \quad (13)$$

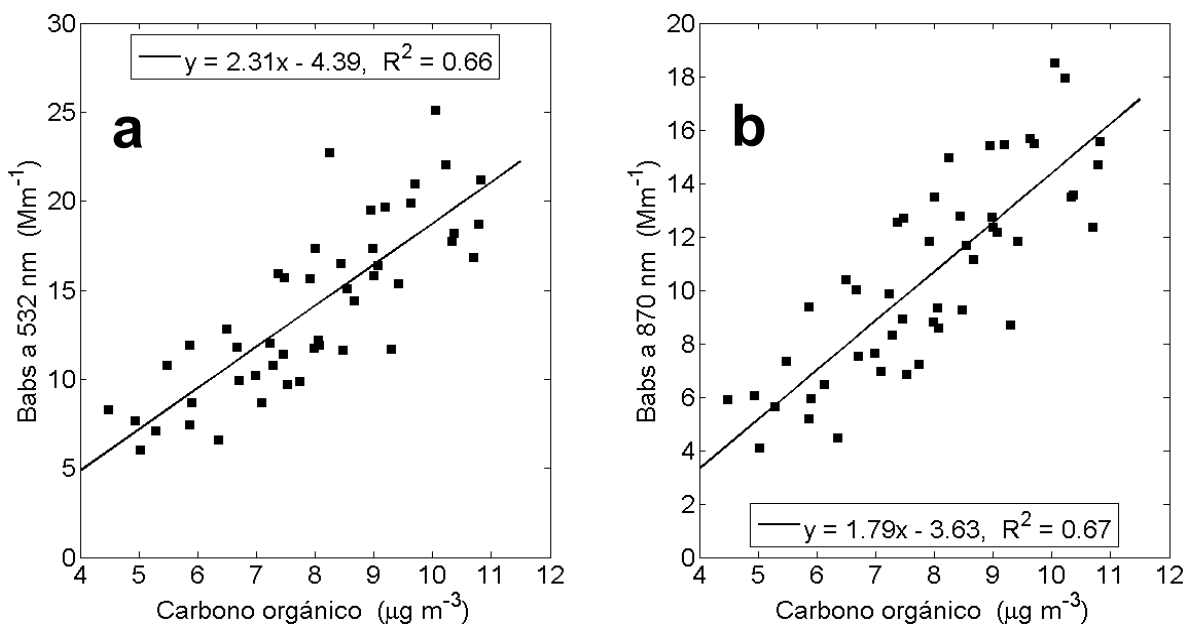


Figura 26. Diagramas de dispersión de los promedios de 23.5 horas del coeficiente de absorción a a) 532 nm y b) 870 nm, y la concentración de carbono orgánico.

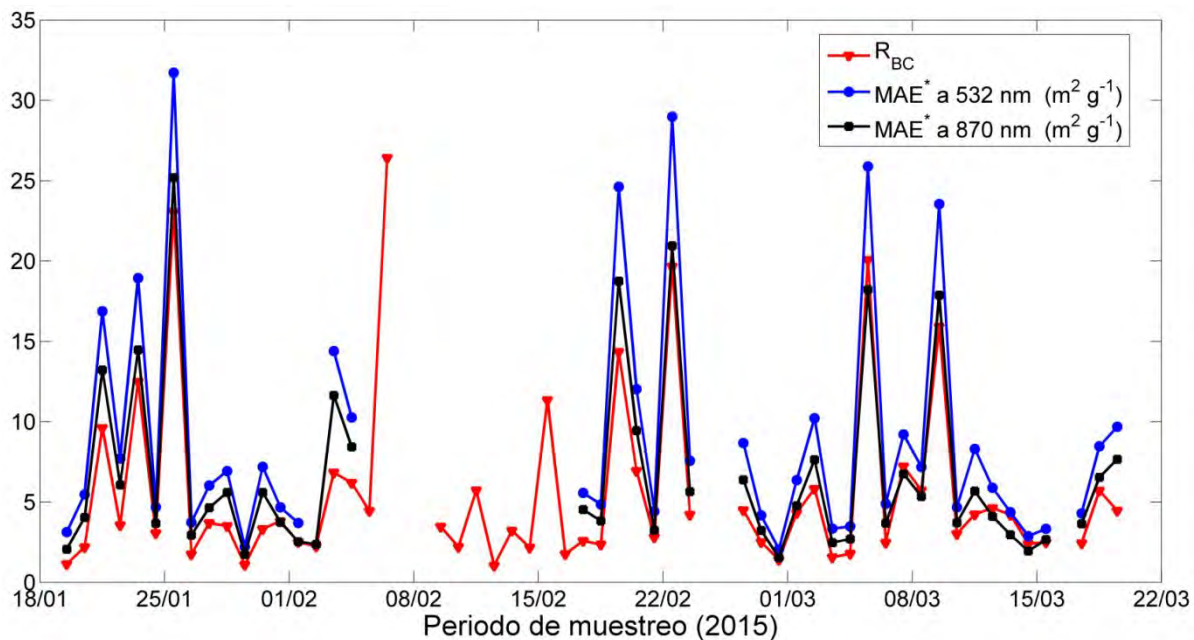


Figura 27. Series de tiempo de los R_{BC} diarios y las MAE* estimadas mediante la ecuación 13. Las tendencias de las tres variables son las mismas durante ACU15.

Con los promedios de 23.5 horas de los coeficientes de absorción, las concentraciones de CE y de CO_r, se realizaron las series de tiempo de las MAE* y R_{BC} de la figura 27; y en la figura 28 se aprecian sus regresiones lineales y sus altas correlaciones (R^2 iguales a 0.96 y 0.95). Nótese que, en esencia, estas gráficas proporcionan la misma información cualitativa que las series de tiempo de la figura 25 y los diagramas de dispersión de la figura 26, pues si se dividen Babs y [CO_r] entre [CE] se obtienen MAE* y R_{BC}, respectivamente. Sin embargo, el uso de estas últimas variables es necesario para cumplir el objetivo de esta sección, que es detectar posibles cambios de la eficiencia de absorción de masa.

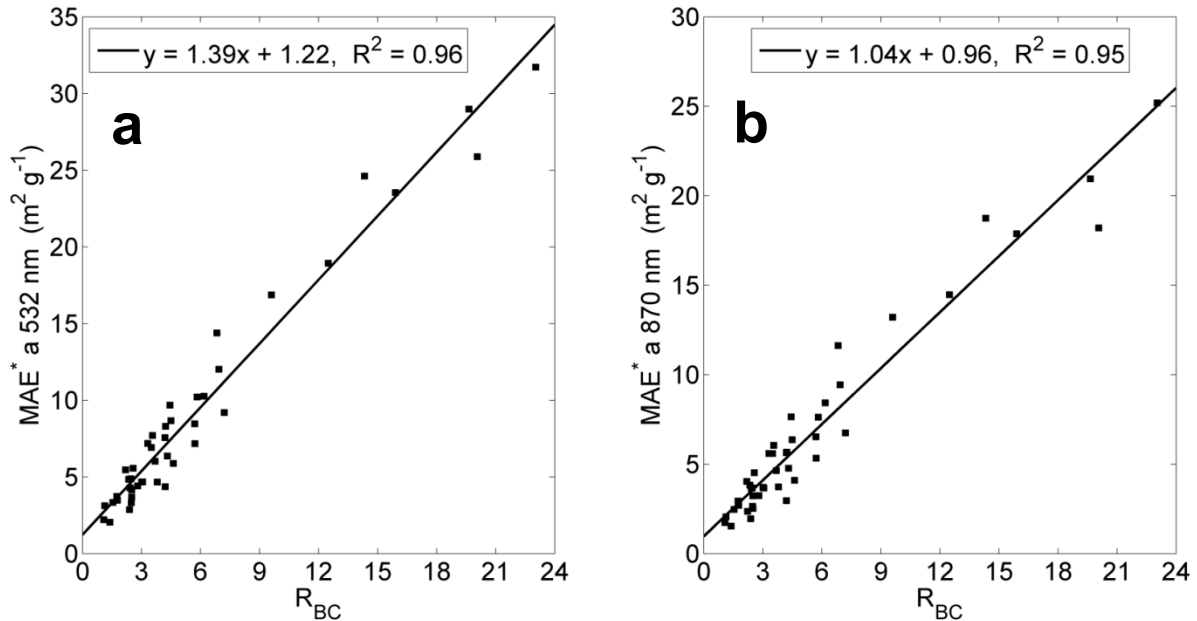


Figura 28. Diagramas de dispersión de las MAE* a a) 532 nm y b) 870 nm, y los valores de R_{BC}.

No obstante, los valores numéricos de la MAE* así estimados no son del todo correctos, ya que no se obtuvieron al corroborar una proporcionalidad entre los Babs y [CE]. Una muestra de que los valores de MAE* funcionan sólo como una primera aproximación es el extenso rango en el que varían durante ACU15: en las figuras 27 y 28 se ve que las MAE* van de ~ 2 a ~ 32 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (532 nm) y de ~ 2 a ~ 25 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (870 nm). A pesar de que en la literatura se reportan eficiencias de absorción de masa (a una longitud de onda dada) que se encuentran en rangos numéricos amplios parecidos a los mencionados, las MAE que más difieren son las que caracterizan a lugares con condiciones atmosféricas muy distintas, es decir, no es usual que para un mismo sitio en la misma época del año se tengan variaciones tan grandes de la MAE. Además, cantidades tan altas (~ 25 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ o mayores para $\lambda \sim 530$ nm) son poco comunes en la literatura, incluso para partículas altamente recubiertas en condiciones de laboratorio y en simulaciones. En la revisión bibliográfica realizada para este trabajo, valores cercanos a los

máximos mostrados en las figuras 27 y 28 se encontraron en un número reducido de casos, varios de los cuales correspondían a cuando la absorción se medía con técnicas de atenuación óptica (Knox et al., 2009; Cheng et al., 2011; Hansen et al., 2005), y es posible que en esos estudios no se haya considerado una posible sobreestimación generada por los filtros en los que se depositan las partículas.

El otro método que se usó para calcular la eficiencia de absorción de masa con nuestras mediciones consistió en realizar regresiones lineales con [CE] y Babs, como sugieren Hansen (2005) y los trabajos que cita. Para ello, primero se dividieron estos datos en grupos de acuerdo a los valores de R_{BC} que les correspondían, luego se realizaron los ajustes lineales a cada conjunto de datos, y finalmente se igualaron las MAE a las pendientes de las rectas obtenidas.

Es importante mencionar que en nuestro caso este método tiene una limitación considerable: las mediciones de las concentraciones de CE constituyen promedios de 23.5 horas. Ello significa que la información de todo un día es “condensada” en un solo valor, por lo que no es posible analizar su comportamiento diario ni el de la MAE; esto es, no se pueden asociar posibles incrementos del Babs a eventos específicos en los que hubo R_{BC} mayores porque no se cuenta con datos con la resolución temporal suficiente. Aun así, las altas correlaciones ya mencionadas de los promedios diarios de Babs y CO_r sugieren la posibilidad de una relación entre R_{BC} y los fenómenos de absorción.

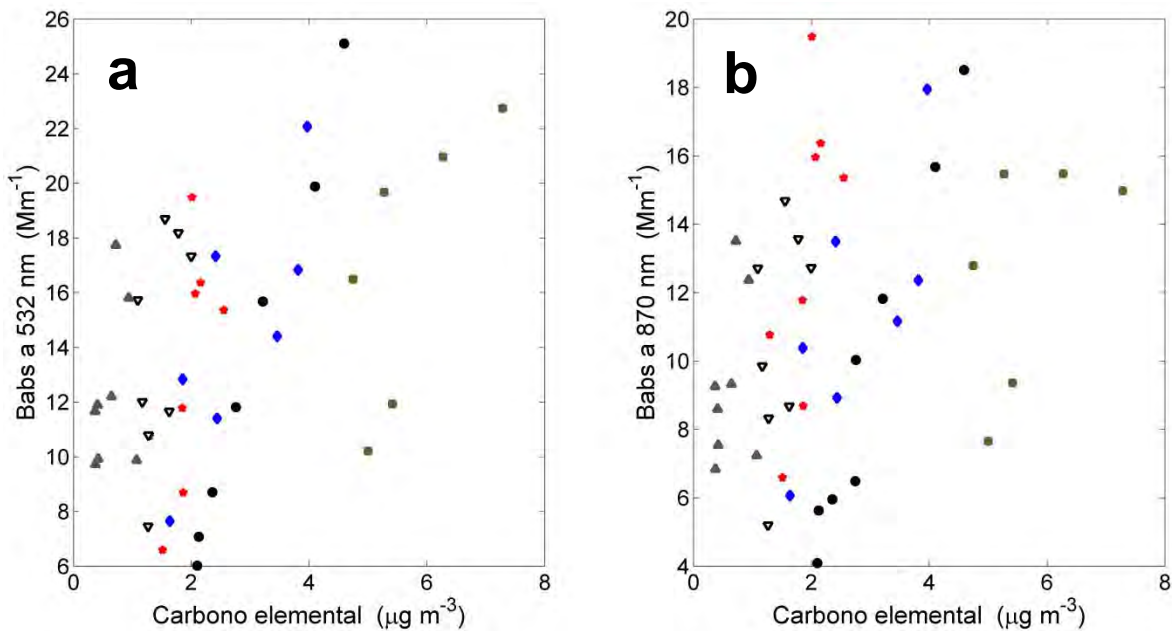


Figura 29. Promedios de 23.5 horas del coeficiente de absorción a) 532 nm y b) 870 nm, y la concentración de carbono elemental. Se usaron diferentes colores y marcadores para distinguir a los seis grupos originales en los que se dividieron los datos.

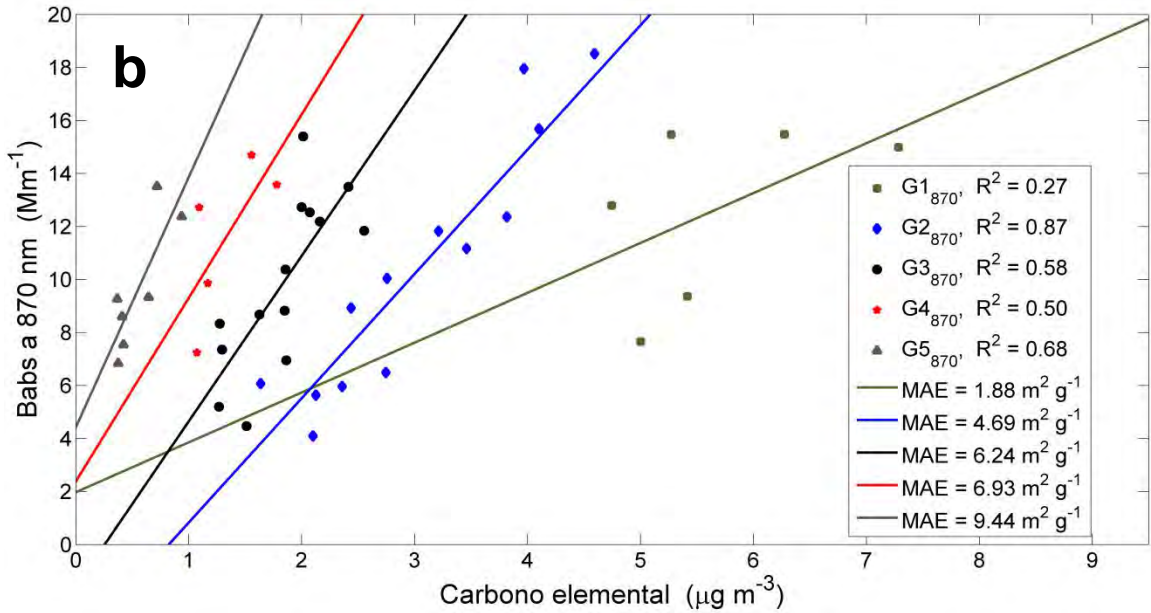
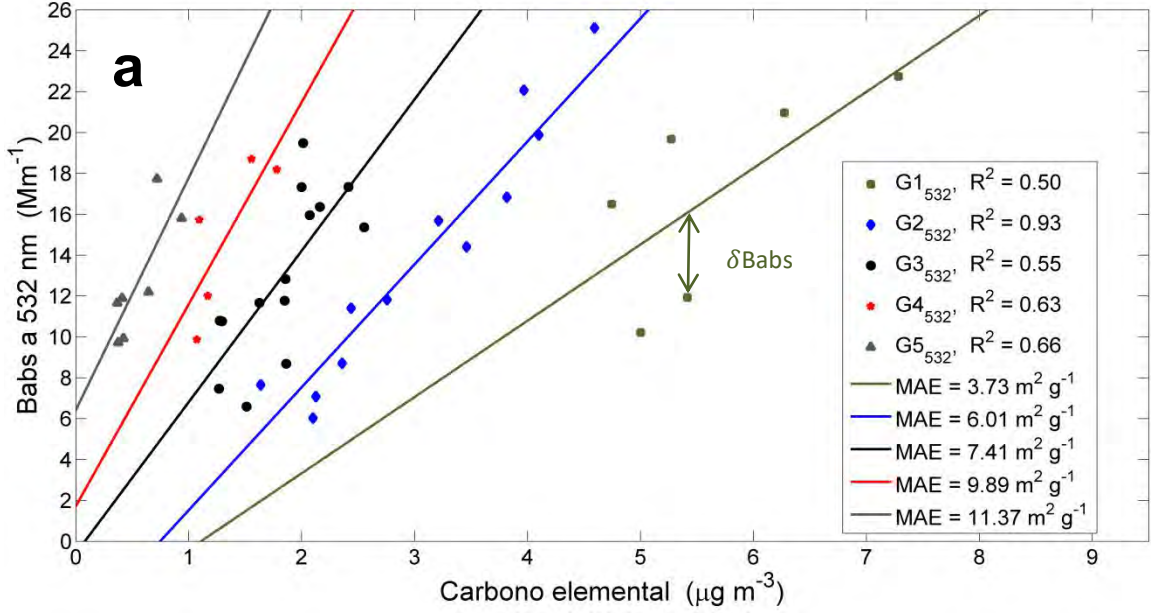


Figura 30. Se muestran los mismos datos de las figuras 24 y 29 (promedios a 23.5 horas) pero divididos en los cinco grupos finales (para cada longitud de onda), así como las regresiones lineales realizadas para cada grupo. En a) aparecen los coeficientes de absorción a 532 nm y en b) a 870 nm. Las MAE se igualaron a las pendientes de cada una de las rectas, y sus incertidumbres se calcularon a partir de las incertidumbres de las mediciones de carbono elemental y las desviaciones estándar de los $\delta Babs$, que son las distancias de los puntos a las rectas, como se aprecia en a).

Aunque la campaña duró 60 días, hubo ocasiones en las que no se tenían datos válidos del Babs, como cuando los EF no funcionaron apropiadamente del 5 al 16 de febrero, o días en los que no se contaba con concentraciones de CE o COR debido a problemas con los filtros (esto ocurrió 5 veces en ACU15); por ello, el número de datos válidos a nuestra disposición para calcular las MAE era de 44 y 45 para 532 y 870 nm, respectivamente. En un primer intento para la formación de los grupos, de manera arbitraria se decidió elegir los límites de los intervalos de R_{BC} que crearan seis conjuntos (para cada longitud de onda) con similar cantidad de elementos; el resultado se encuentra en la figura 29, donde se observa que los datos de algunos de los grupos así formados podrían seguir comportamientos lineales. A partir de esta agrupación inicial, se modificó la cantidad de datos en los conjuntos buscando que el R^2 de cada uno de ellos se maximizara. Así, el número de grupos se redujo a cinco; estos se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Rangos de R_{BC} utilizados para dividir los datos de Babs y [CE] (promedios de 23.5 horas) en grupos

Intervalo de R_{BC} correspondiente a cada grupo	$\lambda = 532 \text{ nm}$		$\lambda = 870 \text{ nm}$	
	Notación del grupo	Número de elementos	Notación del grupo	Número de elementos
$1 < R_{BC} < 2.2$	$G1_{532}$	6	$G1_{870}$	6
$2.2 < R_{BC} < 3.2$	$G2_{532}$	12	$G2_{870}$	13
$3.2 < R_{BC} < 5.8$	$G3_{532}$	14	$G3_{870}$	14
$5.8 < R_{BC} < 7.2$	$G4_{532}$	5	$G4_{870}$	5
$9.6 < R_{BC} < 26.4$	$G5_{532}$	7	$G5_{870}$	7

En la figura 30 se aprecian todos los promedios diarios y los grupos en los que finalmente se dividieron, así como los R^2 de cada conjunto y las MAE obtenidas mediante las pendientes de las rectas ajustadas. Cabe mencionar que la correlación de los datos en cada conjunto mejoró, ya que los R^2 de cada uno de ellos son mayores que los que se calcularon antes del agrupamiento (0.28 y 0.23, como se ve en la figura 24): el R^2 más alto de todos (0.93) es el de $G2_{532}$, mientras que el más bajo (0.27) se obtuvo para $G1_{870}$. Las principales razones de que no se consiguieran correlaciones mayores seguramente son: el número de datos que había en cada grupo, pues algunos de ellos contaban con solo cinco, seis y siete elementos; y que, debido a la cantidad total de datos, los intervalos de R_{BC} usados para dividir los grupos no eran lo suficientemente pequeños para percibir un comportamiento más lineal en cada conjunto. De hecho, los grupos $G2_{532}$ y $G2_{870}$, correspondientes al intervalo más pequeño de R_{BC} ($2.2 < R_{BC} < 3.2$) son los que tienen correlaciones más altas (R^2 de 0.93 y 0.87); sin embargo, en trabajos como

el de Liu et al. (2015), los intervalos de R_{BC} son ~ 4 veces más pequeños, lo que permite un mejor agrupamiento de datos y cálculo de las MAE de las partículas. Para obtener conjuntos con una cantidad de miembros que permitiesen alcanzar correlaciones más altas se habría necesitado prolongar el periodo de muestreo de la campaña muchos más días con el fin de conseguir más mediciones, lo cual no era viable cuando ACU15 se llevó a cabo. En otros trabajos en los que se analizó la relación de la MAE con el recubrimiento de las partículas se lograron obtener más datos porque en esas investigaciones se contaba con instrumentos que determinaban las concentraciones de CE y CO_r con una mejor resolución temporal, de manera que en un día se podía conseguir más de una medición (Doran et al., 2007; Knox et al., 2009; Liu et al., 2015).

En la figura 30 también se observa que la MAE (la pendiente de las rectas ajustadas) va creciendo conforme hay una mayor cantidad de CO_r disponible para recubrir al CE, esto es, cuando R_{BC} aumenta; ello también apunta a la presencia del efecto de lente en las partículas estudiadas, el cual incrementaría la eficiencia de absorción de masa para núcleos con recubrimientos cada vez más gruesos. Además, las MAE a 870 nm son menores que las que se dan a 532 nm, hecho consistente con una eficiencia de absorción mayor a longitudes de onda más pequeñas (recordar que, según Bond y Bergstrom (2005), $MAE \sim \lambda^{-1}$).

Otro aspecto interesante de la figura 30 es que las MAE más altas, correspondientes a los grupos G₅₃₂ y G₅₇₀ (con valores de R_{BC} más grandes), se obtuvieron en días en los que la concentración promedio de CO_r ($8.3 \mu\text{g m}^{-3}$) es prácticamente igual al promedio de [CO_r] de toda la campaña ($8.1 \mu\text{g m}^{-3}$); mientras que en esos días [CE] es alrededor de 4.5 veces más pequeña que el promedio de ACU15. Esto es, los días en los que había una mayor proporción de CO_r se caracterizaron no por grandes cantidades de CO_r en la atmósfera, sino por una menor presencia de partículas de CE. De esta manera, en la figura 30a y 30b se observa que en días en los que la concentración de CE es más baja (grupos G₅₃₂ y G₅₇₀), se tienen Babs de magnitudes parecidas a las de los días con máxima [CE] (grupos G₁₅₃₂ y G₁₈₇₀). Ello puede deberse a que las concentraciones pequeñas de CE se compensaron con MAE más grandes cuando estas partículas se encontraban mezcladas con CO_r. Para estos días con las menores concentraciones de CE, en los que se tuvo hasta ~ 26 veces más carbono orgánico que elemental, también es posible que el BrC haya contribuido en un porcentaje considerable con la absorción de radiación a 532 nm.

Las gráficas de la figura 31 muestran las MAE halladas para cada grupo de datos. Las barras horizontales comprenden los intervalos de R_{BC} que se utilizaron para formar los distintos conjuntos (tabla 4), mientras que las barras verticales indican la incertidumbre de la MAE debida a las regresiones lineales realizadas. Para su realización se consideró una incertidumbre relativa del 15% en la determinación de las concentraciones de CE, así como la desviación estándar de los residuales de

los Babs³; estas cantidades se combinaron en una incertidumbre equivalente que permitió encontrar las pendientes de las rectas con sus respectivas incertidumbres (ecuaciones 7C a 11C del Apéndice C). Los valores obtenidos se muestran en la tabla 5.

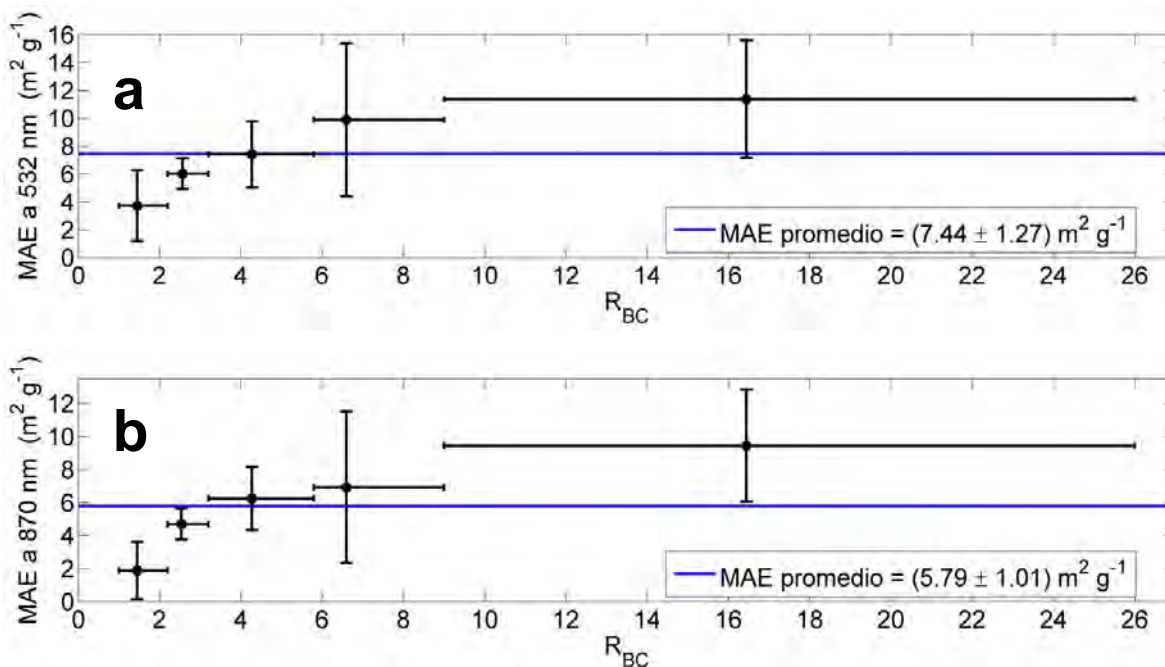


Figura 31. Gráficas de las MAE a a) 532 nm y b) 870 nm como función de R_{BC} . Las barras verticales corresponden a la incertidumbre asociada al cálculo de las pendientes en las regresiones lineales, y las barras horizontales abarcan los intervalos de R_{BC} de la tabla 4 usados para agrupar los datos ($G1_{532}, \dots, G5_{532}$ y $G1_{870}, \dots, G5_{870}$). Las líneas azules son los promedios pesados de los cinco puntos mostrados en cada gráfica (ecuación 14).

Nótese que las MAE más grandes que aparecen en la figura 31a y 31b corresponden al rango más extenso de valores de R_{BC} (entre 9.6 y 26.4), y aun así los datos de Babs y [CE] de esos conjuntos se ajustan aceptablemente a rectas ($R^2 \sim 0.7$, que son mayores a los de los demás grupos, excepto $G2_{532}$ y $G2_{870}$). Si las partículas analizadas estaban internamente mezcladas, lo anterior sugiere que el tamaño límite de los recubrimientos a partir del cual la MAE ya no sigue aumentando, está asociado con valores de R_{BC} dentro de este intervalo.

³ El i -ésimo residual del Babs ($\delta Babs$) en un grupo dado es igual a la distancia entre el i -ésimo coeficiente de absorción y el Babs predicho por el ajuste lineal, como se observa en la figura 30a; la desviación estándar de esta variable es una medida de la cercanía de los Babs de un grupo con el valor indicado por la recta obtenida.

Tabla 5. MAE y sus respectivas incertidumbres para los grupos en los que se dividieron los datos de la campaña ACU15

$\lambda = 532 \text{ nm}$					
	$G1_{532}$	$G2_{532}$	$G3_{532}$	$G4_{532}$	$G5_{532}$
MAE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	3.73	6.01	7.41	9.89	11.37
δMAE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	2.55	1.10	2.38	5.49	4.22
$\lambda = 870 \text{ nm}$					
	$G1_{870}$	$G2_{870}$	$G3_{870}$	$G4_{870}$	$G5_{870}$
MAE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1.88	4.69	6.24	6.93	9.44
δMAE ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1.74	0.94	1.92	4.59	3.40

Vale la pena mencionar que las MAE de las figuras 30 y 31 halladas para diferentes R_{BC} varían en rangos más pequeños que las MAE* observadas en las figuras 27 y 28, además de que no alcanzan las MAE* máximas mencionadas anteriormente ($\sim 32 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ y $\sim 25 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ para 532 nm y 870 nm, respectivamente). Así, las variaciones de estos valores, comparadas con las de las MAE* calculadas con la ecuación 13, son más consistentes con trabajos previos que estudiaron los cambios de la eficiencia de absorción de masa con los recubrimientos (Bond y Bergstrom, 2005; Chung et al., 2012; Knox et al., 2009; Liu et al., 2015).

En la figura 31 también aparecen las MAE promedio a ambas longitudes de onda obtenidas mediante las MAE de los cinco grupos de datos; sin embargo, como los grupos no tienen la misma cantidad de miembros, los promedios se calcularon dando más peso a las MAE asociadas a conjuntos con más elementos (promedio pesado), es decir, a grupos correspondientes a intervalos en los que era más probable encontrar los valores de R_{BC} observados durante ACU15. Así, el promedio reportado es

$$MAE_{pr}(\lambda) = \sum_i p_i * MAE_i(\lambda) \quad (14)$$

donde la suma se realiza sobre los cinco grupos; y p_i es la probabilidad, dada por la frecuencia relativa, de que a un día de la campaña (periodo de 23.5 horas en el cual están promediadas las propiedades ópticas y las concentraciones) le corresponda un R_{BC} del i -ésimo grupo. Con la ecuación 14 se obtuvieron los siguientes promedios: $MAE_{pr}(532 \text{ nm}) = 7.44 \pm 1.27 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ y $MAE_{pr}(870 \text{ nm}) = 5.79 \pm 1.01 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Cabe resaltar que estas incertidumbres, calculadas a partir de la propagación de las incertidumbres de las MAE de todos los conjuntos, no pretenden abarcar todas las eficiencias de absorción encontradas durante la campaña (de hecho estos intervalos incluyen únicamente a las MAE de los grupos $G3_{532}$ y $G3_{870}$), sino que representan la falta de certeza con la que se calcularon los promedios a partir de la información con la que se contaba.

Bond y Bergstrom (2005) reportaron que a 550 nm, la MAE de partículas frescas de carbono negro o elemental es $7.5 \pm 1.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A través de su relación inversamente proporcional con la longitud de onda se obtienen MAE de 7.8 ± 1.2 y $4.7 \pm 0.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 532 y 870 nm, respectivamente. Los límites inferiores, iguales a 6.6 y $3.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, están por debajo de las MAE aquí calculadas para todos los grupos de datos, excepto $G1_{532}$ y $G1_{870}$. Los límites superiores de las MAE de estos grupos son 6.28 y $3.62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (de acuerdo con los datos de la tabla 5), que son valores que se acercan al intervalo aceptado para las partículas de CN fresco (difieren en 5 y 7% de los límites inferiores de las MAE de Bond y Bergstrom). Esto sugiere que la absorción de las partículas asociadas a $G1_{532}$ y $G1_{870}$ pudo estar dominada por CN poco envejecido, y que los demás grupos, con MAE que aumentan junto con R_{BC} , son característicos de CN más envejecido que puede estar recubierto por capas cada vez más gruesas de CO_r.

Previamente, Peralta (2001) estimó también una MAE con mediciones realizadas en las instalaciones del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de Ciudad Universitaria, en la UNAM. Empleó concentraciones de CE calculadas mediante dos técnicas distintas, así como promedios diarios de coeficientes de absorción a 565 nm de cuatro días; con una de las técnicas obtuvo un valor de $6.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y con la otra $24.39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. La diferencia entre estas cantidades puede deberse a que el segundo método de cuantificación del CE subestimaba su masa (las masas encontradas con la primera técnica parecen más consistentes con las que se hallaron en ese mismo estudio para otras zonas de la Ciudad de México). Considerando una relación inversa con la longitud de onda, las MAE correspondientes a 532 y 870 nm, a partir del valor de $6.35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, son 6.74 y $4.12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ambos valores son cercanos a las MAE promedio ya mencionadas de este trabajo, y el primero incluso está dentro del intervalo aquí encontrado ($MAE_{pr}(532 \text{ nm}) = 7.44 \pm 1.27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Además, de acuerdo con los datos obtenidos por Peralta (2001), durante su período de muestreo se tuvieron R_{BC} no mayores a 1.42, un valor por debajo del promedio de ACU15 (5.7). Ello sugiere que las partículas analizadas por Peralta (2001) pudieron estar menos recubiertas, provocando que la magnitud de la MAE no aumentara tanto como en nuestra campaña. Lo anterior podría explicar porqué las MAE extrapoladas a partir del estudio de Peralta (2001) resultaron menores que los promedios hallados en el presente trabajo.

Otro estudio en el que se calculó una MAE del CN de parcelas de aire provenientes de la Ciudad de México es el realizado por Subramanian et al. (2010), lo cual se logró al analizar partículas mediante instrumentos a bordo de una aeronave que sobrevolaba la ciudad y sus alrededores. Los resultados indican que a 660 nm, las MAE de partículas que habían estado en la atmósfera por uno y dos días (partículas envejecidas) no diferían de forma significativa, y se encontraban, aproximadamente, entre 10.5 y $11.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Asumiendo nuevamente una relación inversamente proporcional con λ , se obtienen MAE entre 13.0 y $14.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, y entre 8.0 y $9.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para 532 y 870 nm respectivamente. Estos valores son consistentes con las MAE halladas en nuestro trabajo para las partículas asociadas a R_{BC} altos (MAE de los grupos $G4$ y $G5$, considerando sus incertidumbres), es decir, aquéllas en las que el efecto de lente podría incrementar

más su eficiencia de absorción de masa. Así, estas MAE del CN posiblemente correspondan a los límites superiores característicos de la Ciudad de México.

Doran et al. (2007) también analizaron la MAE de las partículas de CN en las cercanías de la Ciudad de México al medir su concentración y absorción a 870 nm, longitud de onda también usada en ACU15. Estos autores realizaron parte de sus mediciones en Tecámac, Estado de México, lugar localizado a ~35 km al noreste de la Ciudad de México, que se ve afectado por el transporte de parcelas de aire desde la capital del país (Doran et al., 2007). En sus resultados reportan una MAE de $5.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (mediana de la muestra), además de que el 90% de sus valores eran menores que $7.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Doran, 2007); la primera cantidad es muy cercana a la MAE promedio encontrada en el presente trabajo a esa longitud de onda ($5.79 \pm 1.01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), mientras que su percentil 90 se ubica entre 6.93 y 9.44 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$, nuestros dos valores más altos (aunque tomando en cuenta la incertidumbre también está dentro del rango hallado para las partículas del grupo G3₈₇₀). Lo anterior apunta a que tanto en la zona de Ciudad Universitaria como en Tecámac, a las afueras de la Ciudad de México, gran parte de la absorción puede deberse a partículas de CN originadas en la ciudad que se recubren después de su emisión, mayormente de CO_r y quizá de otras sustancias que esparcen radiación, lo que ocasionaría un aumento similar en las magnitudes de las MAE de ambos sitios.

En la figura 32 se muestran otras MAE, recopiladas en el trabajo de Cheng et al. (2011), que se encontraron para algunas ciudades principalmente de Estados Unidos y Asia. Nótese que la MAE promedio hallada a 870 nm durante ACU15 en la Ciudad de México ($5.79 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o $5.72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a 880 nm asumiendo $MAE \sim \lambda^{-1}$) es cercana a los valores de las localidades del grupo 1 de la tabla, en el que mayormente están sitios urbanos. Sin embargo, nuestra MAE es más alta que varias de las que allí aparecen. Esto podría relacionarse con una mayor magnitud del efecto de lente, asociada a una alta producción de partículas secundarias y a un rápido recubrimiento de las partículas de CE en la Ciudad de México, como indican algunos resultados de trabajos anteriores (Adachi y Buseck, 2008; Johnson et al., 2005; Paredes-Miranda et al., 2009).

Para observar el cambio en la magnitud de la absorción debido al posible mezclado interno de las partículas, se calculó un incremento de absorción (IA^*) que se obtuvo al dividir todas las MAE obtenidas a una longitud de onda (que se muestran en la tabla 5) entre la MAE más pequeña a esa λ , correspondiente a $1 < R_{BC} < 2.2$ (MAE de G1₅₃₂ y G1₈₇₀, respectivamente):

$$IA^*(\lambda) = \frac{MAE(\lambda)}{MAE_{1 < R_{BC} < 2.2}(\lambda)} \quad (15)$$

Sampling site	Sample description	Methods of b_{abs}^a	Reported MAE ^b
Group 1 ^c			
Philadelphia, PA	Severe sulfate haze episodes	Aethalometer (880 nm)	16.6
Riverside, CA	Urban, summer	Aethalometer (880 nm)	4.4
New York	Urban, April to September	Aethalometer (880 nm)	9.2
Chicago, IL	Urban, autumn	Aethalometer (880 nm)	4.0
Phoenix, AZ	Urban, winter	Aethalometer (880 nm)	3.8
Bakersfield, CA	Urban, winter	Aethalometer (880 nm)	3.3
Dallas, TX	Urban, winter	Aethalometer (880 nm)	3.3
Philadelphia, PA	Urban, summer	Aethalometer (880 nm)	3.3
Uniontown, PA	Sub-urban, summer	Aethalometer (530 nm)	5.0
New York	Urban, October to March	Aethalometer (880 nm)	6.4
Evans, Canada	Urban, winter	Aethalometer (880 nm)	2.6
Scotland, UK	Rural, June to December	Aethalometer (880 nm)	6.1
Atlanta, GA	Urban, summer	Aethalometer (880 nm)	5.7
Toronto, Canada	Urban, annual	Aethalometer (880 nm)	5.5
Durham, NC	Urban, summer	Aethalometer (880 nm)	5.4
Egbert, Canada	Rural, summer	Aethalometer (880 nm)	2.4
Riverside, CA	Urban, summer	Aethalometer (880 nm)	5.1
Palmerston, Canada	Urban, summer	Aethalometer (880 nm)	2.1
Group 2			
Beijing, China	Urban, summer	DRI analyzer (632 nm)	9.4
Beijing, China	Urban, winter	DRI analyzer (632 nm)	8.5
Lahore, Pakistan ^d	Urban, winter	Aethalometer (880 nm)	5.8
Lycksele, Sweden ^d	Urban, wood burning season	Aethalometer (880nm)	3.7
Manora Peak, India ^d	High altitude, winter	Sunset analyzer (678nm)	6.9
Mt. Abu, India ^d	High altitude, winter	Sunset analyzer (678nm)	4.6
Hisar, India ^d	Urban, winter	Sunset analyzer (678 nm)	3.6
Allahabad, India ^d	Urban, winter	Sunset analyzer (678 nm)	3.1
Philadelphia, PA ^d	Canadian forest fire event	Aethalometer (880 nm)	1.6

Figura 32. Fragmento de la Tabla 1 del trabajo de Cheng et al. (2011) en la que recopilan sitios de muestreo en diferentes ciudades de Estados Unidos y otras partes del mundo (primera columna), las condiciones en esos sitios (segunda columna), la longitud de onda de la radiación empleada en el estudio (tercera columna), y las MAE del CE allí medidas en $m^2 g^{-1}$ (cuarta columna). En el segundo grupo los autores colocaron a las ciudades asiáticas y las localidades impactadas por partículas provenientes de quema de biomasa, y en el primer grupo a las demás ciudades.

La definición anterior de IA* se basó en lo reportado en los trabajos de Knox et al. (2009) y Liu et al. (2015).

Esta cantidad nos dice cuánto aumentó la eficiencia de absorción de masa de las partículas de CN con respecto al mínimo valor de MAE encontrado. Los valores de esta variable junto con sus incertidumbres se encuentran en la tabla 6, y sus gráficas en la figura 33, donde se ve su aumento para valores más altos de R_{BC} en las dos longitudes de onda utilizadas. En la tabla y figura mencionadas también se

aprecia que para las partículas recolectadas en la campaña, la presencia de una mayor proporción de CO_r (días con los R_{BC} más grandes) se asoció a magnitudes de la eficiencia de absorción de masa hasta 3 y 5 veces más alta que el valor de referencia a 532 y 870 nm, respectivamente (MAE de los grupos $G1_{532}$ y $G1_{870}$). Hay que considerar, sin embargo, que a estos IA^* se asocian incertidumbres altas debido a que resultan del cociente de dos cantidades similares, cada una con su propia incertidumbre. Por lo anterior, es posible que las MAE se incrementen en factores menores a los ya señalados, en particular para 870 nm, cuyo factor de 5 es más grande que la mayoría de valores reportados en la literatura (Chung et al., 2012; Bond y Bergstrom, 2005; Liu et al., 2015), pues en trabajos previos en campo, laboratorio y en simulaciones, los incrementos de absorción varían comúnmente desde cantidades apenas mayores que 1 hasta ~ 3 (aunque según Cheng et al. (2011), valores entre 3 y 6 se obtuvieron en una campaña en campo en Jeju, Corea del Sur).

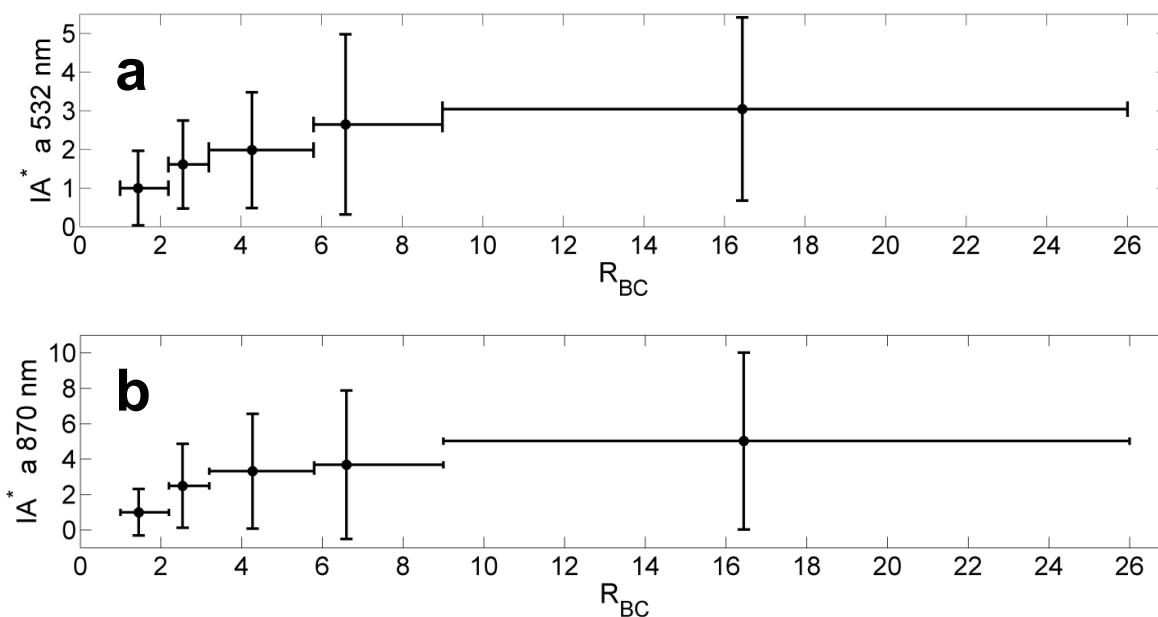


Figura 33. Incrementos de absorción (IA^*) a a) 532 nm y b) 870 nm tomando como referencia la MAE más baja a la longitud de onda correspondiente. Las barras verticales representan la incertidumbre de los IA^* que resulta de la propagación de las incertidumbres de las MAE; las barras horizontales comprenden los intervalos de R_{BC} mostrados en la tabla 4, como en la figura 31.

Tabla 6. Incrementos de absorción (IA^*) y sus respectivas incertidumbres para los grupos en los que se dividieron los datos de la campaña ACU15

$\lambda = 532 \text{ nm}$					
	G1₅₃₂	G2₅₃₂	G3₅₃₂	G4₅₃₂	G5₅₃₂
IA* (adim)	1.00	1.61	1.98	2.65	3.05
δIA^* (adim)	0.97	1.14	1.50	2.33	2.37
$\lambda = 870 \text{ nm}$					
	G1₈₇₀	G2₈₇₀	G3₈₇₀	G4₈₇₀	G5₈₇₀
IA* (adim)	1.00	2.49	3.32	3.68	5.02
δIA^* (adim)	1.31	2.36	3.24	4.20	4.99

5 Conclusiones

Los etalómetros (Et1 y Et2) fueron capaces de detectar las mismas tendencias en los coeficientes de absorción (Babs) que los espectrómetros fotoacústicos (EF), aunque la magnitud medida por los primeros resultó mayor en un factor de 4.33 ± 1.00 , valor consistente con el reportado en otros estudios realizados en condiciones de laboratorio y en campo, y que sugiere que la absorción analizada en este trabajo se debe principalmente a carbono negro (CN) envejecido que se recubre con material que esparce radiación (mezclado interno). Además, se mostró que el método descrito por Weingartner et al. (2003) funciona para corregir esta sobreestimación de los etalómetros en la absorción de las partículas de Ciudad Universitaria. Así, estos instrumentos pueden ser usados para monitorear continuamente de la absorción de las partículas en ambientes como el de la Ciudad de México.

Por otro lado, el micro-etalómetro (MicroEt), modelo más reciente y compacto que los otros etalómetros usados, sólo se correlacionó bien con los EF cuando el Babs era bajo o prácticamente constante en el tiempo, lo cual restringe considerablemente las condiciones bajo las que se puede confiar en las mediciones del MicroEt. Por lo tanto, este equipo no parece apropiado para monitorear zonas urbanas como la Ciudad de México en las que se tienen coeficientes de absorción altos y variables en el tiempo. Sin embargo, este instrumento podría ser mejor aprovechado en áreas remotas donde la absorción y concentración de partículas absorbentes son menores y relativamente constantes.

En el comportamiento diario promedio del coeficiente de absorción se observó que éste alcanza su valor máximo en las mañanas (07:00 a.m.), lo que coincide con un alto flujo vehicular generado por el inicio de las actividades laborales; mientras que el coeficiente de esparcimiento (Bsc) aumentaba y disminuía en concordancia con la actividad fotoquímica que produce partículas secundarias. El coeficiente de Angstrom de absorción (CAA) aumentaba cerca del mediodía y permanecía alto a lo largo de la tarde, lo que es un indicio de que las partículas absorbentes de CN se recubrían por otras sustancias conforme avanzaba el día.

El coeficiente de esparcimiento y la concentración de carbono orgánico (CO_r) estuvieron correlacionados durante el periodo de mediciones ($R^2 = 0.60$), mostrando que esta sustancia es una de las más importantes en lo que a esparcimiento de la radiación se refiere en el área de Ciudad Universitaria. Además de correlacionarse con el esparcimiento, resultó que el CO_r también se correlacionó con el Babs ($R^2 \sim 0.67$), incluso a 870 nm, longitud de onda en la que la absorción por parte de los compuestos orgánicos es nula, lo cual sugiere que esta correlación pudo estar asociada al efecto de lente (recubrimientos de CO_r sobre núcleos de CN).

La información de la campaña ACU15 permitió el cálculo de diferentes eficiencias de absorción de masa (MAE) de las partículas con carbono elemental (CE) o carbono negro en Ciudad Universitaria, cuyos valores variaron con el cociente de

las concentraciones de CO_r y CE (R_{BC}), el cual es un parámetro que indica la cantidad de carbono orgánico disponible en la atmósfera para recubrir al carbono elemental. Se observó que para las longitudes de onda de 532 y 870 nm, mayores R_{BC} coincidían con MAE más altas, posiblemente por la existencia de mezclado interno que propició el efecto de lente. Para 532 y 870 nm, los valores obtenidos estaban entre 3.73 ± 2.55 y 11.37 ± 4.22 m² g⁻¹, y entre 1.88 ± 1.74 y 9.44 ± 3.40 m² g⁻¹, respectivamente. Estas eficiencias de absorción de masa son consistentes con las halladas previamente en otras áreas de la Ciudad de México y sus alrededores, y sus promedios (7.44 ± 1.27 y 5.79 ± 1.01 m² g⁻¹ a 532 y 870 nm) están dentro del intervalo observado en otras ciudades con grandes concentraciones de partículas.

Los incrementos de absorción (IA^*) tuvieron altas incertidumbres, y se encontraron valores máximos de 3.05 ± 2.37 (532 nm) y 5.02 ± 4.99 (870 nm); dichas cantidades están dentro del rango predicho por la teoría y los obtenidos en otros estudios de campo.

Este trabajo contribuye al conocimiento que se tiene acerca de la eficiencia de absorción de masa del carbono negro en la Ciudad de México, y los resultados pueden ser de utilidad en la estimación del forzamiento radiativo de los aerosoles que se da en la región, así como en las estimaciones de las concentraciones de CN en la atmósfera a partir de mediciones de sus propiedades ópticas.

6 Recomendaciones

A pesar de que en este trabajo se calcularon diferentes eficiencias de absorción de masa (MAE) del carbono negro (CN) o elemental (CE) para distintas razones de carbono orgánico y elemental (R_{BC}), la resolución temporal con la que se obtuvieron estas variables fue de 23.5 horas. Ello limitó sus análisis, pues no fue posible estudiar sus comportamientos diarios. Para una mejor comprensión de la MAE del CN y su relación con R_{BC} , sería apropiado contar con más observaciones de estas variables a lo largo del día, lo cual puede lograrse mediante el uso de otro tipo de instrumentos con resoluciones temporales más altas (Knox et al., 2009; Liu et al., 2015).

Adicionalmente, se recomienda que en cálculos posteriores de la MAE y el análisis de sus variaciones se busquen posibles relaciones con las abundancias de compuestos inorgánicos como sulfatos y amonio, que también han sido detectados en las partículas de la Ciudad de México (Johnson et al., 2005; Salcedo et al., 2006) y podrían contribuir al incremento de la eficiencia de absorción ocasionada por el mezclado interno.

Otra característica de la MAE del CN que vale la pena estudiar próximamente es su comportamiento estacional, pues su valor puede variar con los cambios en las emisiones y las propiedades de la atmósfera que se dan en diferentes momentos del año.

Apéndice A. Principio de funcionamiento de los instrumentos

El objetivo de esta sección es mencionar los principios de funcionamiento de los instrumentos utilizados para las mediciones en ACU15: etalómetros, espectrómetros fotoacústicos, MiniVol y analizador de carbono.

A1 Etalómetro

Éste es un instrumento que cuenta con una bomba de vacío interna con la que succiona aire; una vez dentro del aparato, la muestra pasa por una cinta de fibra de cuarzo que funciona como un filtro en el que se depositan las partículas (Hansen, 2005). El etalómetro cuenta con fuentes que emiten radiación de longitudes de onda específicas hacia la cinta (la cantidad de fuentes depende del modelo), y tiene detectores que miden la intensidad de la radiación cuando ésta pasa a través de las partículas en la cinta y a través de una región limpia (sin partículas) de la misma (Weingartner et al., 2003). Con esta información se calcula la atenuación óptica (ATN), es decir, la fracción de radiación que no atraviesa la cinta debido a las partículas allí depositadas (Collaud Coen et al., 2010):

$$ATN(\lambda) = 100\% * \ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] \quad (1A)$$

El factor de 100 se introduce para que ATN se exprese como un porcentaje. I_0 es la intensidad de la radiación que pasa por la región limpia de la cinta e I es la intensidad de otro haz, que se mide luego de que la radiación interactúa con las partículas depositadas (Hansen, 2005). Como ambas cantidades dependen de la longitud de onda (λ), ATN también lo hace.

El algoritmo interno del instrumento luego considera que el cambio en la atenuación es proporcional al coeficiente de absorción (Babs), asumido como constante durante el intervalo de tiempo ($\Delta t = t_f - t_i$) en el que las partículas se depositaron en la cinta:

$$ATN(t_f) - ATN(t_i) = \Delta(ATN) = \frac{Babs * F * \Delta t}{A} \quad (2A)$$

donde F es el flujo, es decir, el volumen de aire por unidad de tiempo al que el aire entra, y A es el área de la cinta en la que las partículas son depositadas (Weingartner et al., 2003). El valor de F es determinado por el usuario y además es controlado continuamente por un dispositivo interno, mientras que A es un parámetro determinado por el proceso de fabricación (Hansen, 2005). El valor de Babs que se reporta se obtiene de su despeje de la ecuación 2A.

Un aspecto importante de las fibras de cuarzo que forman la cinta, es que cumplen con la función de contrarrestar el esparcimiento de las partículas depositadas, lo

que permite asociar los cambios en ATN únicamente a la absorción del aerosol (Hansen, 2005).

Valores cada vez más altos de ATN indican que la cinta se está saturando de partículas. Para un funcionamiento adecuado, el equipo está programado para que, cuando $ATN(\lambda) \sim 100\%$, la cinta avance automáticamente con el fin de que las nuevas partículas entrantes se depositen en una parte limpia de la cinta (Hansen, 2005).

A2 Espectrómetro fotoacústico (EF)

Este instrumento, a diferencia del etalómetro, es capaz de medir tanto el coeficiente de absorción como el de esparcimiento (Zhu et al., 2015; Paredes-Miranda et al., 2009), lo cual lo convierte en una herramienta útil en el estudio de las propiedades ópticas de las partículas atmosféricas. Para realizar las mediciones, una bomba de vacío interna introduce al equipo la muestra que luego se divide en dos flujos que pasan a dos cámaras distintas en las que se miden la absorción y el esparcimiento de la radiación emitida por un láser (Zhu et al., 2015).

A2.1 Medición del coeficiente de absorción

La cámara empleada en el análisis de la absorción funciona como un resonador acústico, y el láser se modula para que su frecuencia sea tal que la radiación emitida esté en resonancia con la cámara (Gyawali et al., 2015). Las partículas absorben parte de la energía de la radiación, que se transforma en energía interna que después es reemitida en forma de calor; ello produce un gradiente de temperatura en el aire que rodea a las partículas, lo que genera también una diferencia de presión; como esto sucede continuamente con cada partícula, el efecto neto es el desarrollo de una onda acústica (onda de presión) (Andreae et al., 2008). El EF cuenta con un micrófono capaz de detectar la amplitud de dicha onda (P_m) y utiliza esta información para calcular el coeficiente de absorción (Schmid et al., 2006):

$$Babs = P_m \frac{\pi^2 A_{res} f_0}{|P_L| Q (\gamma - 1)} \quad (3A)$$

donde A_{res} es el área de la sección transversal, f_0 la frecuencia de resonancia, $|P_L|$ la magnitud de la potencia promedio del láser, Q el factor de calidad del resonador, y γ el cociente de los calores específicos isobárico e isocórico del aire.

Note que, a excepción de P_m y γ (que es igual a 1.4 para el aire), los parámetros empleados en el cálculo de Babs dependen de las características del resonador del EF, por lo que, conociendo estos valores, sólo se necesita saber cuál es la magnitud de la onda de presión para hallar el Babs (Schmid et al., 2006).

Esta forma de obtener el coeficiente de absorción no presenta los inconvenientes del método de atenuación óptica porque no necesita que las partículas permanezcan depositadas en un sustrato durante las mediciones (Lewis et al., 2008). Ello es responsable, al menos parcialmente, de que la exactitud del coeficiente de absorción medido con el EF sea del 10%, que es la mitad de la del etalómetro (Schmid et al., 2006). Además, se ha observado que los Babs del EF muestran altas correlaciones con los hallados con otras técnicas (Schmid et al., 2006; Paredes-Miranda et al., 2009).

A2.2 Medición del coeficiente de esparcimiento

Las partículas entran a la cámara correspondiente y son impactadas por la radiación del láser, lo que ocasiona que parte de esa radiación sea esparcida. Perpendicular a la dirección de la radiación del láser y apuntando al centro de la cámara, se encuentra un fotodiodo que detecta la luz esparcida, cuya magnitud es proporcional al producto de la radiación incidente y $\cos\varphi$ (φ es el ángulo que forman la normal a la superficie del detector y el haz incidente) (Abu-Rahmah et al., 2006). A partir de la señal del fotodiodo (P_{FD}) y la potencia del láser medida por otro detector (P_L) se calcula el coeficiente de esparcimiento:

$$B_{sca} = \alpha \frac{|P_{FD}|}{|P_L|} \quad (4A)$$

donde α es una constante de proporcionalidad, y las barras indican que en la ecuación 4A hay que introducir las magnitudes de P_{FD} y P_L , pues ambas son cantidades complejas (Lewis et al., 2008).

Respecto a la exactitud con la que este método, conocido como nefelometría recíproca, proporciona el coeficiente de esparcimiento, Lewis et al. (2008) encontraron que es del 15%.

A3 MiniVol

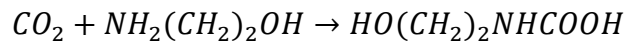
El MiniVol es un impactador que utiliza filtros en los que se depositan las partículas atmosféricas. Para llevar a cabo la recolección, el MiniVol tiene una bomba de vacío interna que succiona aire a un flujo constante. El equipo cuenta con un cabezal que permite el paso sólo de partículas con un diámetro aerodinámico menor o igual a un valor dado.

Para que el impactador pueda operar continuamente por periodos largos de tiempo (mayores a ~1 día), usa baterías recargables, por lo que no es necesario que permanezca conectado a la corriente eléctrica.

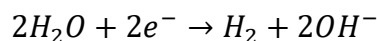
A4 Analizador de carbono (AC)

El analizador de carbono utilizado es un coulómetro modelo 5014, UIC Inc., capaz de cuantificar el carbono de una muestra depositada en un sustrato de cuarzo. Su funcionamiento requiere la conversión de ese carbono en CO₂ en fase gaseosa; es la masa de este gas la que es calculada mediante la Ley de Faraday de la electrólisis. El manual de operación del analizador (UIC Inc., 1995) describe los procesos, reacciones químicas y cálculos que se llevan a cabo de la siguiente manera:

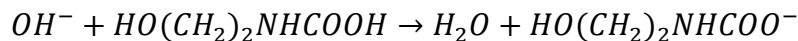
El AC cuenta con un horno cuya temperatura puede ser controlada por el operador. Allí se coloca el sustrato con la muestra en una atmósfera rica en oxígeno, lo cual permite la combustión de los compuestos de carbono que hay en la muestra, convirtiéndolos en CO₂. Un gas acarreador, al que previamente se le remueve el CO₂ que pudiese tener al hacerlo pasar por una solución de hidróxido de potasio (KOH), recoge los productos de la combustión y los lleva a través de otras secciones que promueven la conversión en CO₂ del posible carbono remanente, y que remueven los demás productos de la combustión, tales como óxidos de azufre, halogenuros, agua y óxidos de nitrógeno; para ello se utilizan sustancias como el cromato de bario, perclorato de magnesio y dióxido de manganeso. Después, el CO₂ es llevado a una cámara de acidificación (modelo CM5130, UIC Inc.) donde reacciona con etanolamina, también conocida como 2-aminoetanol o monoetanolamina, que está en solución, y forma ácido 2-hidroxietil carbámico:



La solución tiene un indicador que genera un cambio de color conforme más ácido es formado (pasa de ser un líquido azul a uno cada vez más transparente). Una fuente de radiación emite luz que atraviesa la solución y llega a un fotodetector, el cual percibe la variación en la transmitancia debida al cambio de color y envía una señal que activa una corriente eléctrica que ocasiona la reducción del agua:



Posteriormente el ion OH⁻ neutraliza al ácido que se había formado:



lo que regresa la solución a su color original. Cuando esto sucede, el valor de la transmitancia es el mismo que el del inicio y el fotodetector manda una señal para que la corriente eléctrica se detenga. El equipo mide la carga eléctrica (Q_T) transportada por la corriente y calcula la masa de carbono involucrada en las reacciones mediante la Ley de Faraday:

$$\mu gC = \frac{eqC * 10^6}{F_c} \int_{t_i}^{t_f} i(t) dt = \frac{eqC * 10^6}{F_c} Q_T \quad (5A)$$

donde t_i y t_f son los tiempos en los que la corriente se encendió y apagó, respectivamente; $i(t)$ es la corriente, $F_c = 96.487 \text{ Coulombs eq}^{-1}$ es la constante de Faraday, y eqC es igual a $12.011 \text{ gramos eq}^{-1}$.

La forma en la que el instrumento reporta el resultado es como el porcentaje en masa de carbono que había en la muestra.

Apéndice B. Ejemplo de mediciones de los instrumentos ópticos eliminadas antes del análisis de datos

A continuación se presenta un ejemplo de mediciones de los instrumentos ópticos en el que se decidió eliminar datos debido a que no seguían la tendencia de los datos adyacentes en la serie de tiempo.

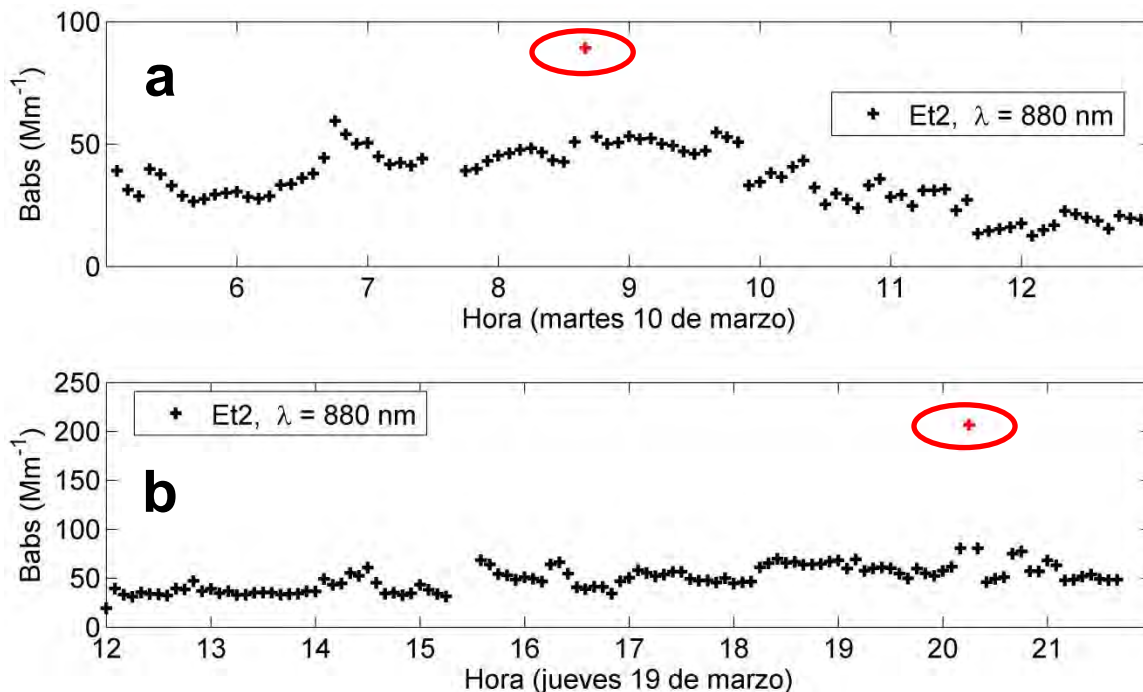


Figura B1. Fragmentos de la serie de tiempo del coeficiente de absorción a 880 nm medido con Et2. En a) se muestra el comportamiento del Babs durante la mañana del martes 10 de marzo, y en b) durante la tarde del jueves 19 de marzo. Encerrados en rojo, se muestran datos que se eliminaron antes del análisis de los datos.

En esta figura se aprecian mediciones realizadas con Et2. Estos datos son los obtenidos directamente con instrumento (resolución temporal de cinco minutos), antes de realizar ningún promedio. En este caso, los puntos graficados y encerrados en color rojo corresponden a datos que no se utilizaron en las comparaciones con los espectrómetros fotoacústicos y en la corrección de los datos de los etalómetros (secciones 4.1 – 4.3).

La gráfica en el inciso a) muestra que en la mañana del 10 de marzo, antes de las 10:00 a.m., el coeficiente de absorción a 880 nm era cercano a los 50 Mm^{-1} ; sin embargo, uno de los datos obtenidos poco antes de las 09:00 a.m. casi duplicó ese valor. Tomando en cuenta que la resolución temporal es de cinco minutos, así como la diferencia con los datos adyacentes (factor cercano a 2), se consideró improbable que esa medición fuera representativa de la absorción de las

partículas en la atmósfera. En el inciso b) se observa algo similar, pues en el fragmento graficado de la serie de tiempo Babs no es mayor a 100 Mm^{-1} , excepto por el dato en rojo, que rebasa los 200 Mm^{-1} .

Estos valores inusualmente altos pueden ser consecuencia de señales erróneas en la electrónica de los instrumentos.

Apéndice C. Cálculo y propagación de incertidumbres en los valores reportados

Cuando se va a reportar un valor (x) obtenido mediante el promedio de una gran cantidad de mediciones (\bar{x}), las cuales se distribuyen de manera normal (gaussiana), es común que a dicho valor se le asocie como incertidumbre una o dos desviaciones estándar (σ_x o $2\sigma_x$), pues si a \bar{x} se le suma y resta esta cantidad, el intervalo obtenido abarca aproximadamente el 68 o 95% de los datos, respectivamente (Taylor, 1997).

Por otro lado, de acuerdo con Taylor (1997), si cierta cantidad f es una función de otras n variables ($f(x_1, x_2, \dots, x_n)$) cuyas incertidumbres son conocidas ($\delta x_1, \delta x_2, \dots, \delta x_n$), la incertidumbre de la primera se puede obtener a partir de las demás:

$$\delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \delta x_n\right)^2} \quad (1C)$$

Otro caso se da si un valor se calcula a través de un ajuste lineal realizado con el método de mínimos cuadrados cuando se tiene un conjunto de n parejas de mediciones: $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$. Lo que aquí se busca es la recta $y = a + bx$ que mejor se ajuste a los datos con los que se cuenta; la ordenada al origen (a) y la pendiente (b) óptimas están dadas por

$$a = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (2C)$$

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad (3C)$$

donde cada una de las sumatorias se realiza desde $i = 1$ hasta $i = n$ (Taylor, 1997).

Este método considera la existencia de una incertidumbre en cada uno de los valores de los y_i , la cual se calcula mediante

$$\delta y = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2} \quad (4C)$$

Mientras que las incertidumbres de a y b son iguales a:

$$\delta a = \delta y \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (5C)$$

$$\delta b = \delta y \sqrt{\frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} \quad (6C)$$

Sin embargo, cuando las incertidumbres δy difieren apreciablemente para cada valor de y , es decir, se tiene una δy_i distinta para cada y_i , conviene calcular la ordenada al origen y la pendiente de la recta que mejor se ajustan a los datos utilizando una función de peso dada por $w_i = 1/\delta y_i^2$. Así, en este caso se tiene que los valores más apropiados para a y b son (Taylor, 1997)

$$a = \frac{\sum w_i x_i^2 \sum w_i y_i - \sum w_i x_i \sum w_i x_i y_i}{\sum w_i \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2} \quad (7C)$$

$$b = \frac{\sum w_i \sum w_i x_i y_i - \sum w_i x_i \sum w_i y_i}{\sum w_i \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2} \quad (8C)$$

cuyas incertidumbres son

$$\delta a = \sqrt{\frac{\sum w_i x_i^2}{\sum w_i \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2}} \quad (9C)$$

$$\delta b = \sqrt{\frac{\sum w_i}{\sum w_i \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2}} \quad (10C)$$

Finalmente, si en el ajuste lineal también se tienen incertidumbres en los valores de los x_i , para los cálculos de δa y δb , de acuerdo con Taylor (1997), puede pensarse en una incertidumbre equivalente asociada a los y_i que considera tanto a δx como a δy , y es igual a

$$\delta y_{eq} = \sqrt{\delta y^2 + (b \delta x)^2} \quad (11C)$$

Esta cantidad se sustituye en las ecuaciones 5C y 6C para hallar las incertidumbres de a y b . O en caso de que se tenga que usar una función de peso, primero se obtiene un valor b' con la ecuación 3C, el cual no toma en cuenta las diferencias en las incertidumbres; esta cantidad luego se sustituye en la ecuación 11C para hallar todas las $\delta y_{i,eq}$ y con estos valores se calculan a , b , δa y δb (ecuaciones 7C a 10C).

Apéndice D. Comportamiento diario promedio de Babs y Bsca en días laborables y fines de semana

Los coeficientes de absorción y esparcimiento siguieron comportamientos diarios promedio similares durante los días laborables y los fines de semana, pero se observaron diferencias en los máximos de estas variables:

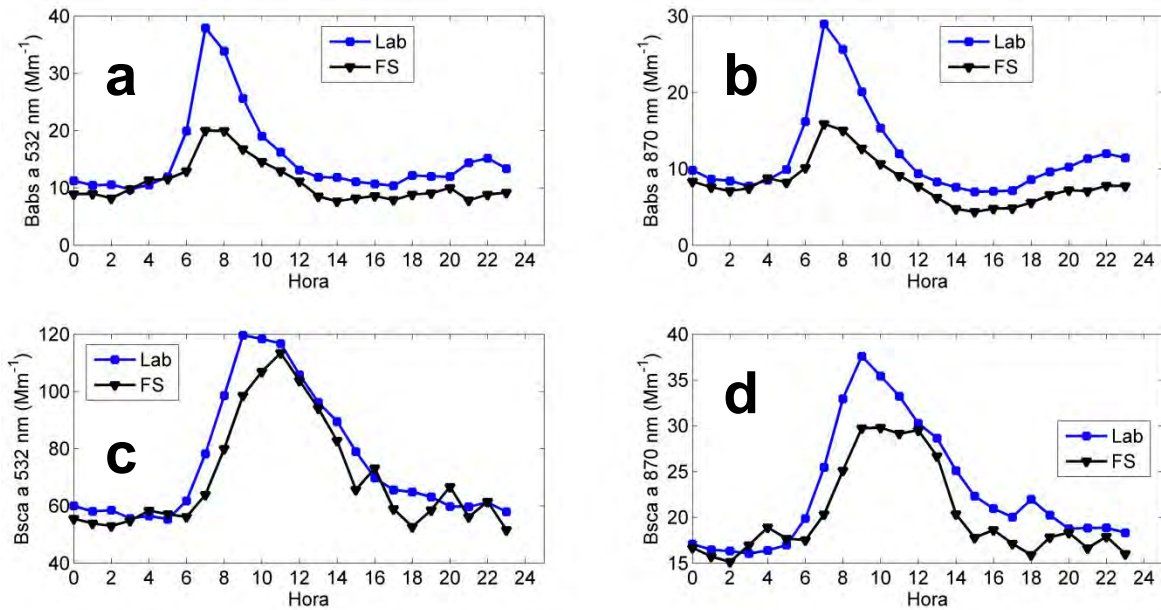


Figura D1. Comportamiento diario promedio de los coeficientes de absorción a a) 532 nm y b) 870 nm, así como de los coeficientes de esparcimiento a c) 532 nm y d) 870 nm. Las líneas azules representan el comportamiento seguido en los días laborables (Lab) de la campaña ACU15, mientras que los fines de semana y días festivos (FS) están representados por las líneas negras.

En esta figura se aprecia que los máximos del coeficiente de absorción en los días laborables prácticamente duplican los obtenidos durante los fines de semana. En el caso de los coeficientes de esparcimiento esta distinción no es tan pronunciada: a 532 nm los máximos se alcanzan con una diferencia de dos horas (a las 09:00 a.m. y 11:00 a.m.), aunque sus magnitudes son parecidas; mientras que a 870 nm los máximos difieren en $\sim 10 Mm^{-1}$.

Así, tomar los coeficientes de todos los días para el análisis del comportamiento diario modificaría también los promedios, máximos y mínimos de las demás variables ópticas (que se calculan a partir de Babs y Bsca), por lo que se decidió utilizar solamente las mediciones obtenidas en días laborables. Estas diferencias observadas en los fines de semana, especialmente en la absorción, probablemente se deben a que las emisiones vehiculares de la ciudad suelen disminuir esos días.

Referencias

- Abu-Rahmah, A.; Arnott, W. P.; and Moosmüller, H. (2006). Integrating nephelometer with a low truncation angle and an extended calibration scheme. *Meas. Sci. Technol.*, **17**, 1723-1732.
- AethLabs (2014). microAeth Model AE51 Operating Manual.
- Adachi, K.; and Buseck, P. R. (2008). Internally mixed soot, sulfates, and organic matter in aerosol particles from Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 6469-6481.
- Alvarez, H.; Peralta, O.; Castro, T.; and Saavedra, M. I. (2016). Optimum quantification temperature for total, organic, and elemental carbon using thermal-coulombimetric analysis. *Atmospheric Environment* (en revisión).
- Andreae, M. O.; Schmid, O.; Yang, H.; Chand, D.; Yu, J. Z.; Zeng, L.-M.; and Zhang, Y.-H. (2008). Optical properties and chemical composition of the atmospheric aerosol in urban Guangzhou, China. *Atmospheric Environment*, **42**, 6335-6350.
- Bahadur, R.; Praveen, P. S.; Xu, Y.; and Ramanathan, V. (2012). Solar absorption by elemental and brown carbon determined from spectral observations. *PNAS*, **vol 109, no. 43**, 17366-17371.
- Barnard, J. C.; Volkamer, R.; and Kassianov, E. I. (2008). Estimation of the mass absorption cross section of the organic carbon component of aerosols in the Mexico City Metropolitan Area (MCMA). *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **8**, 10189-10225.
- Bohren, C. F.; and Huffman, D. R. (1998). Absorption and scattering of light by small particles. Wiley Science Paperback Series.
- Bond, T. C.; and Bergstrom R. W. (2005). Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review. *Aerosol Science and Technology*, **39**, 1-41.
- Bornstein, R. D.; and Jazcilevich, A. (2013). Class Notes on Elements of Meteorology and Pollution.
- Cheng, Y.; He, K.-B.; Zheng, M.; Duan, F.-K.; Du, Z.-Y.; Ma, Y.-L.; Tan, J.-H.; Yang, F.-M.; Liu, J.-M.; Zhang, X.-L.; Weber, R. J.; Bergin, M. H.; and Russell, A. G. (2011). Mass absorption efficiency of elemental carbon and water-soluble organic carbon in Beijing, China. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 11497-11510.
- Chow, J. C.; Watson, J. G.; Antony Chen, L. -W.; Arnott, W. P.; and Moosmüller, H. (2004). Equivalence of Elemental Carbon by Thermal/Optical Reflectance and Transmittance with Different Temperature Protocols. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4414-4422.

Chow, J. C.; Watson, J. G.; Doraiswamy, P.; Chen, L.-W. A.; Sodeman, D. A.; Lowenthal, D. H.; Park, K.; Arnott, W. P.; and Motallebi, N. (2009). Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California. *Atmospheric Research*, **93**, 874-887.

Chung, C. E.; Lee, K.; and Müller, D. (2012). Effect of internal mixture on black carbon radiative forcing. *Tellus B (Chemical and Physical Meteorology)*, **64**, 10925.

Collaud Coen, M.; Weingartner, E.; Apituley, A.; Ceburnis, D.; Fierz-Schmidhauser, R.; Flentje, H.; Henzing, J. S.; Jennings, S. G.; Moerman, M.; Petzold, A.; Schmid, O.; and Baltensperger, U. (2010). Minimizing light absorption measurements artifacts of the aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmos. Meas. Tech.*, **3**, 457-474.

Doran, J. C.; Barnard, J. C.; Arnott, W. P.; Cary, R.; Coulter, R.; Fast, J. D.; Kassianov, E. I.; Kleinman, L.; Laulainen, N. S.; Martin, T.; Paredes-Miranda, G.; Pekour, M. S.; Shaw, W. J.; Smith, D. F.; Springston, S. R.; and Yu, X.-Y. (2007). The T1-T2 study: evolution of aerosol properties downwind of Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 1585-1598.

Doran, C. (2007). Corrigendum to "The T1-T2 study: evolution of aerosol properties downwind of Mexico City" published in *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 1585-1598, 2007. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 2197-2198.

Droplet Measurements Technologies (2014). Photoacoustic Extinctionmeter (PAX) operator manual.

Environmental Protection Agency (EPA), USA. (2012). Report to Congress on Black Carbon.

Finlayson-Pitts, B. J.; and Pitts, J. N. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press.

Gyawali, M.; Arnott, W. P.; Lewis, K.; and Moosmüller, H. (2009). In situ aerosol optics in Reno, NV, USA during and after the summer 2008 California wildfires and the influence of absorbing and non-absorbing organic coatings on spectral light absorption. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 8007-8015.

Hansen, A. D. A. (2005). The aethalometer. Magee Scientific Company.

Harrison, R. M.; and van Grieken, R. E. (editors) (1998). Atmospheric particles. John Wiley & Sons, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, Vol 5.

Heintzenberg, J.; and Charlson, R. J. (1996). Design and applications of the integrating nephelometer: a review. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, **13**, 987-1000.

Hitzenberger, R.; Petzold, A.; Bauer, H.; Ctyroky, P.; Pouresmaeil, P.; Laskus, L.; and Puxbaum, H. (2006). Intercomparison of thermal and optical measurement methods for elemental carbon and black carbon at an urban location. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6377-6383.

Horvath, H. (1993). Atmospheric light absorption – a review. *Atmospheric Environment*, **27A**, 293-317.

Jacob, D. J. (1999). Introduction to atmospheric chemistry. Princeton University Press.

Johnson, K. S.; Zuberi, B.; Molina, L. T.; Molina, M. J.; Iedema, M. J.; Cowin, J. P.; Gaspar, D. J.; Wang, C.; and Laskin, A. (2005). Processing of soot in an urban environment: case study from the Mexico City Metropolitan Area. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 3033-3043.

Knox, A.; Evans, G. J.; Brook, J. R.; Yao, X.; Jeong, C.-H.; Godri, K. J.; Sabaliauskas, K.; and Slowik, J. G. (2009). Mass absorption cross-section of ambient black carbon aerosol in relation to chemical age. *Aerosol Science and Technology*, **43:6**, 522-532.

Kulmala, M.; Vehkamäki, H.; Petäjä, T.; Dal Maso, M.; Lauri, A.; Kerminen, V.-M.; Birmili, W.; and McMurry, P. H. (2004). Formation and growth of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Aerosol Science*, **35**, 143-176.

Lewis, K.; Arnott, W. P.; Moosmüller, H.; and Wold, C. E. (2008). Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument. *Journal of Geophysical Research*, **113**, 1-14.

Liou, K. N. (2002). An introduction to atmospheric radiation. Academic Press, second edition.

Liu, S.; Aiken, A. C.; Gorkowski, K.; Dubey, M. K.; Cappa, C. D.; Williams, L. R.; Herndon, S. C.; Massoli, P.; Fortner, E. C.; Chhabra, P. S.; Brooks, W. A.; Onasch, T. B.; Jayne, J. T.; Worsnop, D. R.; China, S.; Sharma, N.; Mazzoleni, C.; Xu, L.; Ng, N. L.; Liu, D.; Allan, J. D.; Lee, J. D.; Fleming, Z. L.; Mohr, C.; Zotter, P.; Szidat, S.; and Prévôt, A. S. H. (2015). Enhanced light absorption by mixed source black and brown carbon particles in UK winter. *Nat. Commun.*, 6:8435, doi: 10.1038/ncomms9435.

Paredes-Miranda, G.; Arnott, W. P.; Jimenez, J. L.; Aiken, A. C.; Gaffney, J. S.; and Marley, N. A. (2009). Primary and secondary contributions to aerosol light

scattering and absorption in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3721-3730.

Peralta, O. A. (2001). Determinación de carbón negro a partir de monóxido de carbono en la Ciudad de México [Tesis de Maestría]. Universidad Nacional Autónoma de México.

Petzold, A.; Kopp, C.; and Niessner, R. (1997). The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size. *Atmospheric Environment*, **vol. 31, no. 5**, 661-672.

Salcedo, D.; Onasch, T. B.; Dzepina, K.; Canagaratna, M. R.; Zhang, Q; Huffman, J. A.; DeCarlo, P. F.; Jayne, J. T.; Mortimer, 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.; Bernabé, R. M.; Márquez, C.; Gaffney, J. S.; Marley, N. A.; Laskin, A.; Shutthanandan, V.; Xie, Y.; Brune, W.; Leshner, R.; Shirley, T.; and Jimenez, J. L. (2006). Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 925-946.

Schmid, O.; Artaxo, P.; Arnott, W. P.; Chand, D.; Gatti, L. V.; Frank, G. P.; Hoffer, A.; Schnaiter, M.; and Andreae, M. O. (2006). Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field calibration of absorption measurement techniques. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3443-3462.

Seinfeld, J. H.; and Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, second edition.

Stone, E. A.; Snyder, D. C.; Sheesley, R. J.; Sullivan, A. P.; Weber, R. J.; and Schauer, J. J. (2008). Source apportionment of fine organic aerosol in Mexico City during the MILAGRO experiment 2006. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 1249-1259.

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. (2010). 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.

Taylor, J. R. (1997). *An introduction to error analysis: the study of uncertainties in physical measurements*. University Science Books, second edition.

Trier, A.; and Horvath, H. (1993). A study of the aerosol of Santiago de Chile – II. Mass extinction coefficients, visibilities and Angström exponents. *Atmospheric Environment*, **27A**, 385-395.

UIC Inc. (1995). CM5014 CO₂ Coulometer and CM5130 Acidification Module Operation Manual.

Weingartner, E.; Saathoff, H.; Schnaiter, M.; Streit, N.; Bitnar, B.; and Baltensperger, U. (2003). Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, **34**, 1445-1463.

Wild, M. (2012). Enlightening global dimming and brightening. *American Meteorological Society*, January 2012, 27-37.

Wilks, D. S. (2006). *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences*. Academic Press, second edition.

Zhu, C.-S.; Cao, J.-J.; Ho, K.-F.; Antony Chen, L.-W.; Huang, R.-J.; Wang, Y.-C.; Li, H.; Shen, Z.-X.; Chow, J. C.; Watson, J. G.; Su, X.-I.; Wang, Q.-y.; and Xiao, S. (2015). The optical properties of urban aerosol in northern China: a case study at Xi'an. *Atmospheric Research*, **160**, 59-67.