



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

ESTUDIO DE LA VARIACIÓN ESTACIONAL DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA
DE LOS AEROSOLAS EN LA CIUDAD DE MÉXICO UTILIZANDO UN
MONITOR DE ESPECIES QUÍMICAS EN AEROSOLAS (ACSM)

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

PRESENTA:
FRANCO GUERRERO OROZCO

DIRIGIDA POR:
DRA. DARA SALCEDO GONZÁLEZ
UNIDAD MULTIDISCIPLINARIA DE DOCENCIA E INVESTIGACIÓN
CAMPUS JURQUILLA, FACULTAD DE CIENCIAS

CIUDAD DE MÉXICO, AGOSTO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Resumen

Se instaló y calibró un Monitor de Especiación Química de Aerosoles (ACSM, por sus siglas en inglés; Aerodyne Inc.) en un sitio al norte de la Ciudad de México del 13 de noviembre de 2013 al 30 de abril de 2014, con el objetivo de investigar la variabilidad estacional de la composición química del aerosol menor a 1 μm . El ACSM determina la concentración en masa, en tiempo real, de las especies más importantes (nitrato, sulfato, amonio, cloruro y compuestos orgánicos) del material particulado no refractario menor a 1 μm (NR-PM₁), con una resolución temporal de 30 min. Durante dicho periodo también se midieron variables meteorológicas (temperatura, humedad relativa, y dirección y velocidad del viento), y las concentraciones de carbono negro, PM₁, PM_{2.5}, CO, SO₂, NO, NO₂ y O₃. La concentración en masa de NR-PM₁ sumada a la concentración del carbono negro (que debe ser cercana a la concentración total de PM₁) tuvo una buena correlación con la concentración medida con un equipo de microbalanza de elemento oscilatorio (TEOM, por sus siglas en inglés), lo cual indica la buena calidad de los datos del ACSM. En promedio, la composición del aerosol, así como su variabilidad diurna fueron similares a lo encontrado en campañas anteriores en las que se usó instrumentación similar (MCMA-2003 y MILAGRO). Sin embargo, el aerosol mostró un carácter ácido durante noviembre y diciembre, probablemente debido a una mayor humedad relativa, menor temperatura, y vientos más frecuentes del noroeste (donde se encuentra el complejo industrial Tula) durante este periodo. La diferencia entre periodos de cada muestra fue analizada mediante análisis estadísticos con la prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis (KW). Una baja concentración de amoníaco en la fase gas (NH₃) también puede tener un efecto importante en la acidez observada. Estos resultados sugieren un cambio estacional en la química del aerosol, el cual debe verificarse llevando a cabo más estudios a largo plazo.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otórgame la beca 351470 para poder realizar los estudios de Doctorado.

Al Programa UNAM-DGAPA-PAPIIT proyecto IN113416, por otórgame una beca para finalizar los estudios de Doctorado.

Al Laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) de la Secretaría del Medio Ambiente de la Ciudad de México por facilitarnos los datos de la campaña, en especial a Armando Retama, Alfonso López por el apoyo brindado.

Al Posgrado en Ciencias de la Tierra (PCT), al Centro de Ciencias e la Atmósfera (CCA) y a la Unidad Multidisciplinaria de docencia e investigación campus Juriquilla (UMDI-Juriquilla) por darme la oportunidad de formar parte de ellas y contribuir en mi formación como investigador.

A la Dra. Dara Salcedo González por su asesoría, consejos e infinita paciencia.

A la Dra. Telma Castro Romero y al Dr. Ricardo Torres-Jardón por su asesoría y formar parte de mi comité tutorial.

Al Dr. Oscar Peralta, Dr. Carlos Ochoa, Dr. Harry Álvarez, Dra. Telma Castro y la Dra. Dara Salcedo por formar parte del Jurado y evaluar mi tesis doctoral.

A Sarah, Adolfo, Eder y Olmo por hacer más amena mi estancia en el laboratorio de fisicoquímica atmosférica.

Índice general

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Justificación	5
1.2 Objetivos	6
1.3 Resumen de los capítulos.....	6
Capitulo 2. Metodología	7
2.1 Sitio de medición	7
2.2 Descripción del equipo ACSM	8
2.3 Calibración del equipo ACSM	9
2.3.1 Calibración del flujo	10
2.3.2 La calibración de la eficiencia de ionización	11
2.4 Cuantificación de la masa de aerosol	13
2.5 Calculo de la acidez.....	15
2.5.1 La prueba de Kruskal Wallis	16
2.6 Información sobre los cálculos.....	17
Capitulo 3. Resultados.....	18
3.1 Análisis de calidad de los datos del ACSM	18
3.2 Correcciones a la serie temporal. Información eliminada (Blacklist).....	18
3.2.1 Valores de eficiencia de ionización relativa.....	20
3.3 Análisis de la calidad de los datos (especies).....	23
3.3.1 Evaluación de la especie amonio (NH_4).....	24
3.3.2 Evaluación de la especie nitrato (NO_3)	26
3.3.3 Evaluación de la especie sulfato (SO_4).....	27
3.3.4 Evaluación del fragmento Cloruro (Cl).....	28
3.3.5 Evaluación de la fracción Orgánica.....	29
3.4 Descripción del material particulado	33
3.5 Acidez del material particulado	37
3.5.1 Determinación de los periodos ácido y neutro	42
3.6 Ciclos diurnos de NR- PM_1	45
3.6.1 Comparación de ciclos diurnos con otras campañas	49
3.7 Meteorología.....	51
3.8 Otras mediciones.....	55
Capítulo 4. Conclusiones	61
Anexo 1	63

Índice de figuras

Figura 1. Mapa de la ZMVM mostrando la ubicación de los sitios LAA, T0, CEN y el complejo industrial de Tula, Hidalgo. Las líneas negras marcan las fronteras municipales y estatales., las zonas urbanizadas se muestran de color gris oscuro(INEGI, 2014).	7
Figura 2. Correlación entre el flujo volumétrico y la presión en el lente aerodinámico, obtenida durante la calibración del ACSM de LAA.....	11
Figura 3. Esquema de las series temporales antes de correcciones de nuevos arranques del equipo, presión en el lente, señal de N2 (Airbeam) y temperatura del vaporizador. ...	19
Figura 4 Comparación entre las series temporales ACSM total ($\text{SO}_4+\text{NO}_3+\text{NH}_4+\text{chl}+\text{org}$) para las calibraciones realizadas por ARI (azul) y la realizada para este estudio (verde). 21	
Figura 5. Comparación entre las series temporales de ACSM total vs a) TEOM PM1 y b) TEOM PM2.5. La línea intermedia señala el final del periodo ácido y el inicio del periodo neutro como se explica en la sección 3.5.....	22
Figura 6. Diagramas de correlación de ACSM+BC vs a) TEOM PM _{2.5} y b) TEOM PM ₁ . La línea roja señala el ajuste con ordenada a=0. La línea azul punteada señala la relación 1:1.	23
Figura 7. Ejemplos de inconsistencias (spikes) encontradas y eliminadas en la serie temporal de la especie NH_4 m/z 17	25
Figura 8. a) serie temporal corregida de la especie NH_4 . b) diagrama de dispersión entre los fragmentos NH_4 m/z 17 y 16 originales. c) diagrama de dispersión entre los fragmentos de NH_4 m/z 17 y 16 corregidos.....	26
Figura 9. Correlación entre los fragmentos de NO_3 f46 y f30.La línea roja es el ajuste lineal con a=0. La línea gris muestra la relación 1:1.....	27
Figura 10. Diagramas de dispersión de los fragmentos de la especie SO_4 . Cocientes de la relación de los fragmentos de SO_4 m/z a) 81 y 64 contra m/z 48. b) SO_4 m/z 98 y 80 contra m/z 48.	28
Figura 11 Correlación ente los fragmentos de Chl m/z 35 y 36	29
Figura 12. Average mass spectra sticks de la fracción orgánica	30
Figura 13. Series temporales de las especies obtenidas con el ACSM, y su fracción en masa. La línea negra muestra la separación entre los periodos ácido y neutro.	33
Figura 14. Variación mensual y anual de PM2.5 entre las estacione CAM y UIZ	36
Figura 15. a) Serie temporal de NH_4 _miss para los periodos ácido y neutro. b) Diagrama de dispersión entre NH_4 _meas y NH_4 _pred para el período ácido. c) Diagrama de dispersión entre NH_4 _meas y NH_4 _pred suponiendo una neutralización incompleta (NH_4HSO_4). d) Diagrama de dispersión entre NH_4 _meas y NH_4 _pred para el periodo	

neutro. La línea roja indica el ajuste lineal con $a=0$. La línea gris punteada indica la relación 1 a 1.	38
Figura 16. Ciclo diurno entre las especies NH_4_miss y la especie SO_4 para los periodos ácido y neutro.	39
Figura 17. Ciclo diurno entre las especies NH_4_miss y la especie NO_3 para los periodos ácido y neutro.	40
Figura 18. Correlación entre NH_4_miss (ecuación 6) con SO_4 y NO_3 para el período ácido	41
Figura 19. Diagrama de pastel de la composición de NR-PM1 en periodo ácido y neutro	43
Figura 20. Diagramas de caja y bigotes de NH_4_miss , NH_4 , NO_3 , SO_4 , temperatura, humedad relativa, NO_x y SO_2	44
Figura 21. Diagramas de caja y bigotes de $\text{PM}_{2.5}$, velocidad de viento, BC, O_3 , org, CO, chl y PM_1	45
Figura 22 Ciclo diurno de las especies de ACSM para el período ácido, representados mediante diagramas de caja y bigotes. Los bigotes representan percentiles 95 y 5; mientras que las cajas so percentiles 25, 50 y 75. El marcador gris representa la media aritmética	48
Figura 23 . Ciclo diurno de las especies de ACSM para el período neutro, representados mediante diagramas de caja y bigotes. Los bigotes representan percentiles 95 y 5; mientras que las cajas son percentiles 25, 50 y 75. El marcador gris representa la media aritmética	49
Figura 24. Ciclos diurnos de las especies medidas con el ACSM para los períodos ácido y neutro. Se incluyen los ciclos diurnos obtenidos para las mismas especies durante la campaña MILAGRO y MCMA-2003	50
Figura 25. Rosa de los vientos durante los períodos ácido (izquierda) y neutro (derecha). Durante el periodo ácido se observa una mayor frecuencia e intensidad del viento proveniente de dirección NO.....	51
Figura 26. Series temporales de las variables meteorológicas humedad relativa, temperatura y velocidad de viento. La línea punteada indica la separación ente los periodos ácido} y neutro.	53
Figura 27. Ciclos diurnos de las variables meteorológicas temperatura y humedad relativa para los periodos ácido y neutro. Las barras de error indican ± 1 desviación estándar....	54
Figura 28. . Series temporales de contaminantes criterio y gases registrados en LAA....	55
Figura 29. Diagrama de caja y bigotes para los ciclos diurnos de BC, NO_2 , CO, O_3 , NO y SO_2 para el periodo ácido.	58
Figura 30 Diagrama de caja y bigotes para los ciclos diurnos de BC, NO_2 , CO, O_3 , NO y SO_2 para el periodo neutro	59
A 1. Diagrama de calibración para RF y RIE.....	63
A 2. Rosa de vientos de las estaciones CUA y TLA para los periodos ácido y neutro. De color rojo se muestra la ubicación espacial de las estaciones analizadas.....	63

Índice de tablas

Tabla 1 Listado de equipos utilizados para las mediciones de material particulado, carbón negro, gases y variables meteorológicas en el sitio LAA.....	8
Tabla 2 Parámetros de las calibraciones obtenidas por los autores Canagaratna et al. 2007, Salcedo et al., 2006, ARI y la calibración realizara en LAA	13
Tabla 3. Correlaciones entre los fragmentos orgánicos analizados	31
Tabla 4. Coeficientes y ecuaciones obtenidos en la campaña MCMA-2003 obtenidos por Salcedo et al (2006) y las calibraciones obtenidas por en laboratorio Vallejo (RAMA).....	32
Tabla 5. Concentraciones promedio de PM en masa y porcentaje de este estudio (LAA), y de las campañas MILAGRO y MCMA-2003.....	34
Tabla 6. Estadísticos de NR-PM ₁ durante los periodos ácido y neutro	43
Tabla 7 Concentraciones promedio de NR-PM ₁ composición, concentración promedio de contaminantes criterio, gases y condiciones meteorológicas en LAA para los periodos ácido y neutro.	57
AT 1. Correlaciones de Pearson (r) entre los compuestos y fragmentos orgánicos contra las mediciones de contaminantes criterio y gases para los periodos ácido y neutro	64
AT 2. Resultados de la prueba Kruskal-Wallis aplicados a las especies del ACSM, contaminantes criterio, gases y variables meteorológicas.....	65

Capítulo 1

Introducción

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMVM) es una de las megaciudades donde cohabitan cerca de 20 millones de habitantes, cuenta con múltiples problemas de índole pública, entre ellos se encuentra la calidad del aire. El material particulado (PM) es uno de los contaminantes criterio, formado por una mezcla de partículas sólidas y líquidas, las cuales pueden variar de manera significativa dependiendo de su tamaño, forma y composición. Durante el 2014, la secretaría de medio ambiente de la Ciudad de México (SEDEMA) reportó que se emitieron cerca de 27 706 ton de PM₁₀ y 9 847 ton de PM_{2.5} al año (SEDEMA, 2016a), lo que puede ocasionar problemas de salud como enfermedades cardiopulmonares, disminución de la visibilidad, y afectaciones al clima local (Baklanov et al., 2016; Molina and Molina, 2002; Pope and Dockery, 2006).

Desde mediados del siglo pasado, en la Ciudad de México y sus periferias se han llevado a cabo múltiples estudios sobre la calidad del aire, teniendo como finalidad poder explicar el origen, transporte y la caracterización de los compuestos que afectan a la atmosfera local y regional (Raga et al., 2001). Entre los estudios más recientes destacan dos grandes campañas que tuvieron como finalidad comprender mejor la meteorología, emisiones de contaminantes primarios, concentraciones de precursores de contaminantes secundarios, producción de oxidantes fotoquímicos, la formación de partículas secundarias de aerosoles, el comportamiento, los procesos y los efectos globales de los procesos atmosféricos, así como la exportación de emisiones locales y regionales. La primera campaña fue MCMA-2003 (Molina et al., 2007), la cual se llevó a cabo del 31 de marzo al 4 de mayo del 2003; la segunda campaña MILAGRO (Molina et al., 2010) realizada durante marzo del 2006. Cabe mencionar que estas campañas se realizaron durante la primavera, es decir, la temporada cálida-seca.

La meteorología de la ZMVM es usualmente clasificada en tres temporadas: la fría-seca a partir de noviembre a febrero, la cálida-seca a partir de marzo a abril y la temporada de lluvias a partir de mayo a octubre. Esto es debido a dos patrones básicos en escala sinóptica: 1) patrón seca, con flujo secos desde oeste a partir de noviembre hasta abril con

condiciones anticiclónicas; y 2) patrón húmeda, con flujos húmedos desde el este debido a los vientos alisios débiles durante la otra parte del año (de Foy et al., 2005).

Durante la campaña MCMA-2003, de Foy et al. (2005) analizó los patrones de circulación del viento a escala local y regional y los clasificó en 3 tipos de episodios, según el origen, características y observaciones sinópticas basadas en si el día estaba nublado o si los incrementos en las concentraciones de O_3 se ubicaban al norte o al sur de la ZMVM. De Foy et al., (2006) reportó que estos patrones se deben a la interacción de dos zonas de convergencia: las resultantes de brisas marinas del Océano Pacífico y el Golfo de México y las que se forman a partir la interacción de vientos canalizados con flujos diurnos de la cuenca.

La ZMVM es alcanzada por dos grandes fuentes de SO_2 . La primera al noroeste (NO) conformada por el complejo industrial de Tula, que cuenta con una planta de generación eléctrica y una refinería entre otras industrias, y la segunda al sureste (SE) conformada por el volcán Popocatepetl (de Foy et al., 2009). Rivera et al., (2009) utilizó mini-DOAS móviles medir las emisiones de SO_2 y NO_2 provenientes del complejo industrial de Tula que llegaban a la ZMVM reportando que en promedio se registraron 384 ± 103 y 24 ± 7 ton dia^{-1} de SO_2 y NO_2 respectivamente. En 2014, se registraron 1696 ton $año^{-1}$ de SO_2 y $138\ 454$ ton $año^{-1}$ de NO_x , (SEDEMA, 2016a).

Las grandes campañas MCMA-2003 (Molina et al., 2007) y MILAGRO (Molina et al., 2010) que se han llevado a cabo en la ZMVM han contribuido a poder entender el papel que desempeña material particulado (PM), la meteorología y otros contaminantes en la atmósfera local y regional, así como su posible fuente de origen, transporte y transformación en la atmósfera. Durante MCMA-2003 Salcedo et al. (2006) utilizó el equipo Quadrupole Aerosol Mass Spectrometer (Q-AMS) en las instalaciones de CENICA al poniente de la ZMVM, en la temporada cálida-seca, durante 4 semanas, y caracterizó los principales compuestos químicos que conforman el material particulado no refractario NR- PM_1 (compuestos orgánicos, nitrato, sulfato, amonio y cloruro). De igual manera identificó los compuestos refractarios que complementan el total de PM como carbono negro (BC), y suelo (soil). Al adicionar las mediciones de AMS con los compuestos refractarios pudo formar una estimación de $PM_{2.5}$. Las series temporales de AMS+BC+Soil seguían el comportamiento de otros equipos que miden solamente masa de $PM_{2.5}$ como TEOM y DustTrack. Los compuestos orgánicos fueron el principal componente de NR- PM_1 con un 54.6%, seguido de los compuestos inorgánicos con un 27.5%, el BC con 11.0% y finalmente

suelo con 6.7%. Salcedo et al.,(2006) llevo a cabo un balance iónico de las especies sulfato, nitrato, amonio y cloruro, determinando que existe un balance neutro en la atmósfera de la ZMVM, con excepción de una semana en la cual se detectó una gran pluma de SO₂ proveniente de la zona industrial de Tula (de Foy et al., 2005). De igual forma determinó la importancia la producción secundaria de nitrato, sulfato y cloruro, así como las tendencias en compuestos orgánicos dependen de la oxidación de compuestos orgánicos primarios. Los ciclos diurnos de las especies fueron comparados contra los de otros estudios de campañas anteriores (Chow et al., 2002; Edgerton et al., 1999) mostrando el mismo patrón y tendencias de las concentraciones totales y por especie. Durante la campaña MILAGRO Aiken et al. (2009) utilizó el equipo High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS) al norte de la ZMVM, en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) para analizar NR-PM₁ durante 3 semanas en la temporada cálida-seca. Las tendencias, concentraciones y los ciclos diurnos obtenidos son muy similares a los mostrados por Salcedo et al. (2006). Los compuestos orgánicos (org) durante MILAGRO continúan formando la mayor parte del NR-PM₁ con rangos de 20 a 80%; mientras que las especies inorgánicas no refractarias llegan a formar del 5 a 50%. El balance iónico de las especies inorgánicas NR-PM₁ (sulfato, nitrato, amonio y cloruro), es parecido al mostrado por Salcedo et al. (2006), a diferencia que esta vez no se identificaron periodos de carácter ácido. Al igual que MCMA-2003 durante MILAGRO se resaltó la importancia de la formación de especies secundarias a través de procesos de oxidación en la atmosfera, y el tiempo durante el cual llegan a ocurrir. Un análisis de la componente orgánica mediante el uso de la técnica “Positive Matrix Factorization” permitió identificar que los espectros de masa de compuestos orgánicos están correlacionando los incrementos de concentraciones de trazadores y se pueden clasificaron en 4 componentes principales que conforman la fracción orgánica siendo: aerosoles orgánicos parecidos a hidrocarburos (HOA), aerosoles orgánicos oxigenados (OOA), aerosoles orgánicos por quema de biomasa (BBOA) y una fuente local de aerosoles orgánicos (LOA). Esto resalta la importancia de la emisión de aerosoles orgánicos primarios (POA) y la formación de aerosoles orgánicos secundarios (SOA) también mencionado por Salcedo et al.,(2006). Aiken et al. (2009) también demostró que los inventarios de emisiones estaban subestimados aproximadamente 4 veces para partículas finas primarias y aproximadamente 16 veces después del mediodía, cuando se incluyen las especies secundarias. También durante MILAGRO, Querol et al. (2008) analizó las fuentes y especiación de PM₁₀, PM_{2.5} y PM₁, en cuatro sitios urbanos, uno semiurbano, dos rurales

con influencia industrial y dos rurales sin influencia industrial, todos dentro en la ZMVM y regiones adyacentes. El material mineral compone del 25% de PM_{10} en sitios urbanos y hasta 43% en sitios semiurbanos y rurales. Este patrón se repite con $PM_{2.5}$ en sitios urbanos (15%), semiurbanos y rurales (28%). Los compuestos a base de carbón conforman una parte significativa en sitios urbanos (32-46% en PM_{10} y 51-55% en $PM_{2.5}$). Los niveles registrados de PM_{10} y $PM_{2.5}$ con mayores que los registrados en ciudades de Estados Unidos y La Unión Europea, pero menores que en megaciudades asiáticas. La variabilidad en los niveles y composición de PM en la ZMVM depende más de la dinámica de la atmosfera, en específico de la altura de la capa de mezclado que de las fuentes de emisión. Los vientos circundantes del oeste evidenciaron la influencia de las emisiones de Tula sobre la composición química de PM en T1 (sitio suburbano a 50Km al norte de la ciudad de México). Los resultados obtenidos por Querol et al. (2008) durante MILAGRO en T0 y CENICA de la evolución horaria de PM coinciden con lo publicado por Salcedo et al. (2006) y Chow et al. (2002).

Moffet et al. (2008) llevó a cabo mediciones con el equipo aerosol time-of-flight mass spectrometer (ATOFMS) al norte de la ZMVM durante MILAGRO en el IMP detallando que las operaciones industriales producen partículas orgánicas que contienen nitrógeno, así como partículas de Pb mezcladas con Zn y Cl. Estas partículas de origen industrial se incrementan durante la mañana y son producidas muy probablemente en la región norte de la ciudad. Cuando las velocidades del viento se incrementan y provienen de dirección sur después del medio día las partículas formadas de biomasa/biocombustibles representan el 76% de la fracción numérica de partículas menores a una micra. Las variaciones diurnas observadas muestran la importancia de la meteorología en el control de las mayores fuentes que contribuyen al PM en la ciudad de México. Mediante estudios de concentration field analysis (CFA) y series de tiempo determinaron que las partículas menores a una micra como sales inorgánicas, hollín, y metales emitidos desde las fuentes industriales al norte hacen una contribución significativa al PM durante las mañanas.

Durante este proyecto se puso en marcha el equipo Aerosol Chemical Speciation monitor (ACSM), lo cual incluyó la calibración, recolección y corrección de la información para la formación de una base de datos sólida y que pueda servir para futuras investigaciones. Con la información obtenida se determinó que existían cambios en la acidez del material particulado, dividiendo el periodo de muestreo en dos (ácido y neutro), dependiendo del carácter del mismo. La diferencia entre los periodos ácido y neutro se pudiera deber a un

periodo bajo en amoníaco, periodos de baja temperatura, alta humedad relativa y un patrón de viento proveniente del noroeste que no permitieron neutralizar en su totalidad especies como sulfato y nitrato.

1.1 Justificación

La mayoría de los estudios que se han realizado para analizar la concentración y composición (especiación) de PM_{10} en la ZMVM, se han realizado durante periodos de tiempo relativamente cortos (aprox. 1 mes) y durante una sola estación (cálida-seca) por lo que es difícil poder evaluar el comportamiento de PM_{10} a escala estacional o incluso saber si este comportamiento es similar durante las demás estaciones (fría-seca, o lluvias) además de no se puede evaluar los cambios que ocurren durante el paso de una estación a otra. La importancia de conocer los cambios estacionales radica en que no existe una constante en las condiciones meteorológicas en la ZMVM, teniendo cambios importantes en la humedad relativa, temperatura, dirección y velocidad de viento; sumado a las mediciones de gases como dióxido de azufre (SO_2), monóxido de nitrógeno (NO), dióxido de nitrógeno (NO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3), monóxido de carbono (CO) y compuestos como el carbono negro (BC). Por lo que realizar una medición durante periodos prolongados de tiempo y con una alta resolución temporal es de gran importancia para poder llegar a una mejor comprensión de los procesos que lleva a cabo el PM_{10} , además de su interacción y transformación con las emisiones locales y regionales.

1.2 Objetivos

Objetivo general

Evaluar el comportamiento, concentración y composición del material particulado durante un período temporal inter-estacional (fría-seca y cálida-seca) y con una alta resolución temporal, así como las interacciones con algunos gases y variables meteorológicas.

Objetivos particulares

- Crear una base de datos de la composición y concentración del NR-PM₁ con una resolución de 30 min y con al menos 6 meses de registros.
- Analizar los cambios estacionales que tienen en las concentraciones y tendencias de NR-PM₁.
- Encontrar relaciones entre gases y compuestos que pueden afectar la composición química de NR-PM₁ y las variables ambientales.

1.3 Resumen de los capítulos

El primer capítulo describe los estudios que se han realizado en los últimos años sobre composición química del material particulado principalmente en la ZMVM durante las campañas MCMA-2003 y MILAGRO. El segundo capítulo explica la metodología llevada a cabo para realizar este estudio y muestra el marco teórico acerca de cómo ACSM lleva a cabo la conversión de señal (amperes) a masa ($\mu\text{g m}^{-3}$). El tercer capítulo muestra los resultados obtenidos desde la calibración del equipo hasta los análisis finales del PM. Finalmente el capítulo cuarto explica las conclusiones a las cuales se ha llegado durante este proyecto.

Capítulo 2

Metodología

2.1 Sitio de medición

La información recolectada a través del ACSM fue realizada en las instalaciones del laboratorio de Análisis Ambiental (LAA) de la secretaria del medio ambiente de la Ciudad de México (19°29'01.19" N, 99°08'50.08" O, a 2255 msnm), a partir del 30 de Octubre de 2013 a 30 de abril de 2014. LAA está localizado al norte de la Ciudad de México, en la colonia Vallejo, en la delegación Gustavo A. Madero; a 600m del Instituto Mexicano del Petróleo y 200m del eje central Lázaro Cárdenas. En la Figura 1 se muestra la ubicación de LAA y los súper-sitios de las campañas MCMA-2003 (CEN) y MILAGRO (T0), así como el complejo industrial de Tula Hidalgo (TULA).

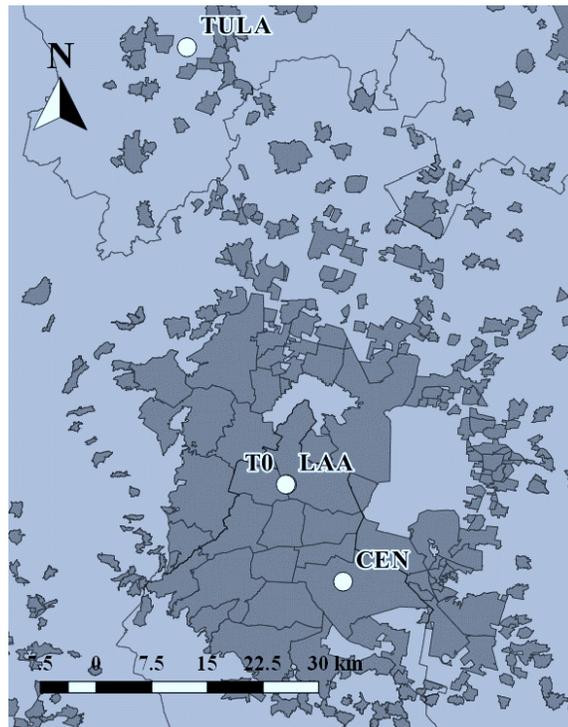


Figura 1. Mapa de la ZMVM mostrando la ubicación de los sitios LAA, T0, CEN y el complejo industrial de Tula, Hidalgo. Las líneas negras marcan las fronteras municipales y estatales., las zonas urbanizadas se muestran de color gris oscuro(INEGI, 2014).

Las mediciones que se llevaron a cabo en este sitio consistieron de un equipo Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) para las especies químicas en aerosol. Las mediciones de las variables meteorológicas temperatura y humedad relativa se realizaron mediante un mismo equipo (083E, Met One Instruments, Grants Pass OR), dirección y velocidad del viento se utilizó un anemómetro de copas (010C y 020C, Met One Instruments, Grants Pass OR). La medición de gases, BC, PM₁ y PM_{2.5} se realizó a través de los equipos listados en la tabla 1.

Tabla 1 Listado de equipos utilizados para las mediciones de material particulado, carbón negro, gases y variables meteorológicas en el sitio LAA

Equipo	Modelo		Compañía	Sitio
Tapered element Oscillating Micro-Balance	1400AB	Equipado con filter Dynamics Measurements System 8500C	Thermo Scientific	Franklin MA
Aethalometer	AE33 2008	Con inlet selectivo para PM _{2.5} (SCC1.829; BGI, Butler NJ)	Magee Scientific	Berkeley CA
CO	Serinus 30		Ecotech Pty Ltd	Knoxville Australia
SO ₂	Serinus 50		Ecotech Pty Ltd	Knoxville Australia
NO, NO ₂	Serinus 40		Ecotech Pty Ltd	Knoxville Australia
O ₃	Serinus 10		Ecotech Pty Ltd	Knoxville Australia
Temperatura y humedad relativa	083E		Met One Instruments	Grants Pass OR
Velocidad de viento	010C	Anemómetro de tres copas ligeras y veleta	Met One Instruments	Grants Pass OR
Dirección de viento	020C	Anemómetro de tres copas ligeras y veleta	Met One Instruments	Grants Pass OR

2.2 Descripción del equipo ACSM

El ACSM es un espectrómetro de masas capaz de analizar la composición química del material particulado atmosférico no refractario menor a una micra (NR-PM₁) a través de un sistema complejo de colección, eliminación de elementos de fondo (gases), vaporización y análisis de iones (Ng et al., 2011). El NR-PM₁ está conformado por aquellas especies (compuestos orgánicos, sulfato, nitrato, amonio y cloruro) que son evaporadas

inmediatamente a 600°C bajo condiciones de vacío (600°C es la temperatura del vaporizador dentro del equipo).

Para este estudio, ACSM fue calibrado siguiendo el procedimiento descrito por Ng et al, (2011), utilizando nitrato de amonio y sulfato de amonio (explicado en la sección 2.2.1). Los aerosoles fueron muestreados de la azotea del edificio principal de LAA (4.5 m sobre nivel de superficie) utilizando un ciclón de aluminio revestido con teflón (modelo 1270; URG corporation, Chapel Hill NC) con un punto de corte 2.5 μm a 5 LPM. Un secador multitubo de Nafión (modelo PD-50T-12-MSS; Perma Pure LLC, Lakewood NJ) fue instalado antes de la entrada al ACSM para eliminar la humedad del aerosol. Una vez secado el aerosol, es transportado a través de una tubería de acero inoxidable para llegar a una entrada (inlet) que cuenta con un orificio crítico (120 μm) que regula la presión interna y externa del equipo (Liu et al., 2007) esto permite que el lente aerodinámico oriente todas las partículas y las enfoque hacia el vaporizador. En su paso atraviesan una cámara de vacío compuesta por 3 turbo bombas, respaldadas por una bomba de doble diafragma, cuya función es eliminar gases que pudieran causar ruido de fondo como O_2 y N_2 . Una vez que el haz de partículas ha cruzado la cámara de vacío, colisionan en un horno (vaporizador) con un filamento de tungsteno a 600°C que vaporiza de forma instantánea las partículas. Las partículas vaporizadas son inmediatamente bombardeadas por un haz de electrones (70eV) para ser ionizadas, para posteriormente ser detectadas a través de un sistema analizador de gases residuales (RGA) que consta de un sistema multiplicador de electrones (SEM) y un espectrómetro de masas tipo cuádruplo (Ng et al., 2011).

El tiempo mínimo que necesita el ACSM para poder cuantificar la concentración de PM es de 20 min. El programa de adquisición de datos fue ajustado para obtener una resolución temporal de 30 minutos. Para el análisis de la información, la eficiencia de recolección (CE) fue de 0.5 debido a que tuvo excelentes resultados al ser utilizado en campañas previas utilizando equipos AMS, que cuentan con la misma tecnología. Las incertidumbres para NR-PM₁ fueron estimadas entre -30 y +10% (Aiken et al., 2009; Salcedo et al., 2006)

2.3 Calibración del equipo ACSM

El laboratorio de Análisis Ambiental de la Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal (SMA-GDF) adquirió un equipo ACSM en 2012, que fue calibrado por la compañía Aerodyne Research Inc. (ARI) una vez terminado de fabricar.

El 10 de marzo del 2015 se realizó una calibración del ACSM ya instalado en el laboratorio de Análisis Ambiental., durante la cual se realizaron dos calibraciones:

- 1) Calibración de flujo
- 2) Calibración de la eficiencia de ionización

2.3.1 Calibración del flujo

Al realizar la calibración de flujo se observó que el orificio crítico original fue cambiado. El orificio original tenía un diámetro de 100 μm y permitía una presión en el lente de 1.1 torr y un flujo de 1.4 ccs^{-1} . El nuevo orificio crítico tiene un diámetro de 120 μm y permite una presión en el lente de 1.5 torr y un flujo de 2.1 ccs^{-1} . El parámetro de la presión toma mayor importancia en términos del funcionamiento del lente. Este cambio afectó al flujo volumétrico de entrada al equipo, sin embargo la presión del lente permanece dentro de un rango de operación del equipo de $\pm 30\%$. El cambio del orificio crítico se adecua a que el flujo permita la adecuada transmisión del lente aerodinámico. Debido a que la Ciudad de México se localiza a una mayor altura sobre el nivel del mar es necesario ajustar el flujo volumétrico que ingresa al equipo de acuerdo a la presión atmosférica de la ZMVM.

El ACSM no puede medir flujo de manera directa, por lo que se utiliza la medición de la presión del lente para poder calcular este parámetro. El flujo es proporcional a la presión del lente aerodinámico, el cual es medido de forma continua a una presión de 10 Torr con un medidor Baratron (MKS instruments). La relación entre el flujo del inlet y la presión es calibrada mediante la medición de la presión del lente mediante una serie conocida de flujos. La correlación entre el flujo y la presión del lente obtuvo un valor de $r=0.99$. La pendiente es igual a 1.72 y la ordenada al origen es de 0.45. La correlación entre ambas variables se muestra en la Figura 2.

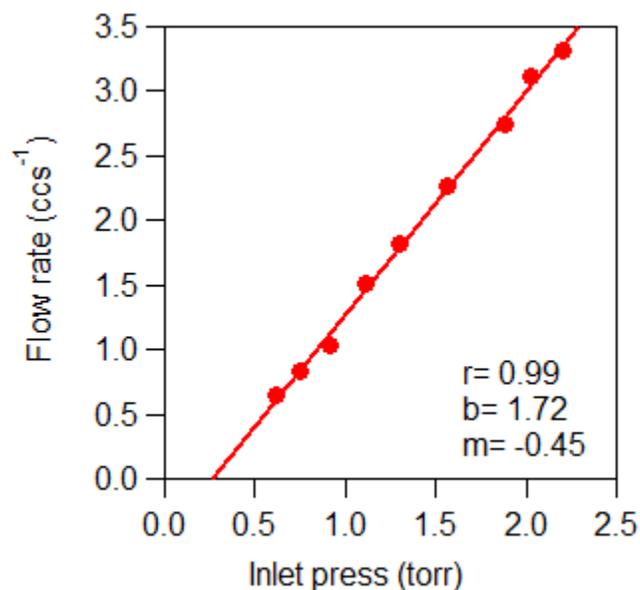


Figura 2. Correlación entre el flujo volumétrico y la presión en el lente aerodinámico, obtenida durante la calibración del ACSM de LAA

2.3.2 La calibración de la eficiencia de ionización

La eficiencia de ionización (IE) es un parámetro que determina el número de iones detectados por molécula de una especie específica (Jimenez et al., 2003a). Para poder llevar a cabo esta calibración el equipo necesita realizar un cambio de señal a masa; el cual lo logra utilizando una copa de Faraday y un multiplicador de electrones secundario (SEM). Debido a que ACSM no puede determinar la eficiencia de ionización para cada elemento, es necesario realizar una calibración que pueda ser directamente interpretado como un equivalente de diferentes especies (Ng et al., 2011). Es decir, podemos calcular la eficiencia de ionización haciendo referencia a una especie conocida. Para los equipos ACSM se lleva a cabo utilizando nitrato de amonio (NH_4NO_3) y sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) para poder calcular el parámetro eficiencia de ionización relativa (RIE). Esta calibración es ampliamente recomendada y es complementaria al cálculo del RIE_{NH_4} . La figura A 1 muestra la interface mediante la cual se calibraron los valores de RIE y RF para este proyecto.

El ACSM utiliza una copa de Faraday como instrumento para poder calcular la ganancia obtenida por la señal en bruto por un ión en particular. La eficiencia de la copa de Faraday disminuye con el tiempo, debido posiblemente al uso continuo y la contaminación. Como resultado de esto, se hace referencia a la señal del SEM contra la copa de Faraday como método para calcular la ganancia.

A partir de diciembre del año 2012 se realizaron actualizaciones que modifican el cálculo de la ganancia. Estos cambios omiten el uso de la copa de Faraday como método para obtener la ganancia, y se calcula directamente a través del SEM. Este nuevo esquema permite calcular la ganancia utilizando el SEM y la señal de N₂ mediante un ajuste de la misma hasta obtener una señal de 10⁻⁷ A (Croteau, 2011).

Al calibrar mediante este esquema se permite realizar una calibración de manera rápida del voltaje para poder mantener estable la temperatura del vaporizador y la emisión de corriente del filamento. Con este procedimiento se ajusta de manera semi-automática los valores con los cuales trabaja en equipo.

Los valores obtenidos en la calibración de RIEs se muestran en la **Tabla 2**. Se realizó la comparación entre los valores obtenidos en la literatura (Canagaratna et al., 2007), los valores utilizados durante MCMA-2003 (Salcedo et al., 2006), la calibración realizada por ARI y los obtenidos en esta última calibración (RAMA). El valor de RIE_{SO4} obtenido es menor al obtenido en comparación con los diversos estudios. Esto se debe probablemente a que en esta ocasión fue calculado directamente, mediante sales de (NH₄)₂SO₄. La comparación entre las relaciones entre la señal (N₂) y el factor de respuesta (RF) entre ARI y LAA muestran el mismo orden de magnitud, mientras que en MCMA este es mucho menor debido a la diferencias de resolución en los detectores utilizados. Finalmente, los valores obtenidos para los diferentes RIEs validan que el equipo trabaja de manera correcta y que estos valores de RIE son reproducibles y comparables con los conseguidos en los demás estudios.

Tabla 2 Parámetros de las calibraciones obtenidas por los autores Canagaratna et al. 2007, Salcedo et al., 2006, ARI y la calibración realizara en LAA

	Canagaratna et al. 2007	Salcedo et al, 2006 (MCMA-2003)	ARI	LAA
RIE _{org}	1.4	1.4	1.4	1.4
RIE _{NH4}	3.5-6	3.8-6.2	5.7	7.64
RIE _{SO4}	1.15	1.2	1.2	0.72
RIE _{NO3}	1.1	1.1	1.1	1.1
RIE _{chl}	ND	1.3	1.3	1.3
N ₂ (amps)	ND	8.0E+06	4.74E-08	8.98E-08
RF (amps)	ND	5.0E-06	2.02E-11	5.71E-11
N ₂ /RF	ND	6.3E-13	4.3E-04	6.4E-04

2.4 Cuantificación de la masa de aerosol

El equipo ACSM está basado en la tecnología que brinda soporte a los equipos AMS, por lo cual, es necesario realizar una conversión de la señal detectada (cantidad de iones) a concentración en masa de la especie s (C_s), por medio de la determinación de las señales iónicas de cada uno de los fragmentos espectrales de masa i ($I_{s,i}$) y su eficiencia de ionización (IE_s). Esta conversión se obtiene mediante la fórmula propuesta por Canagaratna et al. (2007), quien la adapto del cálculo propuesto por Jimenez et al. (2003)

$$C_s = \frac{10^{12} MW_s}{IE_s Q N_A} \sum_{all i} I_{s,i} \quad (1)$$

Donde C_s esta en $\mu\text{g m}^{-3}$. IE_s esta en unidades de iones/molecula, $I_{s,i}$ esta en unidades de iones/s. N_A es el número de avogadro, MW_s es el peso molecular de la especie s, Q es el tasa de flujo volumetrico de la muestra en el instrumento en $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, y 10^{12} es un factor de conversión. Debido a que la calibración de IE_s para todas las especies s no es posible, IE_s se debe expresar en terminos de IE de NO_3 , obtenida a partir de la calibración con particulas de NH_4NO_3 , expresandose de la siguiente forma.

$$\frac{IE_s}{MW_s} = RIE_s \frac{IE_{NO_3}}{MW_{NO_3}} \quad (2)$$

Donde RIE_s es la eficiencia relativa de ionización de la especie s comparada a NO_3 (Jimenez et al., 2003b). Este método nos indica que las señales de partículas a cualquier m/z pueden ser interpretadas como una concentración de masa de aerosol equivalente basada en una calibración de nitrato. Es decir, solo se necesita conocer el patrón de fragmentación del ión para poder escoger el RIE_s adecuado (Canagaratna et al., 2007; Jimenez et al., 2003b). El nitrato es utilizado como calibrador primario debido a que produce la mayoría de sus señales en dos m/z 's (30 y 46) y es lo suficientemente volátil para que se evapore con un valor cercano al 100% de eficiencia en el vaporizador, sin dejar residuos significativos de fondo en el espectrometro de masas (Canagaratna et al., 2007).

En los sistemas AMS, el equipo electrónico de alta resolución temporal permite la medición precisa de un solo ion o una sola partícula, sin embargo esto no es posible en el ACSM, debido a que los componentes electrónicos tienen una menor capacidad de resolución temporal. Por lo que en la práctica, la calibración del ACSM está basada en la determinación de un factor de respuesta (RF) del instrumento, utilizando NH_4NO_3 . Una concentración conocida de partículas de NH_4NO_3 debe ser muestreada por un differential mobility analyzer (DMA) y un condensation particle counter (CPC) la suma de las señales de los iones representa la mitad de NO_3 la cual es registrada con el ACSM. RF_{NO_3} es medido en unidades de amperes de señal por $\mu g m^{-3}$ de muestra de aerosol. Cuando se normaliza al caudal volumétrico de la muestra de calibración Q_{cal} y la ganancia del multiplicador G_{cal} (aprox 20000), RF_{NO_3} es proporcional a la eficiencia de ionización del NO_3 según la siguiente fórmula (Ng et al., 2011):

$$IE_{NO_3} * \frac{N_A}{MW_{NO_3}} = \frac{RF_{NO_3}}{Q_{cal} G_{cal}} \quad (3)$$

La combinación de las ecuaciones (1) y (3) dan como resultado el cálculo de la concentración en masa de las especies analizadas. Sin embargo falta agregar en la fórmula las correcciones debido a la transmisión del cuadrupolo ($T_{m/z}$), y la eficiencia de colección (CE), así como la ganancia real con la cual está trabajando el equipo. La ecuación final reportada por Ng et al. (2011) para calcular la concentración se expresa de la forma

$$C_s = \frac{CE}{T_{m/z}} * \frac{10^{12} Q_{cal} G_{cal}}{RIE_s RF_{NO_3}} \frac{1}{QG} \sum_{alli} IC_{s,i} \quad (4)$$

La corrección debida a la eficiencia de la transmisión se realiza debido a la misma, va disminuyendo a medida que se aleja de las señales de baja m/z. Para corregirlo el equipo utiliza un estándar interno de naftaleno, el cual utiliza los patrones de fragmentación de esta molécula y los compara ajustando los valores de referencia para determinar $T_{m/z}$. los picos en las señales m/z (50+51) se utilizan como referencia de la eficiencia de transmisión igual a 1. La eficiencia de colección se obtiene de la suma de tres factores 1) el corte del tamaño de la partícula 2) la forma de la partícula y 3) la posibilidad de que la partícula rebote en el vaporizador en lugar de evaporarse. Para este estudio se utilizó un valor $CE=0.5$ debido a que es utilizado el mismo sistema para la recolección de PM, además de que ha mostrado excelentes resultados en las campañas MILAGRO y MCMA-2003 realizadas con equipos similares en la ZMVM (Aiken et al., 2009; Salcedo et al., 2006).

2.5 Cálculo de la acidez

Con la finalidad de poder establecer diferencias entre las concentraciones, ciclos diurnos y composición de las especies en el NR-PM₁ Se realizó un balance iónico con las especies inorgánicas. Se partió de la premisa que todos los aniones inorgánicos son neutralizados en forma de sales de amonio como NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl

Para poder determinar la acidez de NR-PM₁, se calculó la cantidad de amonio predicho (NH_{4pred}) para poder neutralizar completamente las especies sulfato, nitrato y cloruro presente en el aerosol, utilizando la ecuación (5)

$$NH_{4pred} = 18 \left(\frac{2[SO_4^{2-}]}{96} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[Cl^-]}{35.5} \right) \quad (5)$$

Donde $[SO_4^{2-}]$, $[NO_3^-]$ y $[Cl^-]$ son las concentraciones de sulfato, nitrato y cloruro medidas por ACSM en $\mu g m^{-3}$. Esta ecuación toma por hecho que todos los aniones inorgánicos son neutralizados en forma de sales de amonio (NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl) como se había mencionado anteriormente.

La determinación del amonio faltante ($NH_{4_{miss}}$) se obtiene mediante la diferencia entre el amonio predicho ($NH_{4_{pred}}$) y el amonio medido por el ACSM ($NH_{4_{meas}}$) como lo indica la ecuación (6)

$$NH_{4_{miss}} = NH_{4_{pred}} - NH_{4_{meas}} \quad (6)$$

Donde $NH_{4_{miss}}$ está dado en $\mu\text{g m}^{-3}$.

En caso de que no existiera la cantidad suficiente de NH_4 para poder neutralizar el SO_4 o NO_3 existente, se llevaría a cabo una neutralización parcial. Lo que implicaría que las sales de amonio se neutralicen en forma de bisulfato de amonio (NH_4HSO_4). La cantidad de amonio predicho que se neutralizó en forma de bisulfato de amonio se calculó utilizando la ecuación (7).

$$NH_{4_{pred_bis}} = 18 \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{96} + \frac{[NO_3^-]}{62} + \frac{[Cl^-]}{35.5} \right) \quad (7)$$

2.5.1 La prueba de Kruskal Wallis

Las mediciones realizadas de todas las variables tanto PM, meteorológicas y gases, muestran una distribución las cuales no siguen un comportamiento normal, sino que su única característica en común es que son continuas. Al comparar medias entre dos muestras es común que estas lleguen a presentar un valor muy similar; sin embargo su distribución es completamente diferente. Para poder analizar este tipo de parámetros se decidió utilizar pruebas no paramétricas. La prueba de Kruskal-Wallis nos ayuda a realizar pruebas cuando existe una igualdad entre las medias y se desea omitir la suposición que las muestras fueron seleccionadas de poblaciones con distribución normal (Walpole et al., 2010).

La prueba de Kruskal Wallis (H) es una prueba no paramétrica utilizada para diferenciar poblaciones que no siguen una distribución normal y muestran independencia de

poblaciones idénticas. La prueba se lleva a cabo utilizando el estadístico H calculado con la ecuación (8) para después realizar una prueba de hipótesis.

$$H = \frac{12}{n(n+1)} \sum_{i=1}^k \frac{R_i^2}{n_i} - 3(n+1) \quad (8)$$

Este estadístico es parecido a una distribución chi-cuadrada (χ^2) con $(k-1)$ grados de libertad en caso que la hipótesis nula (H_0) de poblaciones iguales sea verdadera. Para realizar esta prueba se selecciona un grado de significancia (α) y los grados de libertad corresponden con $v = k - 1$.

Si el estadístico H recae en la región donde $H > \chi_{\alpha}^2$, se rechaza H_0 con un nivel de significancia (α); de lo contrario se acepta H_0 . (Walpole et al., 2010)

2.6 Información sobre los cálculos

Todos los calculos estadisticos fueron realizados con la ayuda del software IGOR Pro V6.72 (Wavemetrics, 2015). Para los análisis de regresion lineal, el valor que se tomo en cuenta fue el coeficiente de Pearson (r), a excepción de algunos casos en donde se mencione el coeficiente de determinación (r^2).

Capítulo 3

Resultados

3.1 Análisis de calidad de los datos del ACSM

El análisis de la calidad de los datos consistió en llevar a cabo pruebas que aseguraran la calidad de la información obtenida mediante el ACSM. Las pruebas consistieron en analizar de manera visual y estadística las series temporales en las que se mostraran variaciones o inconsistencias. Las series temporales analizadas fueron:

- Presión del Intel (inlet pressure).
- Temperatura del vaporizador.
- Arranques del sistema (reinicio del equipo).
- Cambios en la señal de N2 (air beam).
- Variaciones en la temperatura del vaporizador.

3.2 Correcciones a la serie temporal. Información eliminada (Blacklist)

Al analizar la información del ACSM mediante las herramientas de diagnóstico del software del equipo, se observaron irregularidades relacionadas con alteraciones en el funcionamiento del equipo. En la Figura 3 se puede observar las series temporales que muestra el panel de diagnóstico de esta campaña. En esta figura, la primera parte nos indica que el equipo fue reiniciado varias veces; la segunda parte indica cambios en la presión en el lente; el tercer panel señala cambios en la señal obtenida de N2 o airbeam y el último panel indica los cambios en la temperatura del vaporizador (vapT).

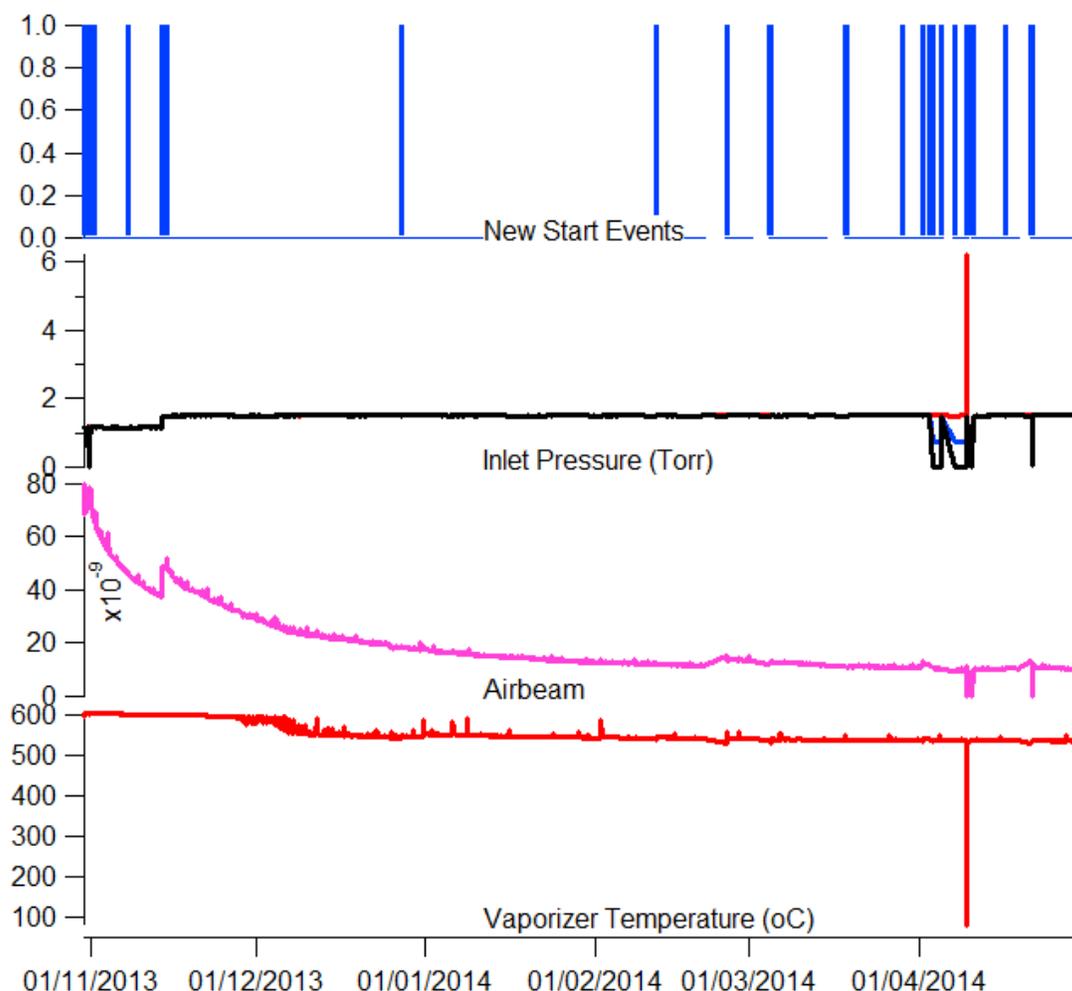


Figura 3. Esquema de las series temporales antes de correcciones de nuevos arranques del equipo, presión en el lente, señal de N2 (Airbeam) y temperatura del vaporizador.

El día 13 de noviembre de 2013, se cambió el orificio crítico, de 100 μm por uno de 120 μm . Los datos obtenidos antes de esta fecha mostraron inconsistencias relacionadas con variaciones de presión en el inlet y reinicio del equipo por actualizaciones del sistema operativo del PC. Se eliminaron los datos del ACSM anteriores al cambio del orificio crítico, y los datos en los cuales existía variación entre la presión en el lente al momento de la apertura y cierra. La mayoría de estas variaciones en la presión también están relacionados con nuevos eventos (arranques) del equipo. La causa de estos nuevos arranques se debió a las actualizaciones automáticas del sistema operativo del ordenador, provocando que se reiniciara el equipo.

Existe una variación en el sensor de temperatura del vaporizador, el cual muestra un decaimiento cercano a 100°C de manera paulatina a lo largo del periodo de muestreo. Se analizó esta variación y se sospecha en un error en el sensor, por lo que se examinó y no se encontró evidencia de que esta variación afectará a las mediciones del ACSM. En total se eliminaron 3075 datos relacionados con los cambios en la presión en el inlet, nuevos arranques y cambios en la señal de N2.

3.2.1 Valores de eficiencia de ionización relativa

Se compararon las concentraciones totales (ACSM total) obtenidas con el ACSM utilizando los valores obtenidos con las calibraciones realizadas por Aerodyne (ARI) y las realizadas en las instalaciones de LAA. Para calcular la concentración total, se sumaron las concentraciones de todas las especies medidas por el ACSM (sulfato, nitrato, amonio, cloruro, orgánicos). Como se muestra en la

Figura 4 las series temporales totales siguen la misma tendencia. Sin embargo, la serie temporal obtenida por ARI (ACSM ARI) mostraba una concentración 37-48% menor que la obtenida por la calibración realizada en LAA (ACSM RAMA). La correlación entre ambas es alta ($R^2= 0.99$).

Se eligió trabajar con la calibración realizada en LAA debido a que esta se realizó en las instalaciones en donde se hizo el muestreo, por lo que las condiciones son las mismas; además, se realizó la actualización de los valores para RF, RIE_{NH_4} y RIE_{SO_4} , así como una nueva calibración del flujo. Para validar los resultados obtenidos con esta calibración se comparó las mediciones realizadas por un Tapered Element Oscillating Micro-balance (TEOM) con cabezales para partículas menores a 1 μm (PM_1) y 2.5 μm ($PM_{2.5}$), las cuales se compararon las concentraciones totales realizadas con la calibración ACSM RAMA como se muestra en la Figura 5.

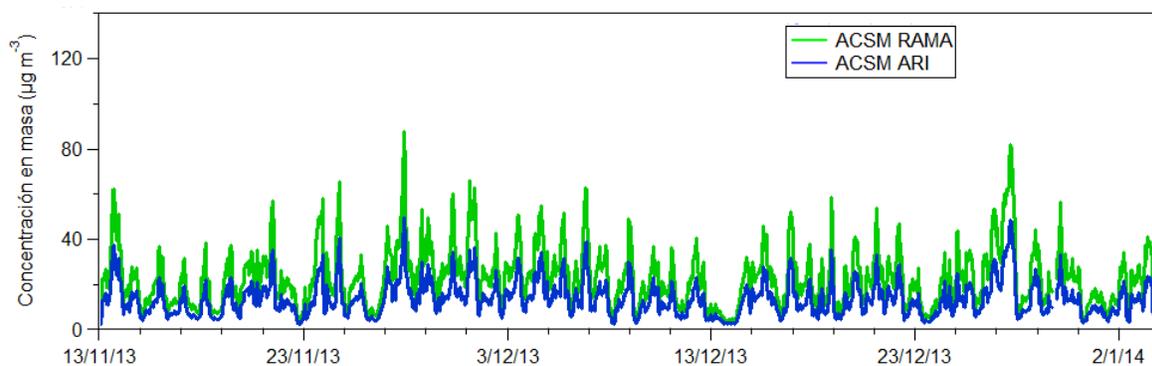


Figura 4 Comparación entre las series temporales ACSM total ($\text{SO}_4+\text{NO}_3+\text{NH}_4+\text{chl}+\text{org}$) para las calibraciones realizadas por ARI (azul) y la realizada para este estudio (verde).

La concentración total obtenida ACSM total es ligeramente menor (~ 10 a 50%) a la obtenida por el equipo TEOM PM_1 y $\text{PM}_{2.5}$. Cabe recordar que TEOM mide la masa total de las partículas, es decir no realiza una especiación química como lo realiza el ACSM y tiene una precisión de $\pm 2.5 \mu\text{g m}^{-3}$. Por lo que existe una diferencia entre las mediciones. El ACSM no puede medir compuestos refractarios (que se evaporan a temperaturas mayores a 600°C) como el carbón negro, compuestos geológicos y metales. Cabe mencionar que este rango de incertidumbres se encuentra dentro del error esperado, las incertidumbres para el ACSM son de -10 a $+30\%$ (Aiken et al., 2009; Salcedo et al., 2006), lo que correspondería a la proporción de metales, suelo y elementos geológicos que fueron determinados en MILAGRO ($\sim 20\%$) y MCMA-2003 ($\sim 15\%$). Por estos motivos se eligió continuar trabajando con la calibración realizada en LAA y todos los datos mostrados a partir de este señalamiento corresponden a los valores realizados con esta calibración.

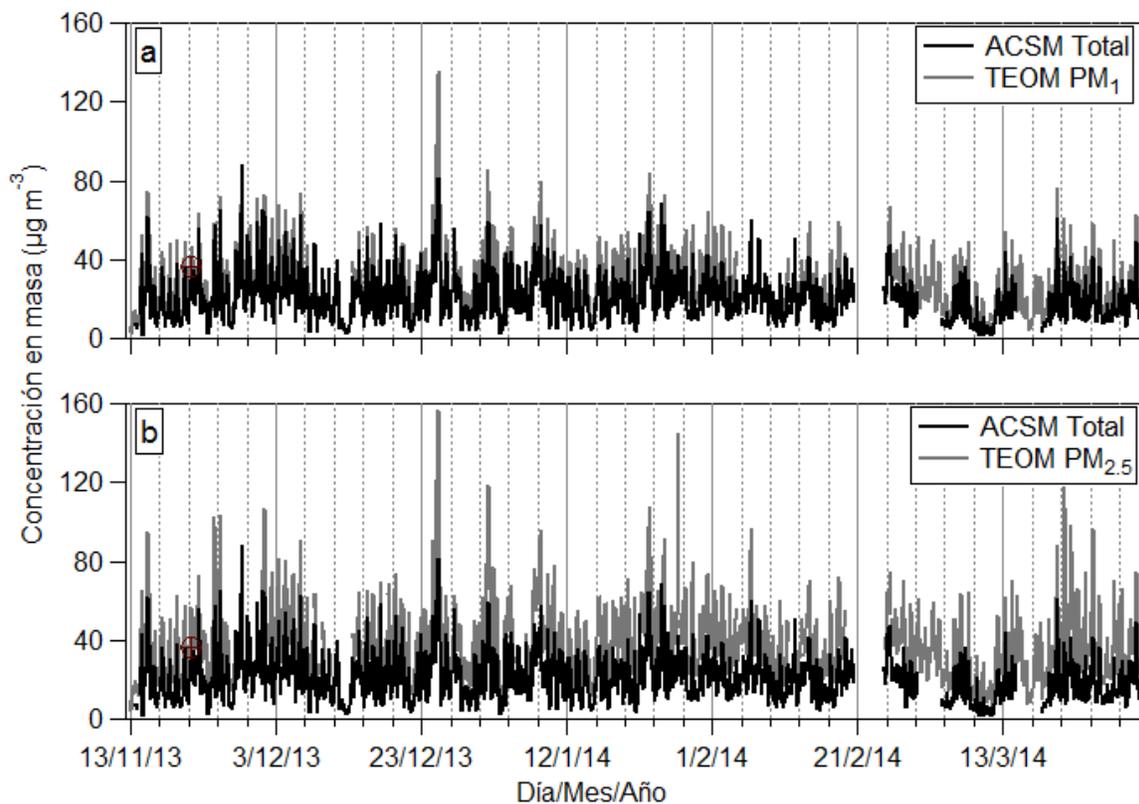


Figura 5. Comparación entre las series temporales de ACSM total vs a) TEOM PM₁ y b) TEOM PM_{2.5}. La línea intermedia señala el final del periodo ácido y el inicio del periodo neutro como se explica en la sección 3.5

Las series temporales realizadas con TEOM (PM₁ y PM_{2.5}) son mayores que las de ACSM Total en ambos casos (el equipo TEOM en ocasiones tiene variaciones en la concentración debido a la cantidad de humedad contenida en la muestra). Esto posiblemente se deba a que ACSM únicamente registra NR-PM₁, es decir, no mide la totalidad del PM₁ faltarían compuestos metálicos y geológicos, así como carbón negro (BC). Asumiendo que BC es el componente refractario principal del PM₁ (Schwarz et al., 2008), sumamos BC y ACSM total (ACSM+BC) de manera que obtenga una mejor comparación con equipos que miden PM₁. La concentración en masa de BC fue calculada a partir del cambio en la atenuación óptica a través de un canal de 880nm utilizando una sección transversal de absorción de masa de 7.77m²g⁻¹. La precisión de estas mediciones fueron <10%

La Figura 6 muestra el diagrama de dispersión de ACSM total al cual se le han sumado las mediciones de BC con la finalidad de complementar las mediciones del ACSM en la figura se observa como ACSM+BC.

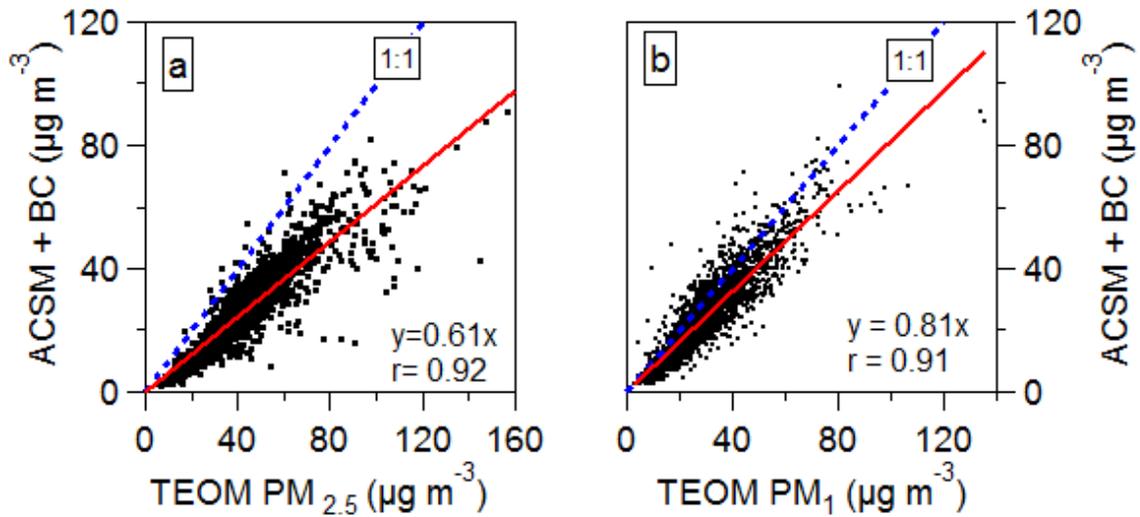


Figura 6. Diagramas de correlación de ACSM+BC vs a) TEOM $\text{PM}_{2.5}$ y b) TEOM PM_1 . La línea roja señala el ajuste con ordenada $a=0$. La línea azul punteada señala la relación 1:1.

Al comparar las mediciones de ACSM+BC vs TEOM PM_1 se observa que los datos están muy cercanos a la línea 1:1. Las diferencias de concentración entre ACSM+BC y TEOM PM_1 se deben probablemente a varias causas como ruido propio del equipo, y la falta de elementos geológicos y metales. En la comparación de ACSM+BC vs TEOM $\text{PM}_{2.5}$ se observa que los datos están cargados hacia el eje de las abscisas (TEOM $\text{PM}_{2.5}$) probablemente debido al mayor tamaño de partícula, además de la falta de compuestos geológicos y metales. Esta diferencia se puede observar en el cambio de pendiente, al compararla con TEOM PM_1 la pendiente está más cercana a 1 ($m=0.81$), a diferencia de TEOM $\text{PM}_{2.5}$ que es menor ($m=0.61$).

3.3 Análisis de la calidad de los datos (especies)

Además de comparar las mediciones de concentración total del ACSM se realizó una evaluación de la calidad y comportamiento de cada una de las especies principales. Es por eso que se evaluaron los fragmentos de nitrato (NO_3), sulfato (SO_4), amonio (NH_4), cloruro (Cl) y orgánicos (Org).

Para poder evaluar cada uno de los fragmentos se siguieron las recomendaciones otorgadas por Qi Zhang (2004) para la evaluación de la información utilizando los procedimientos y rutinas del software del ACSM y AMS. Cada uno de las especies fue

analizada de acuerdo con su patrón de fragmentación, el cual es incluido dentro de la tabla de fragmentación desarrollada por Allan et al. (2004), así como la comparación de cada una de las fracciones con las reportadas por Salcedo et al. (2006). El ACSM utiliza una ionización mediante 70eV comparable con la fragmentación de 75eV de NIST; sin embargo ambos patrones de fragmentación son equiparables, por lo que no representa algún obstáculo para su validación.

3.3.1 Evaluación de la especie amonio (NH_4)

La tabla de fragmentación del ACSM nos indica para cada relación masa/carga (m/z) la proporción y los fragmentos que forma cada una de las señales de los iones al ser identificados en el analizador de masas y que forman cada una de las especies. Para el fragmento de NH_4 , la tabla de fragmentación nos indica que se forma a partir de las señales de los fragmentos m/z 17, 16 y 15.

En la tabla de fragmentación se identifica que el fragmento m/z 15 es totalmente dependiente del fragmento m/z 16 por lo que su contribución consiste en multiplicar por 1.1 el fragmento 16.

La serie de tiempo de los fragmentos m/z 17 y 16 son las que van a definir la contribución de la fracción de NH_4 . Su serie temporal tenía cambios repentinos en la señal (spikes), sin observarse una razón aparente de estos como se muestra en la figura 7 (estos cambios no se observaron en los iones correspondientes a otras especies). Esto ocurría para ambos fragmentos (m/z 17 y 16). Por lo que se buscó una manera en las cuales se pudieran corregir los spikes sin afectar a las demás mediciones.

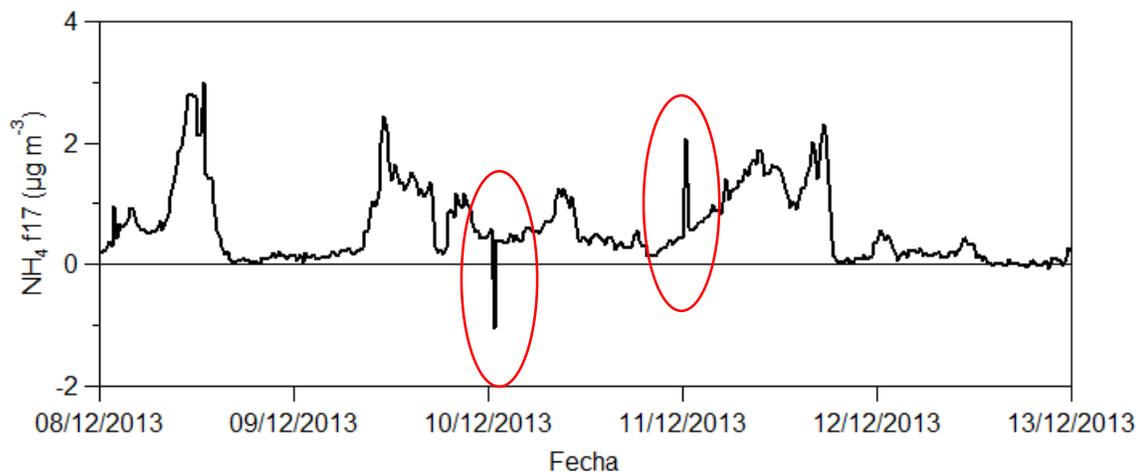


Figura 7. Ejemplos de inconsistencias (spikes) encontradas y eliminadas en la serie temporal de la especie NH₄ m/z 17

La manera en la cual se pudo identificar si la señal tenía una variación atípica era mediante la suma del valor de la señal anterior y la señal siguiente al valor de la señal a analizar. Es decir utilizando la formula

$$s = \frac{P_{i-1} + P_{i+1}}{2} - P_i \quad (9)$$

Donde s es el valor de la señal a corregir, P es la señal, del fragmento, i es el índice de la serie de tiempo.

Lo que continuo a la evaluación fue identificar a las señales que superaran el valor de 3 veces la desviación estándar y corregirlas con el valor promedio de las señales anterior y siguiente a los puntos a corregir.

Se aplicó la misma corrección ambos fragmentos y se obtuvo una serie de tiempo total para la fracción de NH₄ como se muestra en la Figura 8. Además se pudo reducir la dispersión de la señal obtenida por el mismo fragmento.

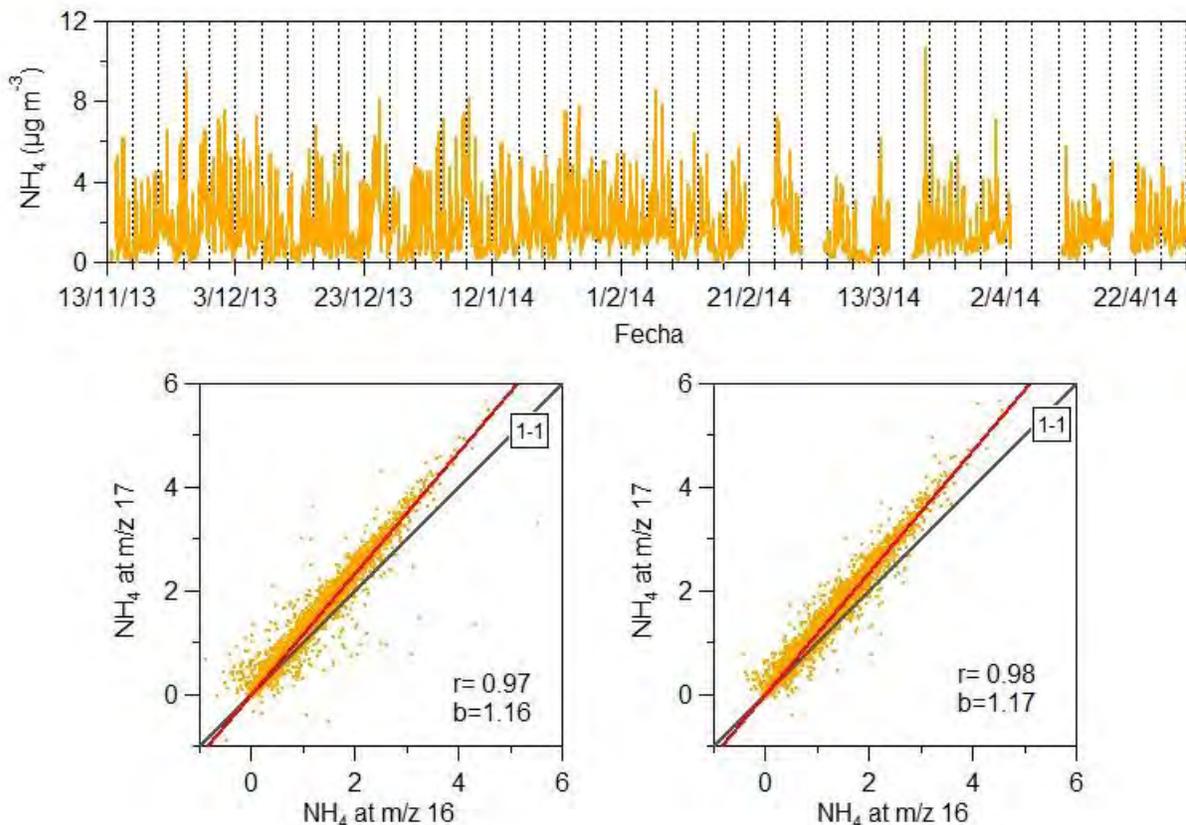


Figura 8. a) serie temporal corregida de la especie NH_4 . b) diagrama de dispersión entre los fragmentos NH_4 m/z 17 y 16 originales. c) diagrama de dispersión entre los fragmentos de NH_4 m/z 17 y 16 corregidos.

Se logró reducir la dispersión entre los fragmentos m/z 16 y 17 al pasar de $R=0.97$ a 0.98 y se eliminaron con esto algunos valores negativos. Un dato clave en esta corrección es que Zhang et al. (2004) menciona que la relación entre los fragmentos de NH_4 17 y 16 debe ser aproximadamente 1.1 lo cual se mantiene aunque se incrementa ligeramente al pasar de 1.16 a 1.17.

3.3.2 Evaluación de la especie nitrato (NO_3)

La evaluación de la fracción de nitrato (NO_3) consistió en analizar los fragmentos de las señales m/z 46 y 30. La correlación entre estas señales es bastante buena con un valor de $r=0.97$. Este análisis muestra un comportamiento lineal al tener una pendiente de 0.61. A partir de los lineamientos descritos por Zhang et al. (2004) se sugiere que el cociente entre los fragmentos m/z 46 y 30 debe ser oscilar entre 3 y 6. El hecho que estos valores tengan una buena correlación es indicativo de una buena calidad de los datos. Esto no indica que

los datos deban modificarse o que se necesite realizar una corrección adicional. La Figura 9 muestra la correlación entre los fragmentos m/z 46 y 30 de la fracción de NO₃

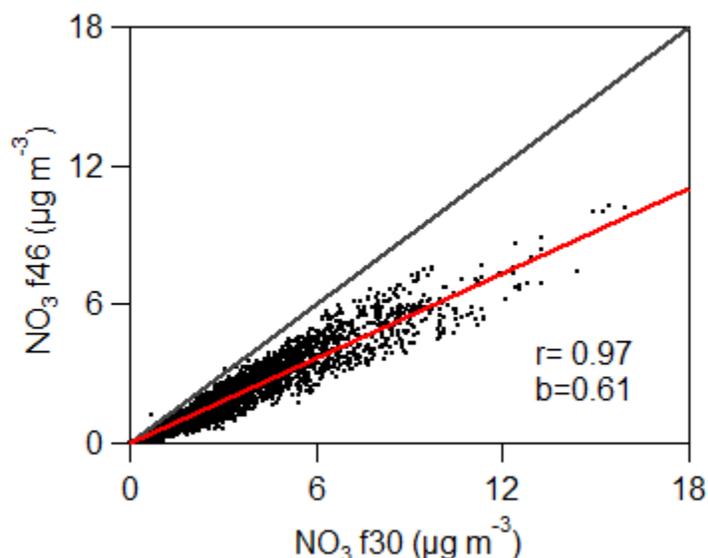


Figura 9. Correlación entre los fragmentos de NO₃ f46 y f30. La línea roja es el ajuste lineal con a=0. La línea gris muestra la relación 1:1

3.3.3 Evaluación de la especie sulfato (SO₄)

Existen diversos fragmentos que corresponden al ion sulfato. Por lo que es necesario evaluar cada uno de los posibles fragmentos en los cuales pudo haberse fragmentado. Estos fragmentos corresponden a las señales encontradas a las m/z 98, 81, 80, 64 y 48. La evaluación de cada uno de los fragmentos se analiza tomando en cuenta el cociente entre cada uno de los fragmentos y la señal que se produce en m/z 48. La importancia de estos fragmentos radica en la probabilidad de que fragmentos que se pueden formar a partir del H₂SO₄ como SO₃, SO₂ y SO

En la Figura 10 se muestra la correlación existente entre los fragmentos 98, 80, 81 y 64 respecto al fragmento 48.

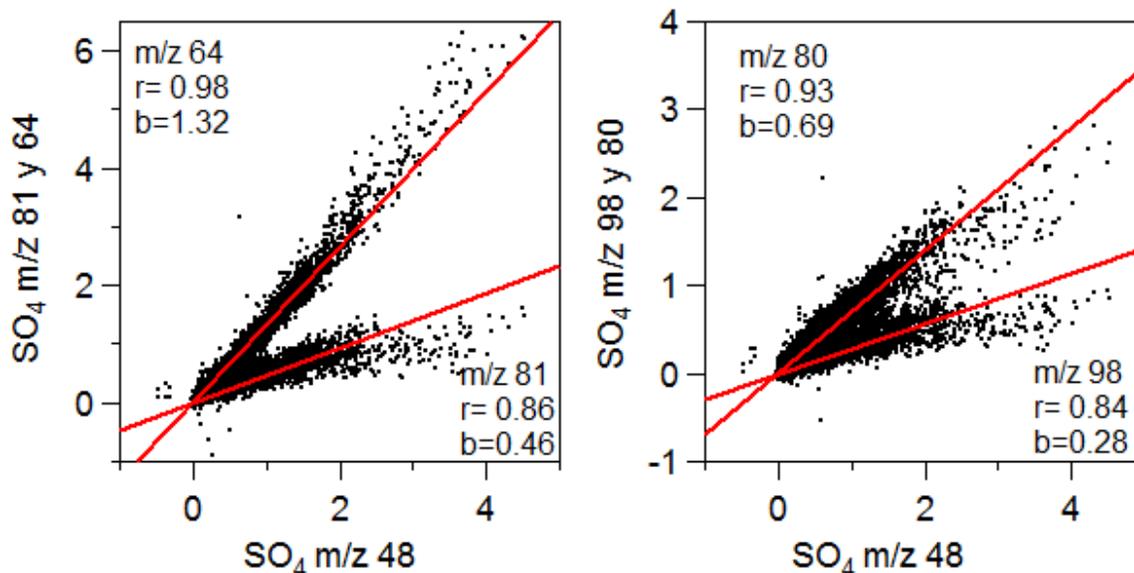


Figura 10. Diagramas de dispersión de los fragmentos de la especie SO_4 . Cocientes de la relación de los fragmentos de SO_4 m/z a) 81 y 64 contra m/z 48. b) SO_4 m/z 98 y 80 contra m/z 48.

Los valores de las correlaciones se compararon con los obtenidos por Salcedo et al. (2006). Las correlaciones obtenidas y las pendientes en todos los casos fueron mayores a los valores obtenidos por Salcedo et al (2006). No se observó algún comportamiento atípico en la series de SO_4 por lo que se eligió no realizarle corrección adicional. Aunque si se identificaron periodos en los cuales las concentraciones son muy altas o variaciones en los fragmentos 98, 80 y 81.

3.3.4 Evaluación del fragmento Cloruro (Chl)

Para el análisis de la fracción de Chl se analizaron los fragmentos correspondientes a los fragmentos m/z 35 y 36. Estos fragmentos provienen de la fragmentación de HCl. Los fragmentos muestran una correlación $r=0.97$. Al comparar estos parámetros con los reportados por Salcedo et al (2006) se decidió no realizar alguna corrección adicional. En la Figura 11 podemos observar la dispersión que existe entre los fragmentos de Chl m/z 35 y 36.

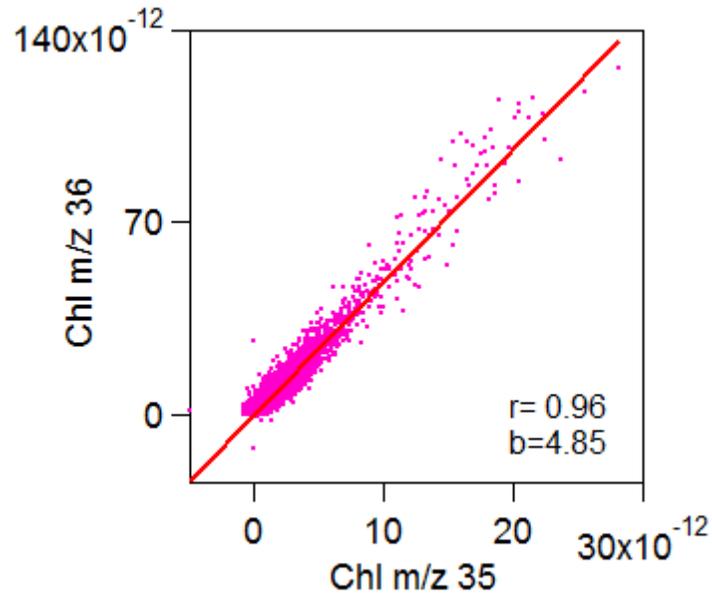


Figura 11 Correlación ente los fragmentos de Chl m/z 35 y 36

3.3.5 Evaluación de la fracción Orgánica

El análisis de la fracción orgánica es muy complicado debido a la gran cantidad de fragmentos que corresponden a una diversa cantidad de compuestos que se pueden encontrar en la atmósfera y en la forma en la cual se pueden llegar a fragmentar. La selección de los fragmentos se realiza según la información de la tabla de fragmentación de Allan (Allan et al., 2004).

Se utilizó la herramienta average mass spectra sticks del ACSM para calcular y poder analizar cuáles son los fragmentos cuyos fragmentos son mayores como se muestra en la Figura 12

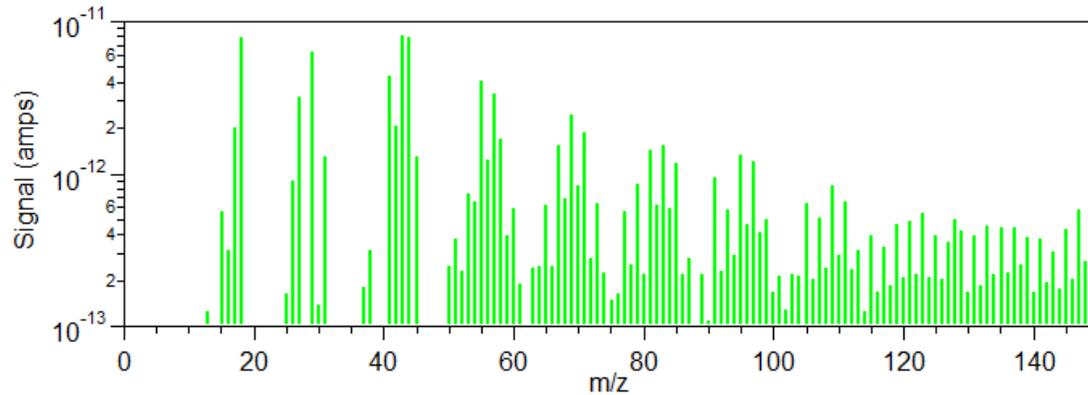


Figura 12. Average mass spectra sticks de la fracción orgánica

Las señales con mayor amplitud son las que pertenecen a las fracciones m/z 43 y 44. Para poder llevar a cabo un análisis de esta fracción se tomaron en cuenta las señales que son superiores a 2.5×10^{-11} amps. Se seleccionaron los fragmentos m/z 18, 27, 29, 43, 44, 55 y 57 para su análisis. Al analizar el fragmento 18 en la tabla de fragmentación se identificó que el fragmento m/z 18 depende totalmente del fragmento m/z 44 por lo que se decidió no analizarlo. Paso seguido se eligió analizar las correlaciones entre cada uno de los fragmentos para conocer si existía algún otro fragmento que tendría correspondencia o dependiera totalmente de un fragmento, los resultados de las correlaciones se muestran en la tabla 3. Las correlaciones entre los fragmentos f41-f55 y f57 son altas lo que indicaría cierta dependencia y/o que provienen de la misma fuente. Como en los casos de los fragmentos f43-f27-f55 y f57. Es necesario analizar el comportamiento diurno, sus incrementos en concentración, así como un análisis estadístico (media, desviación estándar, sesgo, entre otros) para conocer con mayor detalle el comportamiento de estas fracciones. De la misma manera un análisis mediante la técnica Positive Matrix Factorization puede ayudar a definir el posible origen y composición química de estas fracciones orgánicas.

Tabla 3. Correlaciones entre los fragmentos orgánicos analizados

R ²	27	29	41	43	44	55	57
27		0.7112	0.711	0.818	0.459	0.668	0.555
29			0.766	0.49	0.491	0.565	0.477
41				0.858	0.202	0.947	0.901
43					0.486	0.826	0.746
44						0.176	0.097
55							0.92
57							

Finalmente para poder validar la calidad final de los fragmentos de cada especie, en la tabla 4 se comparan las correlaciones obtenidas para cada una de las fracciones publicadas por Salcedo et al (2006) y las obtenidas en este trabajo. Cabe mencionar que los valores obtenidos son coeficientes de correlación (R^2) y no están ajustados con la ordenada al origen. Los resultados de las correlaciones de los fragmentos analizados son muy similares en ambos estudios. La pendiente es ligeramente mayor en la mayoría de las calibraciones LAA al igual que la correlación entre cada una de ellas.

Las correlaciones mostradas por Salcedo et al. (2006) y LAA dan certidumbre al análisis de calidad realizado a cada uno de los fragmentos y las especies. Con esto podemos afirmar que el equipo trabajo correctamente y los registros pueden ser comparables y reproducibles. El resume completo de las correlaciones de los fragmentos orgánicos comparados contra contaminantes criterio y gases se encuentra en el apéndice de este trabajo en la tabla AT 1

Tabla 4. Coeficientes y ecuaciones obtenidos en la campaña MCMA-2003 obtenidos por Salcedo et al (2006) y las calibraciones obtenidas por en laboratorio Vallejo (RAMA)

Ratio	MCMA-2003	LAA
NO ₃ f46/f30	0.94	0.96
	$y=0.44x-0.26$	$y=0.554x-1.2819$
NH ₄ f17/f16	0.95	0.97
	$y=1.09x+0.13$	$y=1.16x+0.016$
SO ₄ f64/f48	0.92	0.97
	$y=1.03x-0.03$	$y=1.3985x-0.066$
f81/f48	0.4	0.75
	$y=0.17x+0.05$	$y=0.37x+0.09$
f80/f48	0.8	0.88
	$y=0.25x+0.03$	$0.614x+0.08$
f98/f48	0.69	0.708
	$y=0.09x+0.02$	$y=0.23x+0.053$
Cl f36/f35	0.94	0.93
	$y=3.85x+0.02$	$y=4.7x+4.4e-13$

3.4 Descripción del material particulado

Las series temporales de las concentraciones en masa y fracción en masa de cada uno de las especies, al igual que la suma de todo el NR-PM₁ (ACSM total) se muestran en la Figura 13.

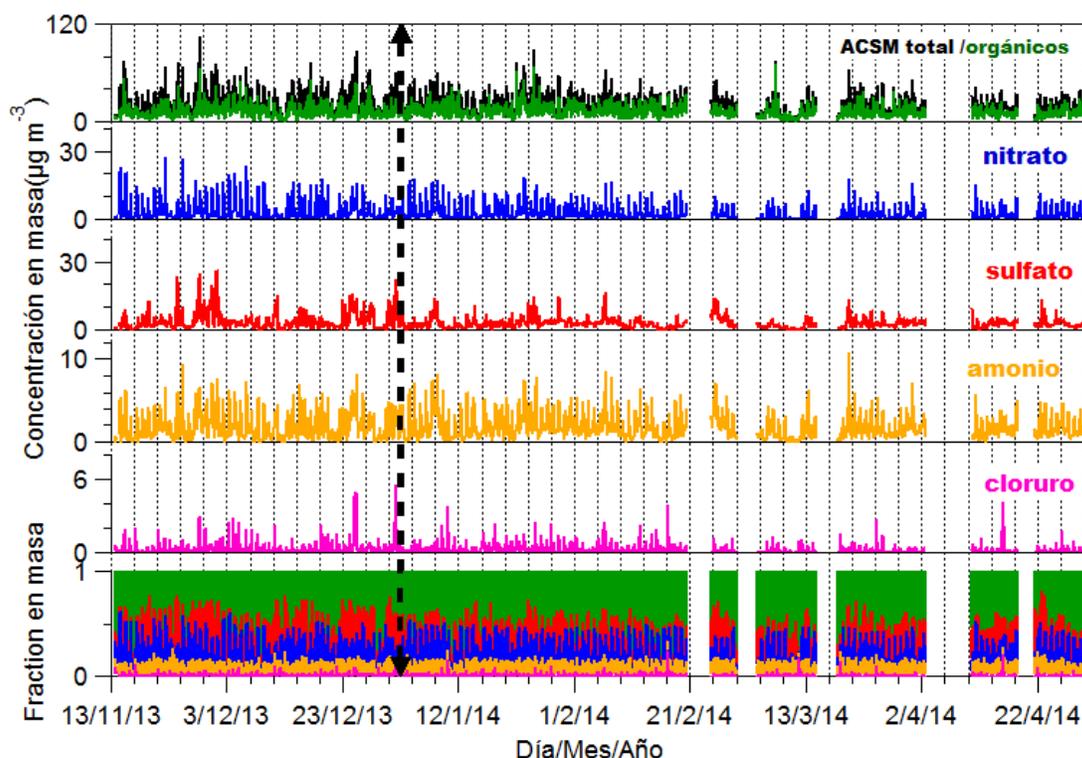


Figura 13. Series temporales de las especies obtenidas con el ACSM, y su fracción en masa. La línea negra muestra la separación entre los periodos ácido y neutro.

Las concentraciones promedio de NR-PM₁ obtenidas por el ACSM durante este proyecto fue de 20.15 µg m⁻³. Este parámetro representa la menor concentración reportada, al compararla con otros estudios realizados en la ZMVM con equipos similares. Comparado con MCMA-2003 (30.94 µg m⁻³) representó el 65.12% de las concentraciones promedio registradas durante aquella campaña; mientras que comparado contra MILAGRO-2006 (26.80 µg m⁻³) representó un 75.18% de las concentraciones promedio registradas durante aquella campaña. Una constante que se registra durante las tres campañas fue que los

compuestos orgánicos son quienes tienen una mayor representación, siendo MCMA-2003 la de mayor concentración promedio, seguido por MILAGRO y por último este proyecto (21.64, 17.30 y 11.95 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente). De las demás especies sulfato y nitrato aparecen en segundo y tercer lugar, seguidas por amonio y cloruro siendo la constante durante las tres campañas la de menor registros en concentración promedio.

La composición y concentración promedio de los aerosoles (refractarios y no refractarios) durante las campañas MILAGRO, MCMA-2003 y este proyecto se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Concentraciones promedio de PM en masa y porcentaje de este estudio (LAA), y de las campañas MILAGRO y MCMA-2003

	LAA		MILAGRO (T0) ¹		MCMA-2003 (CEN) ²		
	Nov. 13, 2013 - Abr. 30, 2014		Mar. 1 - Abr. 4, 2006		Mar. 31 - Mayo 4, 2003		
	($\mu\text{g m}^{-3}$)	%	($\mu\text{g m}^{-3}$)	%	($\mu\text{g m}^{-3}$)	%	
AMS NR-PM ₁	Orgánicos	12.0	59.3	17.3	64.6	21.6	69.9
	Sulfato	3.2	16.1	3.6	13.4	3.1	10.1
	Nitrato	2.9	14.4	3.5	13.1	3.7	11.9
	Amonio	1.8	9.0	2.0	7.7	2.2	7.0
	Cloruro	0.2	1.2	0.4	1.5	0.3	1.0
	ACSM total	20.2		26.8		30.9	
BC	3.03 [‡]		4.2 [*]		3.4 [*]		
Soil			1.7 [§]		2.1 [‡]		
Metales			1.0 [‡]				
PM _{2.5}	37.0 ^a		40.0 ^{b,3}		35.7 ^a , 40.0 ^c		
PM ₁	27.8 ^a		33.0 ^{b,3}				

[‡]PM_{2.5}; ^{*}PM_{2.0}; [§]PM₁; a) TEOM; b) OPC; c) Dusttrak; 1) Aiken et al., 2009; 2) Salcedo et al., 2006; 3) Querol et al., 2008

A lo largo de este proyecto, la fracción orgánica es la que tiene una mayor representación del período con un 59.32% de las mediciones ($\sigma=6.62$), en segundo lugar se encuentra sulfato con 16.07% ($\sigma=2.87$), seguido por nitrato con 14.38% ($\sigma=3.28$), amonio 9.03% ($\sigma=1.4$) y por último cloruro 1.20% ($\sigma=0.39$). En promedio sulfato es el segundo mayor componente de esta campaña, su concentración promedio fue menor a la registrada durante MILAGRO, pero ligeramente superior a MCMA-2003 (3.24, 3.60 y 3.14 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente). La tercera especie de mayor proporción durante esta campaña fue nitrato, aunque esta cantidad fue la menor registrada de las tres campañas por debajo de MILAGRO y MCMA (2.90, 3.50, 3.69 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente). Lo mismo sucedió con amonio (1.82, 2.0 y 2.17 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente). Por último, la especie cloruro es la especie con menor concentración promedio durante las tres campañas (0.24 $\mu\text{g m}^{-3}$), mientras que MILAGRO fue la de mayor registro (0.4 $\mu\text{g m}^{-3}$), ligeramente superior a MCMA-2003 (0.3 $\mu\text{g m}^{-3}$). Los días 25 de diciembre y el 1 de enero se observaron dos picos con altas concentraciones de sulfato y cloruro, probablemente debido a los fuegos artificiales de las celebraciones de navidad y año nuevo (Drewnick et al., 2006). Cabe señalar que existieron diferencias en las mediciones entre ACSM y AMS se pueden atribuir a la localización del sitio de medición y la fecha en la cual se realizó cada estudio. Esto cabe resaltarlo puesto que aún dentro de las mismas campañas hay diferencias entre las concentraciones registradas por los diferentes equipos. Este tipo de variaciones son esperadas, ya que cada equipo mide propiedades diferentes de PM y/o se enfoca en propiedades específicas, además de utilizar tecnología diferente para medir las propiedades del mismo. Por ejemplo un equipo TEOM (Oscilación armónica) y un OPC (dispersión de haz de luz láser) reportan concentración en masa de PM, sin embargo utilizan técnicas de medición y propiedades distintas del PM.

En la Figura 14 se representa la variación mensual y anual (2013-2015) de la concentración de $\text{PM}_{2.5}$ en las estaciones Camarones (CAM; 19°28'06.18" N, 99°10'10.95" O) y UAM-Iztapalapa (UIZ; 19°21'38.90" N, 99°04'25.96" O) de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico (SEDEMA, 2016b), ubicadas al noroeste y sureste de la Ciudad de México respectivamente. Se eligieron estas estaciones debido a la cercanía de los sitios donde se realizaron las campañas MCMA-2003 (CEN) y MILAGRO-LAA (CAM).

Las diferencias entre periodos y estaciones se observan en la variabilidad anual y mensual de las concentraciones.

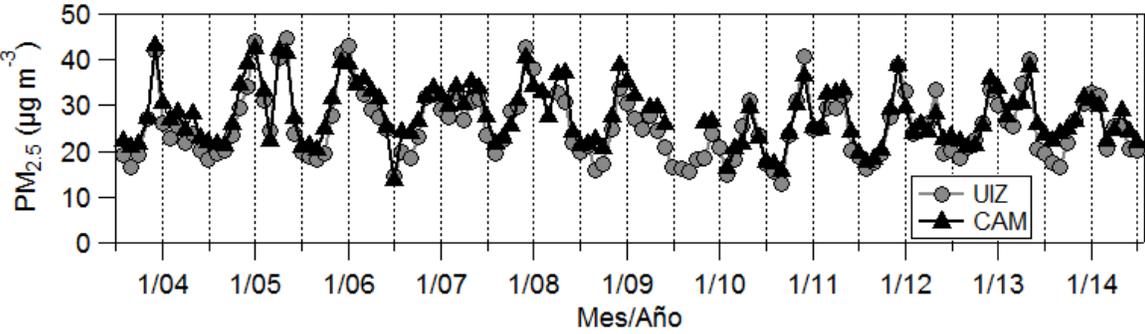


Figura 14. Variación mensual y anual de PM_{2.5} entre las estaciones CAM y UIZ

3.5 Acidez del material particulado

Durante las campañas MILAGRO y MCMA-2003 el balance iónico de las especies dio como resultado un aerosol de carácter neutro, con excepción de una semana durante MCMA-2003, donde el aerosol tuvo un carácter ácido. El balance iónico se logra al suponer que las especies inorgánicas de carácter ácido como sulfato, nitrato, cloruro, son neutralizadas por amonio y forman principalmente sales de sulfato de amonio, cloruro de amonio y nitrato de amonio (Carbone, 2013; Middlebrook et al., 2012). Durante este proyecto la serie temporal del amonio faltante ($\text{NH}_4_{\text{miss}}$) obtenida al utilizar el balance iónico (ver ecuación 6) a las especies inorgánicas se observa en la Figura 15a. En esta serie temporal podemos observar una diferencia en la cantidad de amonio faltante al principio y al final de la campaña. Esta diferencia es positiva durante el período del 13 de noviembre de 2013 hasta el 2 de enero de 2014. A partir del 2 de enero comienza un periodo en el cual la cantidad de $\text{NH}_4_{\text{miss}}$ es muy cercana a cero. Al primer periodo indica que el aerosol es ácido el segundo neutro. En la Figura 15b podemos se observa la cantidad de amonio medido ($\text{NH}_4_{\text{meas}}$) contra el amonio predicho ($\text{NH}_4_{\text{pred}}$) durante el periodo ácido, la tendencia de esta serie se encuentra por debajo de la línea 1 a 1, lo que indica que existe una menor cantidad de $\text{NH}_4_{\text{meas}}$ que de $\text{NH}_4_{\text{pred}}$ o bien un déficit de amonio. En la Figura 15c se analizó el caso donde la neutralización no se llevara a cabo completamente, es decir, en lugar de formarse una sal de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se estaría formando una sal de NH_4HSO_4 , llevando a cabo una neutralización incompleta. Finalmente en la Figura 15d se muestra la correlación entre $\text{NH}_4_{\text{meas}}$ y $\text{NH}_4_{\text{pred}}$ para el periodo neutro. En este caso la cantidad de amonio es suficiente para poder neutralizar completamente las especies de NO_3 , SO_4 y Cl

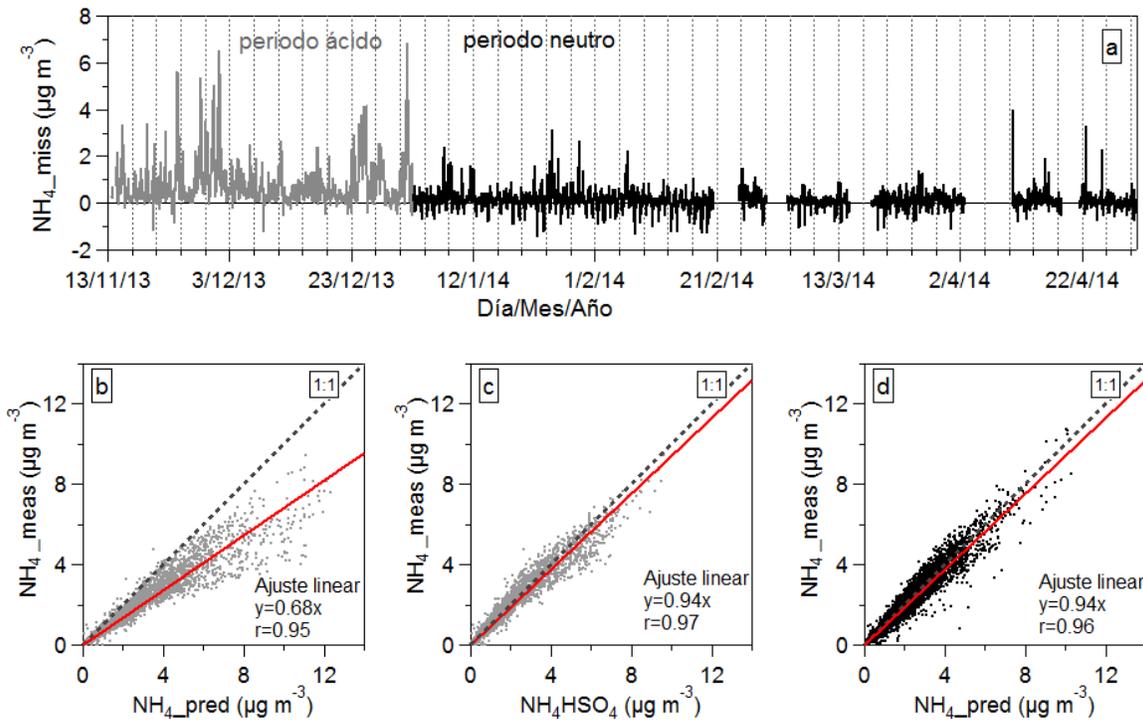


Figura 15. a) Serie temporal de NH_4_miss para los periodos ácido y neutro. b) Diagrama de dispersión entre NH_4_meas y NH_4_pred para el período ácido. c) Diagrama de dispersión entre NH_4_meas y NH_4_pred suponiendo una neutralización incompleta (NH_4HSO_4). d) Diagrama de dispersión entre NH_4_meas y NH_4_pred para el periodo neutro. La línea roja indica el ajuste lineal con $a=0$. La línea gris punteada indica la relación 1 a 1.

El ciclo diurno de NH_4_miss tiene un comportamiento parecido al ciclo diurno de la especie SO_4 durante el período ácido y a diferencia del período neutro. Como se puede observar en la Figura 16, el ciclo diurno de SO_4 realiza un incremento paulatino desde las 00:00 hasta 09:00 horas, seguido de un descenso en la concentración el cual se estabiliza hasta las 19:00 horas, a la par del ciclo diurno de NH_4_miss (ver Figura 16) durante el período neutro.

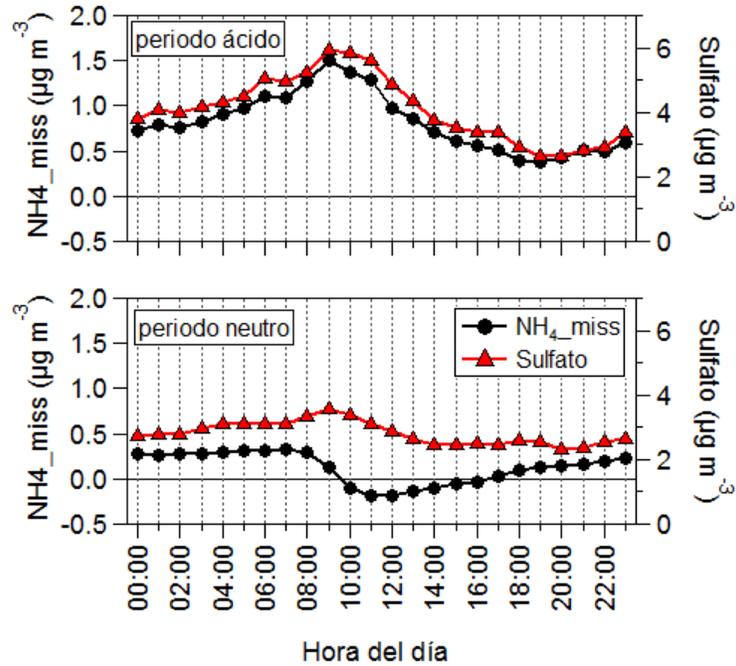


Figura 16. Ciclo diurno entre las especies NH₄_miss y la especie SO₄ para los periodos ácido y neutro.

En la Figura 17 se observa como el ciclo NH₄_miss se incrementa desde las 00:00 horas hasta las 10:00 horas y coincide en muy poco con el ciclo de NO₃, el cual al ser dependiente de la fotoquímica forma una campaña entre las 08:00 y 18:00 horas durante el periodo ácido. En el período neutro NH₄_miss cambia su ciclo diurno, ya que desde las 00:00 hasta las 09:00 horas se mantiene positivo, y de las 10:00 hasta las 16:00 es menor a cero, a diferencia del NO₃ que se mantiene con forma de campana, al igual que durante el período ácido variando aunque disminuye la concentración promedio, es decir, formando una campana más pequeña.

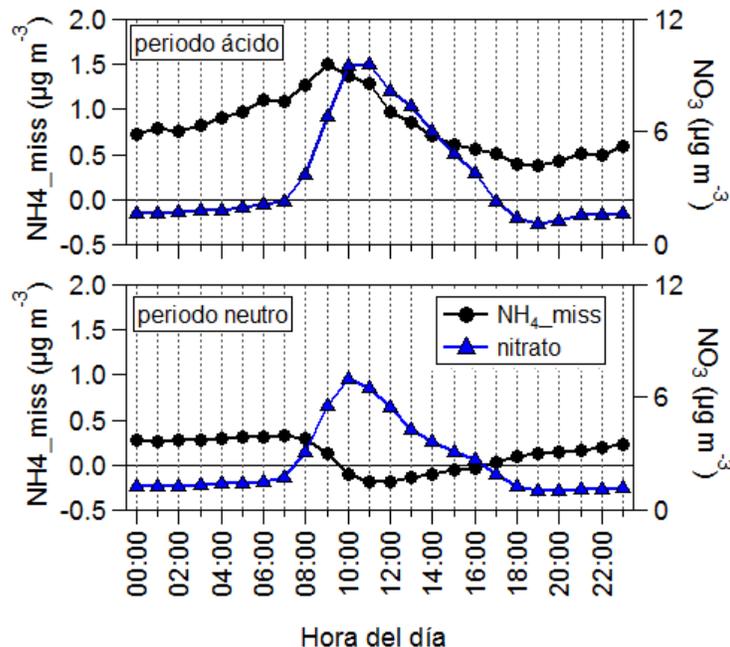


Figura 17. Ciclo diurno entre las especies $\text{NH}_4\text{-miss}$ y la especie NO_3 para los periodos ácido y neutro.

Si analizamos la influencia que tienen las dos variables con mayor concentración (SO_4 y NO_3) para poder evaluar $\text{NH}_4\text{-miss}$, podemos observar como SO_4 , es quien rige el comportamiento de esta. En la Figura 18 podemos observar como el comportamiento de la variable $\text{NH}_4\text{-miss}$ depende en mayor medida de SO_4 , que de NO_3 . La correlación de Pearson con SO_4 es alta ($r=0.9003$), mientras que con NO_3 la correlación es baja ($r=0.3881$), lo cual puede ser explicado mediante lo complejo de la fase de equilibrio del sistema ácido-base ($\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HNO}_3+\text{NH}_3+\text{H}_2\text{O}$) (Seinfeld and Pandis, 2012).

El ácido sulfúrico es un compuesto no volátil que existe principalmente en fase condensada (sólido o líquido); por el otro lado, el ácido nítrico y el amoníaco se dividen entre gas y fase condensada, dependiendo de la HR, temperatura y la concentración total de todas las especies en el sistema. En general, bajo condiciones ricas en amoníaco, NH_3 neutralizará a H_2SO_4 , para formar sales de sulfato, nitrato y amonio o permanecer en forma acuosa, lo cual dependerá de HR. Sin embargo, en el caso de que NH_3 sea insuficiente, el ácido sulfúrico sería parcialmente neutralizado (como bisulfato) y el ácido nítrico sería forzado a permanecer en fase gas. Durante la campaña MILAGRO, Fountoukis et al (2009) encontró que la atmosfera en la ZMVM era extraordinariamente rica en amoníaco, lo cual podría explicar la neutralidad del aerosol en aquel momento. En contraste, la figura 7 sugiere que durante noviembre y diciembre de 2013, el amoníaco presente en la atmósfera no fue

suficiente para neutralizar los ácidos sulfúrico y nítrico. Esta sugerencia es consistente con los resultados de Cady-Pereira et al. (2017), quien calculó las concentraciones de NH_3 sobre la ciudad de México durante 2013-2015 utilizando el instrumento Tropospheric Emission Spectrometer (TES) del satélite de la NASA-AURA, y encontró una tendencia estacional de las concentraciones de NH_3 con un mínimo durante septiembre-noviembre y un máximo durante marzo-mayo. Los resultados de Cady-Pereira et al. (2017), no solamente arrojan luz sobre la razón de la acidez del aerosol durante 2013, sino que indican una probable tenencia anual. Una vez más, sería importante poder realizar más campañas para poder validar esta hipótesis.

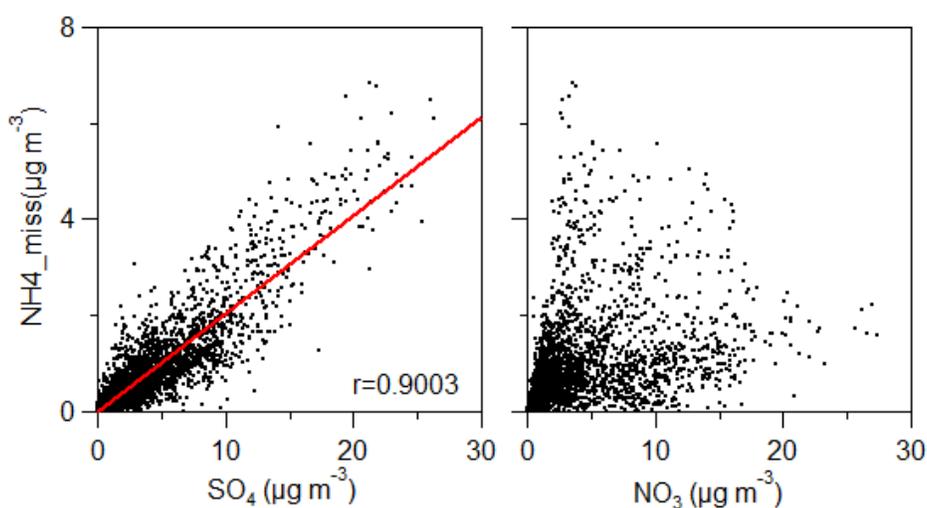


Figura 18. Correlación entre $\text{NH}_4\text{-miss}$ (ecuación 6) con SO_4 y NO_3 para el período ácido

A partir de este comportamiento se puede inferir que el SO_4 tiene una mayor influencia en el comportamiento ácido del aerosol durante el período ácido que el NO_3 ; este comportamiento cambia durante el período neutro para ambas especies. Durante la campaña MILAGRO, Fountoukis et al., (2007) reportó que la atmósfera en la ZMVM era extraordinariamente rica en amonio. A pesar de que esta medición se realizó durante la temporada cálida-seca en un año distinto al de este estudio, podría explicar la neutralidad del aerosol durante la segunda parte de este estudio. Weber et al., (2016) reportó que existe un incremento en la concentración del pH de los aerosoles en el sur de los EU, debido principalmente al incremento de emisiones de sulfato, mientras las concentraciones de amonio han permanecido constantes.

A partir de esta sección los resultados indicarán las tendencias y diferencias entre el periodo ácido y neutro. Las concentraciones promedio, desviación estándar, mínimos y máximos de cada especie por periodo se resumen en la Tabla 7. Para validar estas diferencias se realizó la prueba de Kruskal-Wallis (con un nivel de confianza de 99%, $\alpha=0.01$) para todas las especies observadas con ACSM, así como a las variables NH₄_miss, los contaminantes criterio, gases y variables meteorológicas. Los resultados obtenidos indican todos los parámetros son estadísticamente diferentes durante los dos periodos, a excepción de las especies org y NH₄. Los resultados de las pruebas se localizan en la tabla AT 2 localizada en el anexo de este trabajo.

De forma adicional, se realizaron diagramas de cajas y bigotes (Figura 20 y Figura 21) para todas las variables involucradas con la finalidad de poder observar de una manera más sencilla la diferencia entre periodos.

3.5.1 Determinación de los periodos ácido y neutro

Con la finalidad de poder validar la existencia de los dos periodos se realizaron análisis estadísticos (media, desviación estándar, mínimo, máximo, porcentaje), diagramas de caja y bigotes, y se evaluó si esta diferencia es significativa utilizando la prueba de Kruskal-Wallis (KW) con las principales variables involucradas en la acidez de PM.

El resumen estadístico de las especies registradas por el ACSM se muestra en la Tabla 6, los parámetros estadísticos incluyen promedio, desviación estándar, máximo, mínimo y porcentaje. La diferencia entre periodos para concentración promedio, parecería no indicar una diferencia significativa; sin embargo, esta diferencia se vuelve más notoria en especies como sulfato, nitrato y cloruro.

En la figura muestra la distribución de las especies NR-PM₁ durante ambos periodos

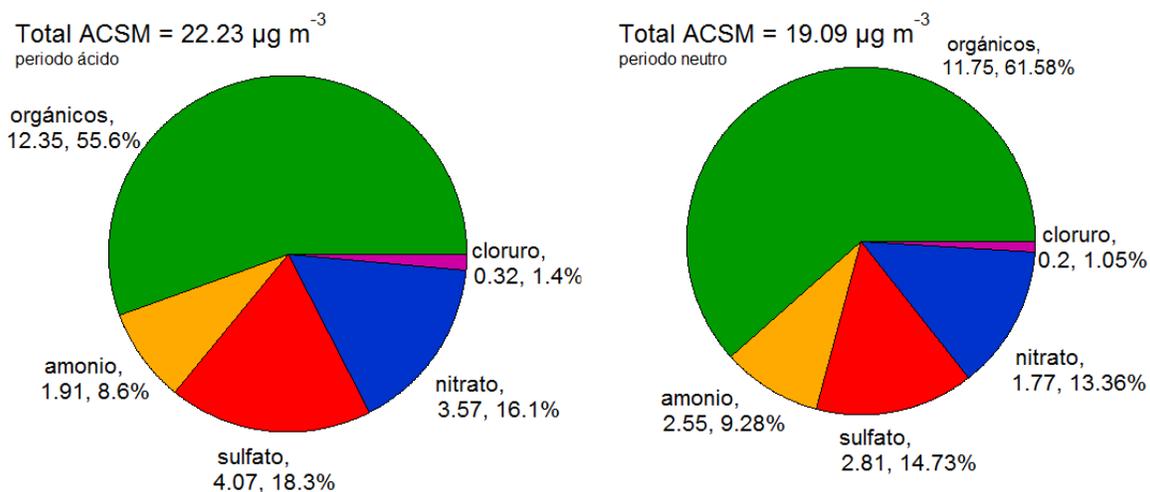


Figura 19. Diagrama de pastel de la composición de NR-PM₁ en periodo ácido y neutro

Tabla 6. Estadísticos de NR-PM₁ durante los periodos ácido y neutro

	Periodo ácido					Periodo neutro				
	Nov. 13, 2013 - Ene. 2, 2014					Ene. 2 - Abr. 30, 2014				
	\bar{x} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	σ	Max	Min	%	\bar{x} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	σ	Max	Min	%
orgánicos	12.35	7.28	64.7	0.78	55.56	11.75	6.26	70.4	0.25	61.55
sulfato	4.07	3.91	26.26	-0.46	18.32	2.81	2.04	16.52	-0.26	14.73
nittrato	3.57	4.05	27.41	0.03	16.07	2.55	2.76	18.17	0.03	13.38
amonio	1.91	1.54	9.46	-0.22	8.61	1.77	1.33	10.72	-0.1	9.29
cloruro	0.32	0.54	5.51	-0.04	1.44	0.2	0.29	4.15	-0.44	1.05
ACSM total	22.23	13.47	103.28	1.48		19.08	10.01	87.94	1.09	

En la Figura 20 se muestran los diagramas de caja y bigotes para las variables NH₄_miss, NH₄, NO₃, SO₄, NO_x, SO₂, HR y temperatura. Se eligieron estas variables debido a que son las principalmente involucradas en la acidez de los aerosoles.

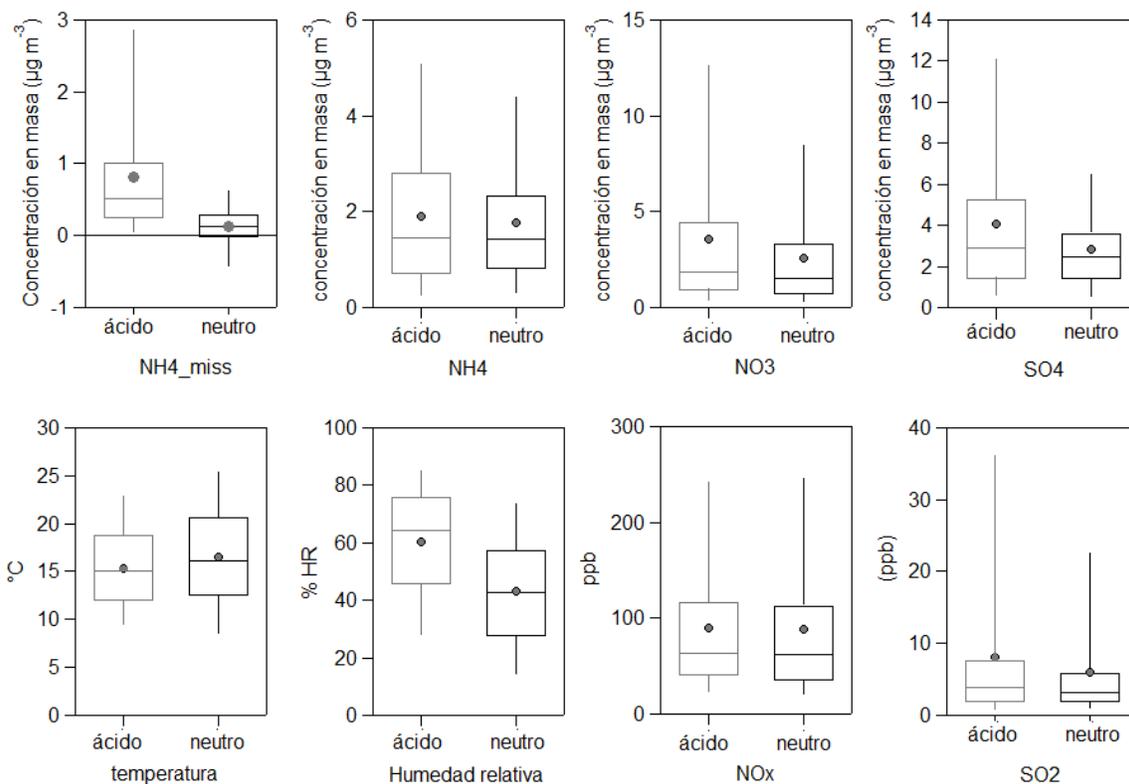


Figura 20. Diagramas de caja y bigotes de NH₄_miss, NH₄, NO₃, SO₄, temperatura, humedad relativa, NO_x y SO₂.

En la Figura 21 se muestran los diagramas de caja y bigotes para el resto de las variables evaluadas durante este estudio. Las variables PM_{2.5}, velocidad de viento, BC, O₃, Org, CO, Chl y PM₁. Las variables en las cuales la diferencia entre percentiles, media y mediana es mayor entre el periodo ácido y neutro son NH₄_miss y HR.

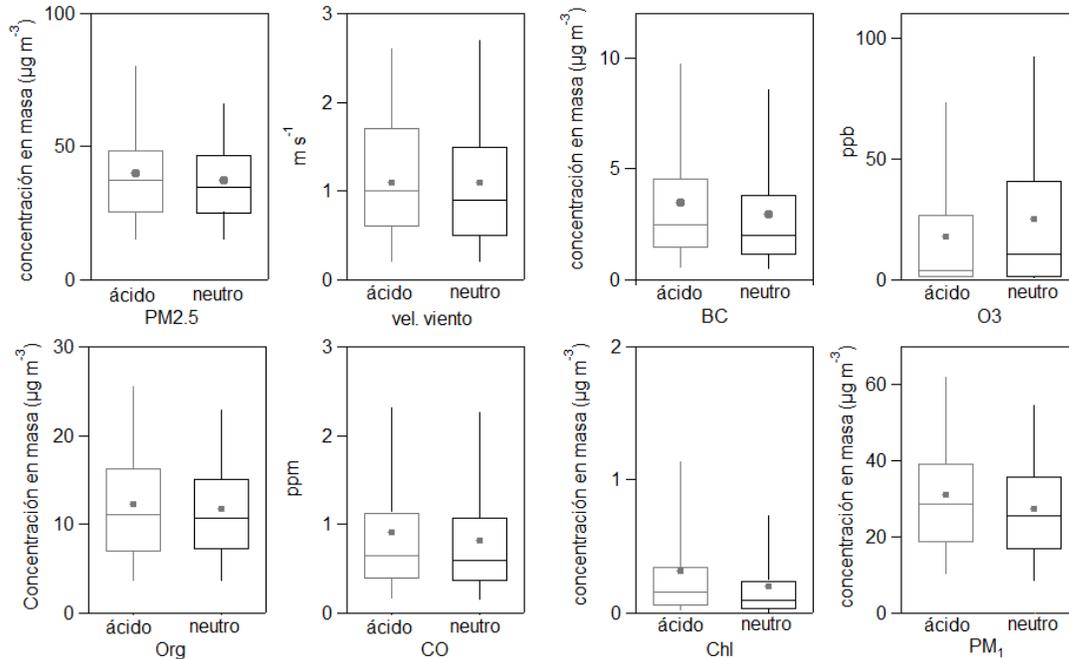


Figura 21. Diagramas de caja y bigotes de PM_{2.5}, velocidad de viento, BC, O₃, org, CO, chl y PM₁.

Aunque muchas de las variables parecieran no tener diferencias significativas durante el período ácido y neutro la prueba KW demostró que solamente NH₄ y Org no presentan diferencias significativas entre los periodos ácido y neutro. La tabla AT 2 ubicada en el anexo de este trabajo, muestra los resultados obtenidos de la prueba KW entre los períodos ácido y neutro.

La acidez de los aerosoles tiene amplias implicaciones que abarcan desde los efectos a la salud en los seres humanos y los ecosistemas, así como mediciones para controlar las concentraciones a través de la regulación de emisiones. También, el pH de los aerosoles puede cambiar la química de los procesos que ocurren en la atmosfera a través de reacciones heterogéneas acido-catalizador e incrementar la solubilidad de los materiales asociados con el polvo mineral (Weber et al., 2016).

3.6 Ciclos diurnos de NR-PM₁

Los ciclos diurnos de cada especie y de ACSM total para este estudio durante los períodos ácido y neutro, así como los ciclos diurnos de las campañas MCMA-2003 y MILAGRO se

muestran en la Figura 24; cada uno de los ciclos se realizó con todos los datos disponibles para cada campaña. Los diagramas de cajas y bigotes se realizaron con todas las mediciones disponibles para cada variable. Las cajas representan los percentiles (PC) 25 y 75; y los bigotes representan los percentiles 5 y 95 respectivamente.

El ciclo diurno de NO_3 muestra un incremento de la concentración a partir de las 07:00 horas y una disminución de la misma a partir de las 10:00 horas llegando a estabilizarse a partir de las 18:00 horas, tanto para ambos períodos, lo cual es congruente con lo mostrado durante las campañas MCMA-2003 y MILAGRO. Este comportamiento nos indica que esta especie depende de la actividad fotoquímica para incrementar su concentración. Salcedo et al. (2006) reportó que la producción de NO_3 secundario está controlado por la producción de HNO_3 a partir de la reacción de $\text{OH} + \text{NO}_2$. El HNO_3 cambia de fase gas a partícula y reacciona con abundante NH_3 para formar nitrato de amonio. Durante el período ácido se registra una concentración en el percentil 95 (PC95) menor a $20 \mu\text{g m}^{-3}$, mientras que en el período neutro el PC95 es menor a $15 \mu\text{g m}^{-3}$.

La especie NH_4 tiene un comportamiento que parece seguir a la especie NO_3 , con forma de campana. Comienza un incremento de su concentración a partir de las 07:00 horas hasta llegar a un máximo a las 10:00 horas y comenzar a disminuir su concentración hasta estabilizarse a las 18:00 horas. Su comportamiento es similar en ambos períodos y sigue la tendencia mostrada en ambas campañas anteriores.

El ciclo diurno de sulfato es diferente durante los períodos ácido y neutro. Durante el período ácido se muestra un incremento de concentración paulatino desde las 00:00 horas hasta las 10:00 horas para comenzar una disminución de la concentración. Mientras que durante el período neutro la concentración del sulfato permanece estable durante todo el ciclo. Durante el período ácido PC95 es menor a $20 \mu\text{g m}^{-3}$ mientras que durante el período neutro PC95 no supera los $10 \mu\text{g m}^{-3}$. El comportamiento y concentración de esta especie es similar durante el período neutro y MCMA-2003 hasta las 10:00 horas, debido a partir de esta hora la concentración de sulfato en MCMA-2003 se incrementa. Durante el período ácido y MILAGRO tienen un comportamiento diurno muy parecido con la diferencia que durante MILAGRO la concentración es mayor.

El ciclo de cloruro tiene la concentración menor para ambos períodos. Durante el período ácido PC95 supera ligeramente los $2 \mu\text{g m}^{-3}$, a diferencia del período neutro donde PC95 es menor a $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$. En ambos períodos PC75 no supera $1 \mu\text{g m}^{-3}$. Tiene un incremento

de concentración desde las 00:00 horas hasta las 10:00 horas. A partir de las 10:00 su concentración disminuye. Esto posiblemente se deba a su carácter altamente volátil, lo que pudiera hacer que pasara de estar de forma condensada a gas.

La concentración promedio registrada durante el periodo neutro para esta especie es la más baja comparada contra las registradas durante el periodo ácido, MCMA-2003 y MILAGRO. El ciclo diurno de los compuestos orgánicos se comporta de la misma forma durante ambos periodos en forma y concentración. A diferencia de campañas como MCMA-2003 y MILAGRO la concentración promedio registrada durante esta campaña es menor, aunque la forma del ciclo es muy parecida. El ciclo diurno de la concentración promedio total de todas las especies (ACSM total) nos muestra un incremento paulatino desde las 00:00 horas hasta las 10:00 horas y después una disminución paulatina de la concentración hasta las 18:00 horas. El ciclo ACSM total para ambos periodos es menor que registrado en las otras campañas.

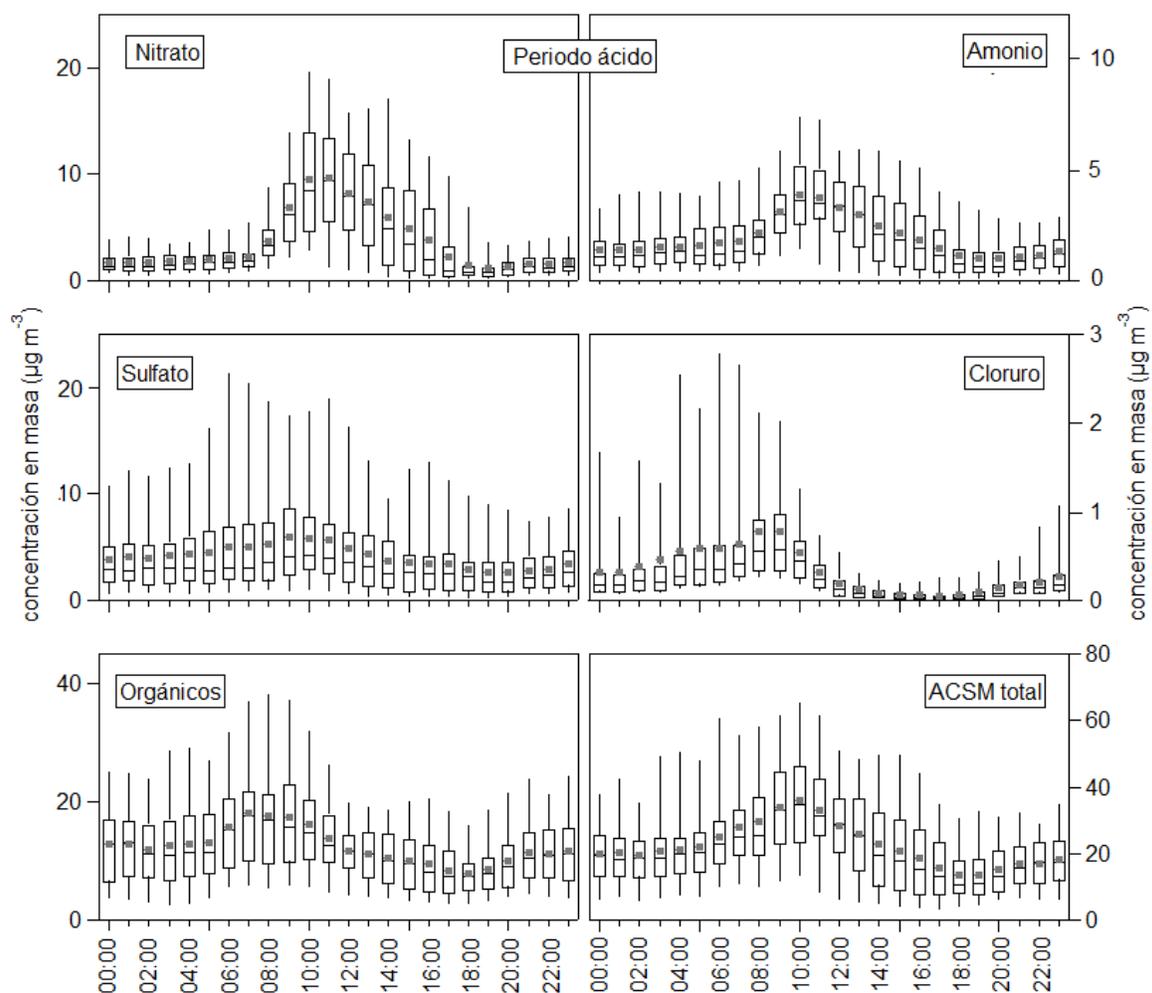


Figura 22 Ciclo diario de las especies de ACSM para el período ácido, representados mediante diagramas de caja y bigotes. Los bigotes representan percentiles 95 y 5; mientras que las cajas so percentiles 25, 50 y 75. El marcador gris representa la media aritmética

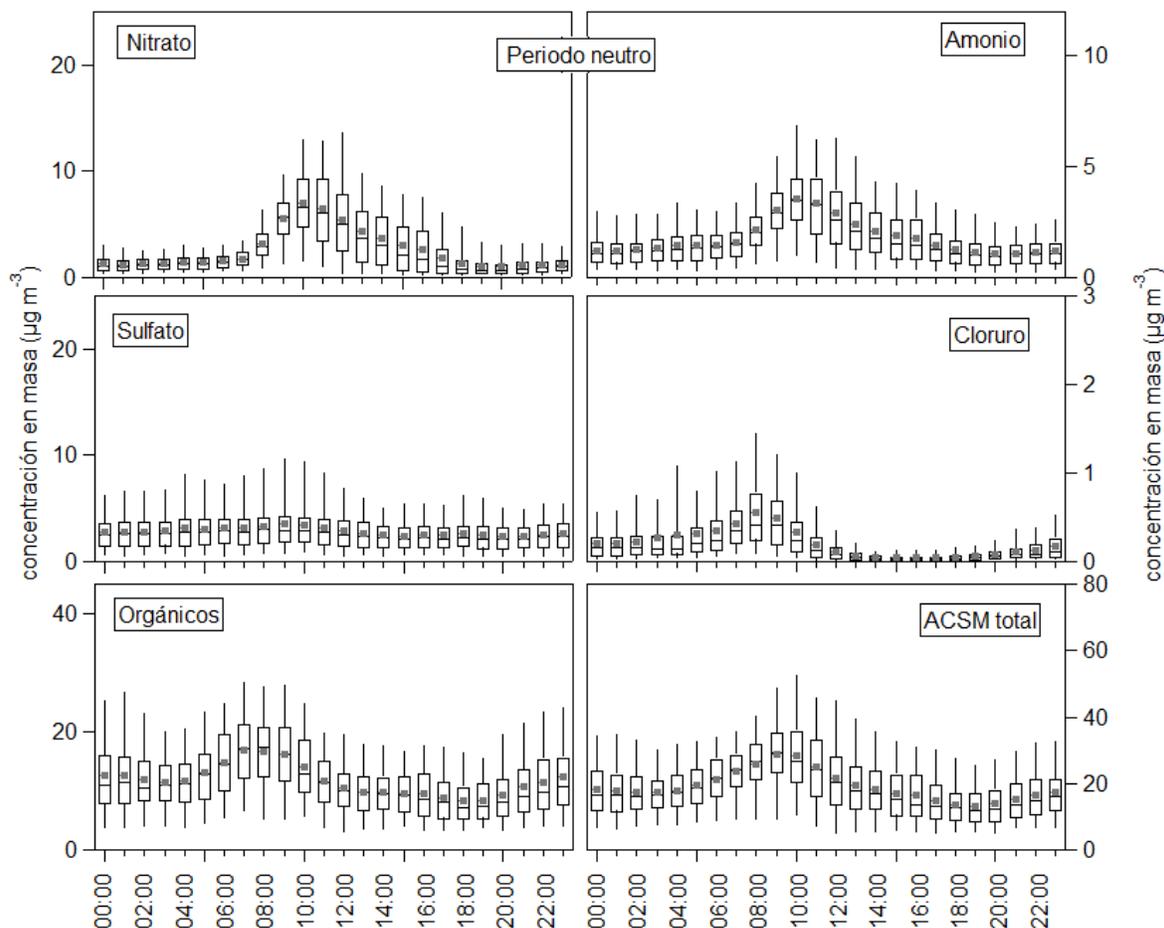


Figura 23 . Ciclo diario de las especies de ACSM para el período neutro, representados mediante diagramas de caja y bigotes. Los bigotes representan percentiles 95 y 5; mientras que las cajas son percentiles 25, 50 y 75. El marcador gris representa la media aritmética

3.6.1 Comparación de ciclos diarios con otras campañas

Los ciclos diarios de todas las especies NO_3 , NH_4 , Chl y orgánicos parecen tener la misma tendencia y comportamiento durante las campañas MCMA-2003, MILAGRO y los períodos ácido y neutro. La única especie que no sigue un patrón similar es SO_4 . A pesar de la forma que comparten cada una de las especies como NO_3 , NH_4 , Chl y org., existe una diferencia en las concentraciones máximas de cada campaña. Milagro fue la campaña que presenta una campaña mayor para las especies NO_3 , NH_4 y Chl. MCMA-2003 fue la campaña con mayor registro de orgánicos. Los registros durante el período ácido de SO_4 son los que registran la mayor concentración de las tres campañas.

La tendencia de la suma de todos los NR- PM_{10} (ACSM total) es coherente en todas las campañas. Los máximos valores de concentración se registran a las 10:00 horas, con

excepción de MCMA-2003 que registra el máximo a las 9:00 horas. La campaña con mayor registro de concentración fue MILAGRO, a su vez que el periodo neutro con la menor concentración.

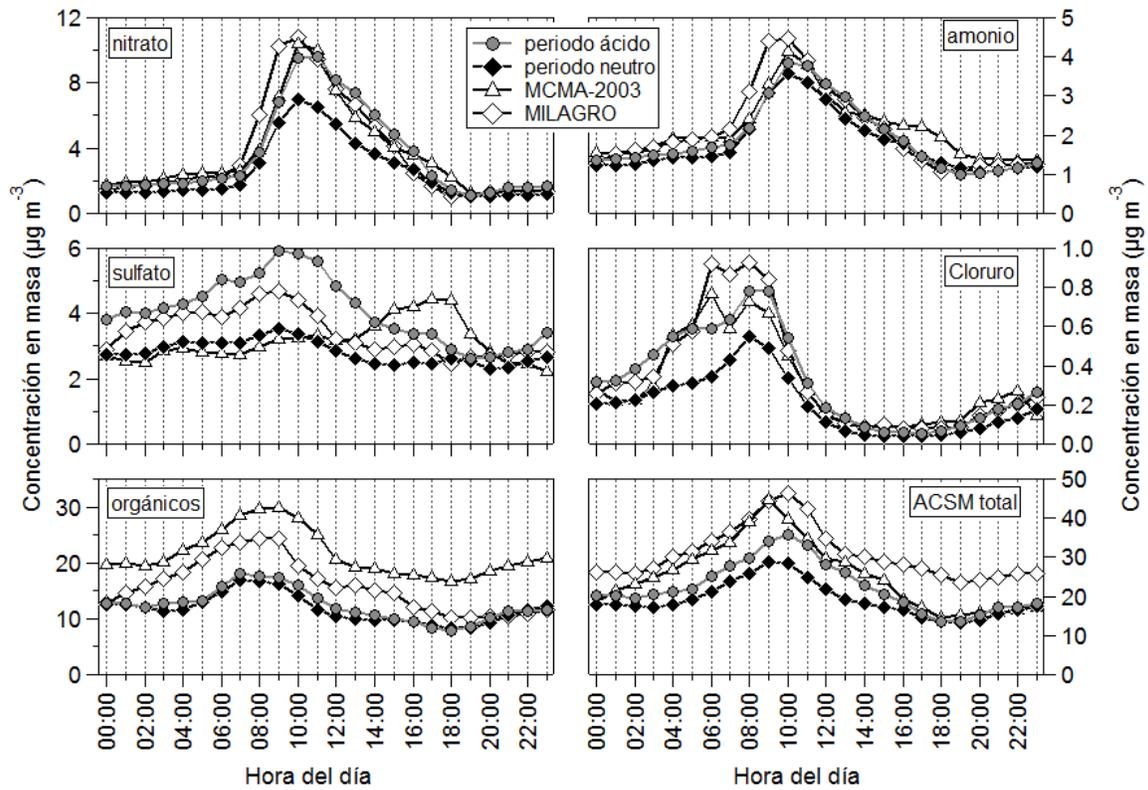


Figura 24. Ciclos diurnos de las especies medidas con el ACSM para los períodos ácido y neutro. Se incluyen los ciclos diurnos obtenidos para las mismas especies durante la campaña MILAGRO y MCMA-2003

3.7 Meteorología

Los registros obtenidos en LAA indican que existe un patrón de viento que es dominante durante el período ácido, similar al descrito por de Foy et al., (2005) y Jauregui, (1988), en donde se menciona que la circulación de los vientos se comporta de acuerdo a la temporada en la cual se registren, en este caso, fría-seca, observando un patrón diurno. Durante la mañana dominan los vientos de dirección noroeste con condiciones anticiclónicas. Y durante la noche se presentan ráfagas de viento que funcionan como drenaje de contaminantes (Fast et al., 2007). Durante el período ácido se registran ráfagas de viento con dirección noroeste (NO) como se observa en la Figura 25, las cuales disminuyen durante el período neutro, siendo dominante la dirección NO, pero sin una proporción tan clara como ocurre en el periodo ácido. La velocidad promedio de los vientos fue de ~ 1.1 m/s para ambos periodos.

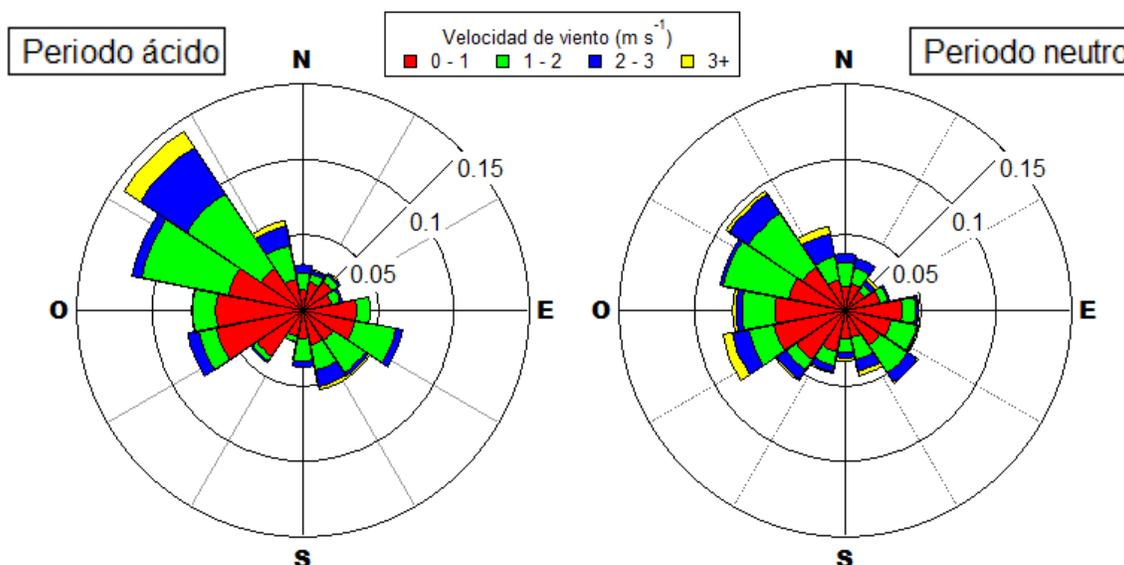


Figura 25. Rosa de los vientos durante los períodos ácido (izquierda) y neutro (derecha). Durante el periodo ácido se observa una mayor frecuencia e intensidad del viento proveniente de dirección NO.

Con la finalidad de poder explicar la influencia de los patrones de viento en LAA, se analizó los patrones de viento registrados por las estaciones Cuautitlán (CUT) y Tlalnepantla (TLA) que pertenecen a la red automática de monitoreo atmosférico (RAMA). Los patrones de viento de las estaciones se muestran en la figura A 2.

Las series temporales de las variables meteorológicas temperatura, humedad relativa y velocidad de viento son representadas en la Figura 26.

La temperatura es un factor fundamental que puede favorecer al carácter ácido del aerosol, pues el precursor de la especie NO_3 es el ácido nítrico (HNO_3) el cual a bajas temperaturas tiene de a mantenerse en fase condensada. La temperatura promedio (T_{avg}) al parecer no muestra cambios significativos a lo largo del período de medición, $T_{\text{avg}}=16.10^\circ\text{C}$; sin embargo la prueba KW señala que si existe una diferencia significativa entre el período ácido y neutro. Durante el período ácido (T_{acid}) la temperatura promedio es ligeramente menor ($T_{\text{acid}}=15.5$) que durante el período neutro ($T_{\text{neutral}}=16.55^\circ\text{C}$). El ciclo diurno T_{acid} muestra una temperatura máxima promedio a las 14:00 horas y un mínimo a las 06:00 horas como se muestra en la Figura 27. El período neutro muestra cambios significativos respecto al ácido en cuanto al ciclo diurno, la temperatura máxima promedio se registra a las 15:00 horas, mientras que la mínima se registra a la 06:00 horas. La humedad relativa (HR) registrada durante todo el período de medición tiene un valor promedio de 50.56% ($\sigma=\pm 20.31$), registrando un valor mínimo de 7% y un máximo de 94.8%. La prueba KW reporta que la HR en ambos períodos tiene diferencias significativas. El promedio es mayor durante el período ácido (60.57%, $\sigma=\pm 18.39$) que durante el período neutro (43.04%, $\sigma=\pm 18.35$) como se observa en la Figura 27. La serie temporal para HR presenta una tendencia a disminuir a lo largo del período de medición, mientras que la serie temporal de temperatura se muestra estable. Cuando comparamos las diferencias que existen entre HR y temperatura, se aprecia que la HR ha disminuido de una forma significativamente mayor durante el período neutro, en contraste la diferencia entre temperatura durante ambos pareciera ser la misma.

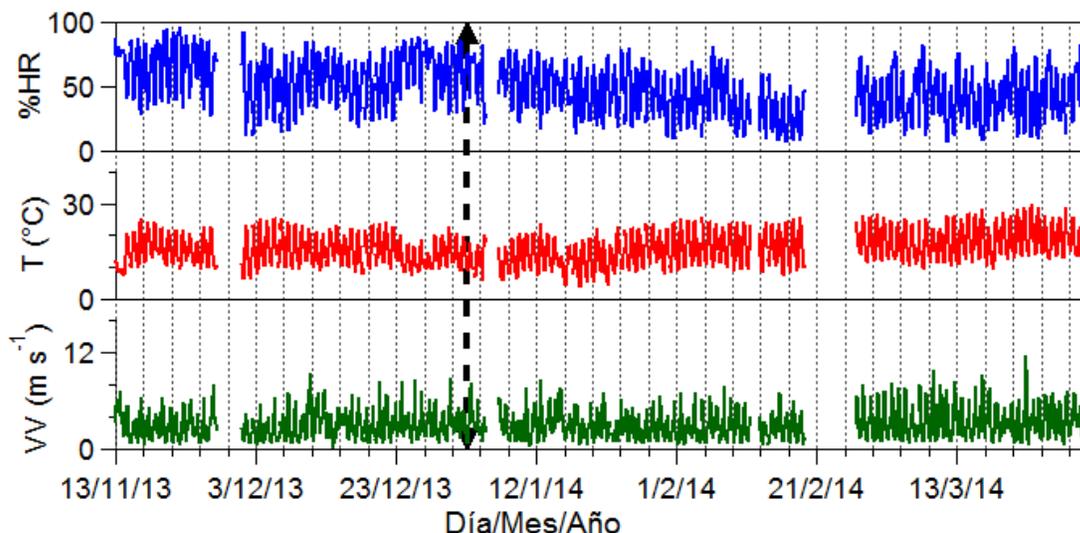


Figura 26. Series temporales de las variables meteorológicas humedad relativa, temperatura y velocidad de viento. La línea punteada indica la separación entre los periodos ácido) y neutro.

En ciclo diurno de HR (ver Figura 27) se observa una mayor diferencia $\sim 20\%$ durante los periodos ácido y neutro: durante el período ácido HR inicia a las 00:00 horas con un valor promedio de $\sim 70\%$, durante el período neutro durante la misma hora tiene un valor promedio de $\sim 50\%$. Durante ambos periodos llegan a su máximo a las 07:00 horas, en el ciclo ácido alcanza un valor promedio $\sim 80\%$, en el período neutro tiene un valor promedio de $\sim 60\%$. El mínimo valor de HR se registra en promedio a las 15:00 horas durante ambos periodos con un valor promedio $\sim 40\%$ para el período ácido, y $\sim 20\%$ para el período neutro.

Esta diferencia se puede apreciar debido a que las desviaciones estándar de la temperatura de ambos periodos se encuentran dentro del mismo rango. A diferencia de la humedad relativa existen periodos donde la desviación estándar del periodo ácido es superior a la media del periodo neutro y viceversa. Esta diferencia es más notoria durante las primeras horas del día.

La alta humedad relativa durante y la baja temperatura el periodo ácido favorecieron a que el ácido sulfúrico permaneciera en fase condensada (sólido o líquido), a diferencia del ácido nítrico y la partición de amonio que buscan equilibrio entre la fase gas y condensada, debido a que el estado de estas especies se ven seriamente influenciado por la humedad relativa, la temperatura y el total de especies en el sistema. Todo este complejo sistema de

equilibrios entre sistemas ácido-base está definido por la reacción ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) en la atmosfera (Seinfeld and Pandis, 2006).

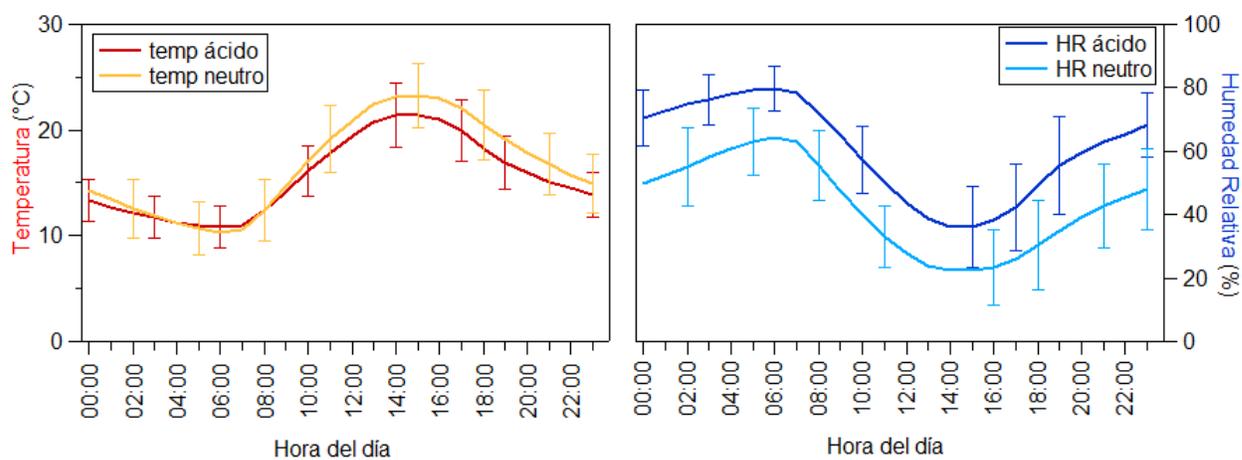


Figura 27. Ciclos diurnos de las variables meteorológicas temperatura y humedad relativa para los periodos ácido y neutro. Las barras de error indican ± 1 desviación estándar.

3.8 Otras mediciones

Las series temporales de contaminantes criterio y gases medidos durante este proyecto se muestran en la Figura 28, la cual incluye CO, NO, NO₂, SO₂, O₃, PM_{2.5}, PM₁ y BC. La Figura 28 está dividida por una línea que separa el periodo ácido y neutro.

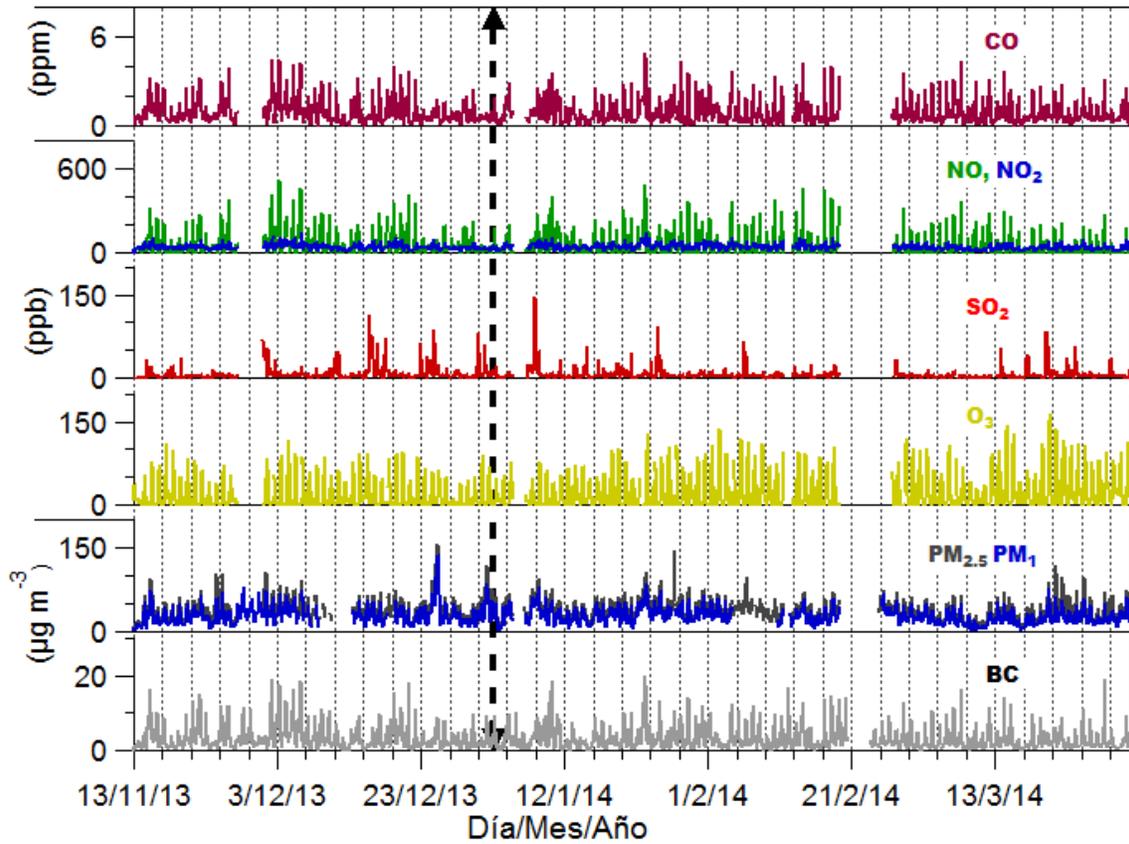


Figura 28. . Series temporales de contaminantes criterio y gases registrados en LAA

Durante la campaña, BC registró un promedio de 3.97 $\mu\text{g m}^{-3}$ durante el periodo ácido y 2.95 $\mu\text{g m}^{-3}$ durante el periodo neutro. Durante el periodo neutro se registra un máximo de 19.83 $\mu\text{g m}^{-3}$ comparado con 18.95 $\mu\text{g m}^{-3}$ del periodo ácido. El incremento de concentración ocurre entre 5 y 11 am. El máximo ocurre regularmente a las 7:00 am, a la cual registra valores entre 7 y 8 $\mu\text{g m}^{-3}$ en promedio para ambos periodos.

CO, es el compuesto más simple de los compuestos que contienen carbono, su concentración promedio fue mayor durante el periodo ácido (0.91 ppm) que durante el periodo neutro (0.82 ppm). CO tiene un ciclo diurno muy marcado, con un incremento durante las mañanas entre 5 y 11 am. El máximo ocurre regularmente a las 7:00 am. Tiene un ligero incremento después de las 16 horas hasta las 2:00 am del día siguiente.

Las series temporales de óxidos de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) están registradas de manera individual, al igual que su ciclo diurno. La serie temporal de NO tiene un comportamiento similar al CO y BC. El incremento máximo de concentración por lo regular lo registra a las 7:00 horas, donde registra en promedio 200ppb. El incremento de concentración por lo regular comienza desde las 18:00 horas y dura hasta las 10 horas del día siguiente. El registro promedio de NO es de 59.93 ppb durante el periodo ácido y 47.78 ppb durante el periodo neutro. Se debe principalmente a quema de combustibles fósiles y quema de biomasa. La formación NO_2 depende en gran parte de la oxidación de NO. NO_2 registra en promedio mediciones entre 20 y 100 ppb a lo largo del día. La concentración máxima la registra entre 9 y 10 horas con un promedio de 60 ppb para ambos periodos

Las fuentes de SO_2 a diferencia de los demás gases están relacionado con las emisiones provenientes desde el complejo industrial de Tula y las emisiones provenientes del volcán Popocatepetl. Su presencia es intermitente, y su registro puede durar desde horas hasta días. Por lo general no supera los 10 ppb en ambos periodos a excepción de emisiones atípicas que llegan a registrar 100 ppb como ocurrió en el mes de diciembre de 2013 o hasta 150 ppb como ocurrió en el mes de enero de 2014. La principal fuente de sulfato en el PM es la oxidación de SO_2 en su fase acuosa o gas y su reacción con O_2 y H_2O . Salcedo et al. (2006) reportó que a pesar de que el sulfato se encuentra presente la mayoría del tiempo, a pesar de los incrementos de H_2SO_4 . La tasa de producción de SO_4 es mucho mayor a la que pudiera ser explicado con la producción de H_2SO_4 , lo que implicaría que la especie sulfato es producida de manera regional y transportada hasta la ZMVM.

Los registros de O_3 (gas de origen secundario) dependen de la oxidación de COV's y NO_x . Tiene un ciclo diurno definido, el cual comienza a incrementarse desde las 9:00 horas y termina hasta las 19:00 horas. La concentración promedio de O_3 fue mayor durante el periodo neutro (30.87 ppb) que durante el periodo ácido (24.36 ppb). La concentración máxima se localiza a las 14 horas y en promedio registra entre 60 y 80 ppb.

Todos los estadísticos de contaminantes criterio y gases aparecen listados en la Tabla 7. A pesar de que la gran mayoría tienen concentraciones parecidas en ambos periodos, la prueba KW reportó que a excepción de NO₂, los demás contaminantes criterio y gases muestran diferencias significativas entre periodos. El Ozono, cuya concentración es 45% mayor durante el segundo periodo, coincide en parte con la temporada cálida-seca (cuando las concentraciones más elevadas de ozono han sido comúnmente observadas en ZMVM (Retama et al., 2015)).

Al realizar la prueba KW para las variables meteorológicas temperatura y la velocidad del viento mostraron tener diferencias estadísticas significativas en ambos periodos.

Tabla 7 Concentraciones promedio de NR-PM₁ composición, concentración promedio de contaminantes criterio, gases y condiciones meteorológicas en LAA para los periodos ácido y neutro.

	Periodo ácido				Periodo neutro			
	Nov. 13, 2013 - Ene. 2, 2014				Ene 2. - Mar. 31, 2014			
	\bar{x}	σ	Max	Min	\bar{x}	σ	Max	Min
BC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	3.47	2.97	18.95	0	2.95	2.67	19.83	0.02
CO (ppm)	0.91	0.69	4.45	0	0.82	0.68	4.89	0
SO ₂ (ppb)	8.16	13.04	114.9	0.3	6.04	9.59	147	0.1
NO (ppb)	59.93	72.6	514.7	1.9	47.78	67.7	480.7	0.3
NO ₂ (ppb)	40.56	17.16	136	11.4	40.32	17.09	144.1	6.5
O ₃ (ppb)	17.74	24.36	116.3	0.1	25.1	30.86	165	0
PM ₁ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	31.02	16.46	135.4	4.7	27.41	13.16	83.97	3.28
PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	40.12	20.68	156.8	8.6	37.43	16.41	144.7	6.2
temperatura (°C)	15.35	4.46	25.5	6.6	16.55	5.27	29.7	3.8
% HR	59.16	19.07	96	12.1	43.04	18.35	88.4	7
vel. viento (m s ⁻¹)	1.16	0.75	4.2	0	1.1	0.79	5.1	0

Los ciclos diurnos de contaminantes criterio y gases durante los periodos ácido (Figura 29) y neutro (Figura 30) fueron representados en diagramas de caja y bigotes para poder observar los cambios diurnos de cada uno durante ambos periodos.

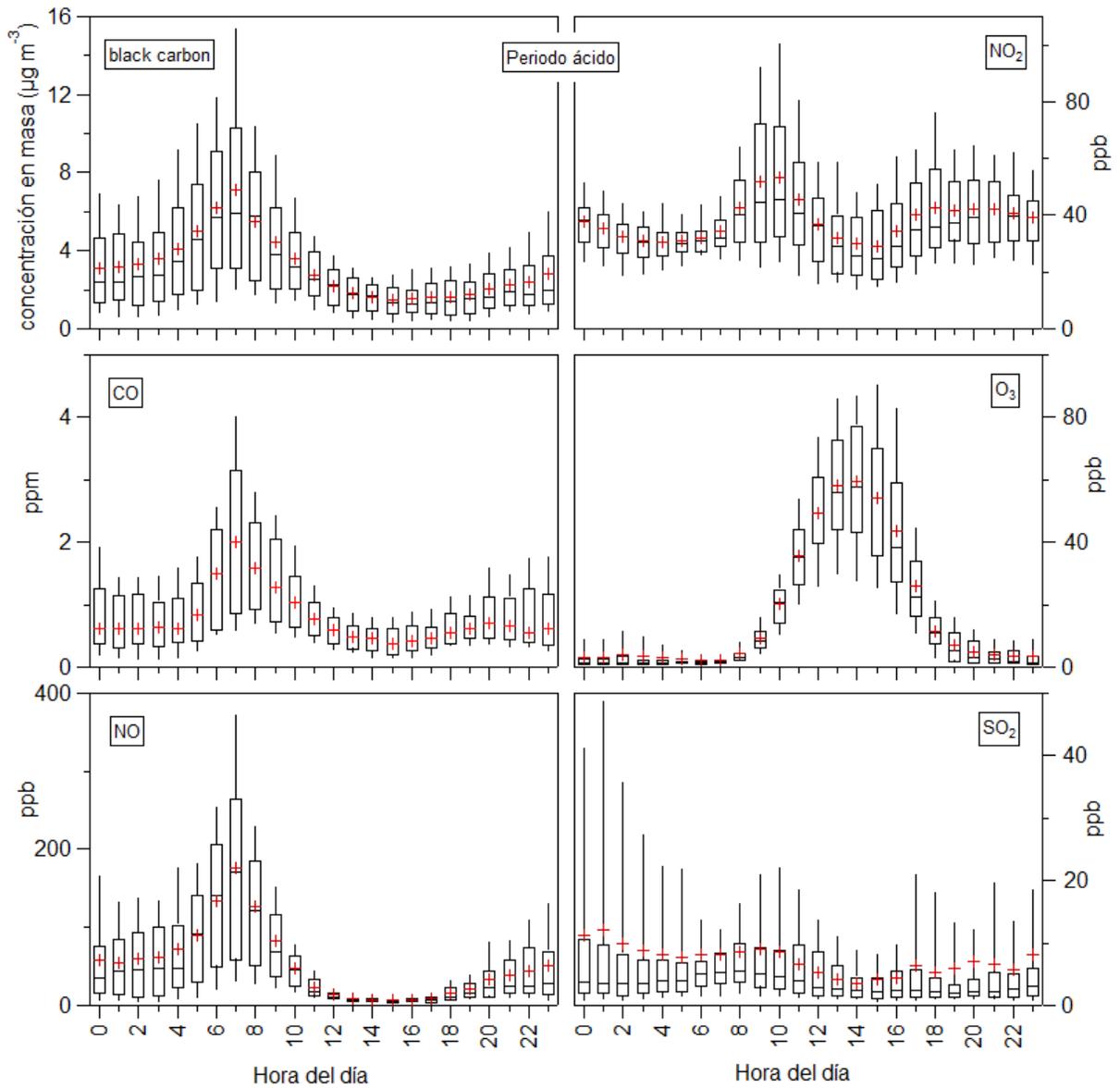


Figura 29. Diagrama de caja y bigotes para los ciclos diurnos de BC, NO₂, CO, O₃, NO y SO₂ para el periodo ácido.

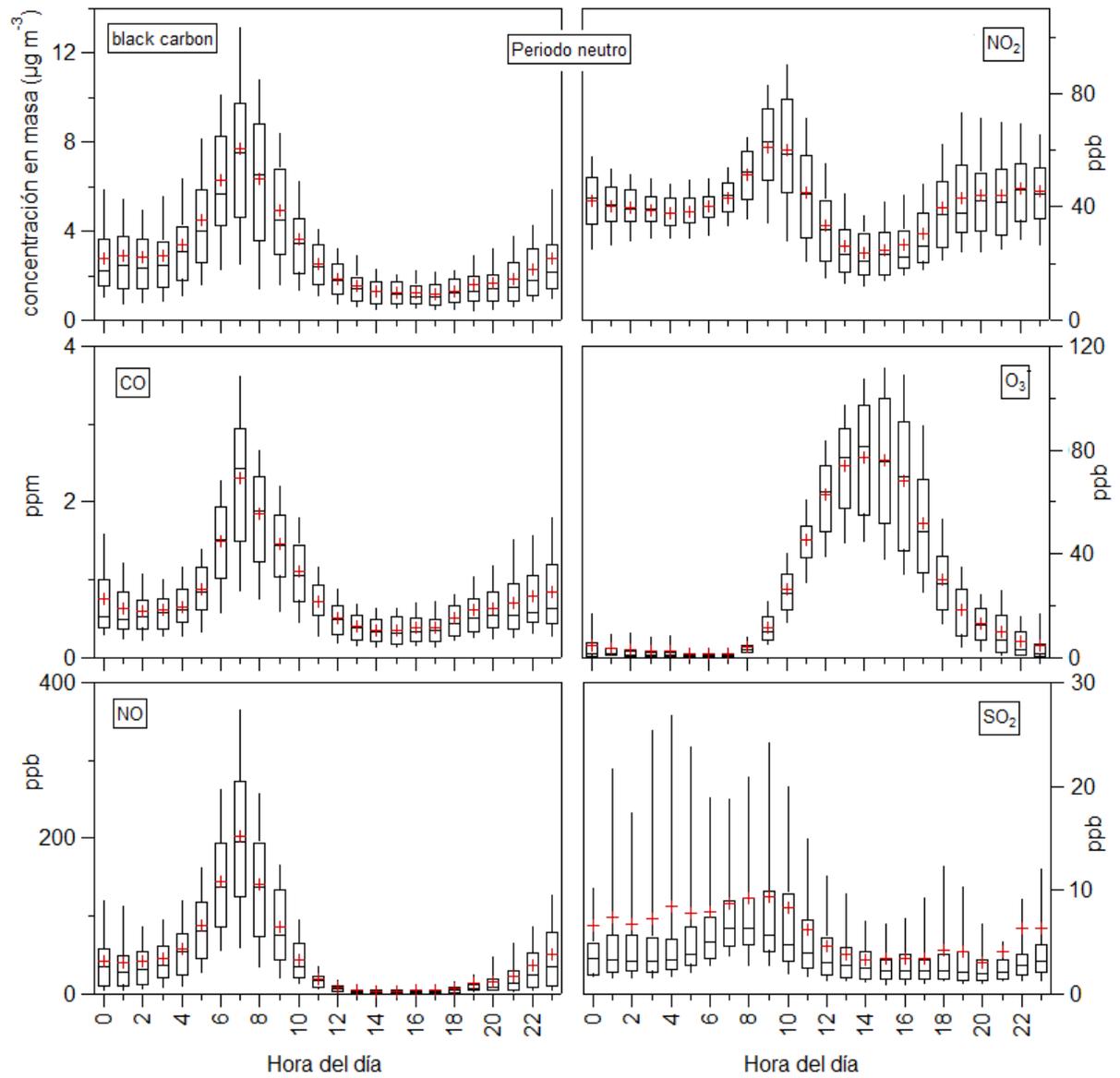


Figura 30 Diagrama de caja y bigotes para los ciclos diarios de BC, NO₂, CO, O₃, NO y SO₂ para el periodo neutro

Capítulo 4

Conclusiones

Durante 6 meses se logró llevar a cabo una campaña de mediciones de aerosoles con alta resolución temporal y cumpliendo con el objetivo de llevar a cabo la calibración y operación del equipo aerosol chemical speciation monitor (ACSM), con la finalidad de poder realizar un monitoreo sobre la composición química, concentración y caracterización de los aerosoles menores a una micra en la zona metropolitana del Valle de México.

La campaña para la medición y caracterización del material particulado tuvo lugar al norte de la ciudad de México, en las instalaciones de la secretaria del medio ambiente de la Ciudad de México (LAA), a menos de 1 km del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y 200m de una vía de alto tránsito vehicular. En esta campaña se realizó con un equipo ACSM. Con la ayuda de este equipo se realizaron mediciones de la concentración química de aerosoles con una alta resolución temporal (20 min), por un periodo prolongado (6 meses). Los resultados mostrados por este equipo han permitido identificar las concentraciones de las especies SO_4 , NO_3 , NH_4 , chl y org, y su comportamiento diurno, durante dos periodos estacionales frío-seco y cálido-seco. Al mismo tiempo se realizaron mediciones de gases y otros contaminantes como óxidos de nitrógeno (NO , NO_2 y NO_x), dióxido de azufre (SO_2), ozono (O_3), monóxido de carbono (CO) y carbón negro (BC). Así como las variables meteorológicas temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección de viento.

La concentración total de NR- PM_{10} ($\text{SO}_4 + \text{NO}_3 + \text{NH}_4 + \text{chl} + \text{org}$) presenta una buena correlación al compararla contra el equipo TEOM PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, lo que valida las mediciones realizadas y demuestra que ACSM es una buena opción para poder caracterizar especies químicas y realizar mediciones en masa de aerosoles.

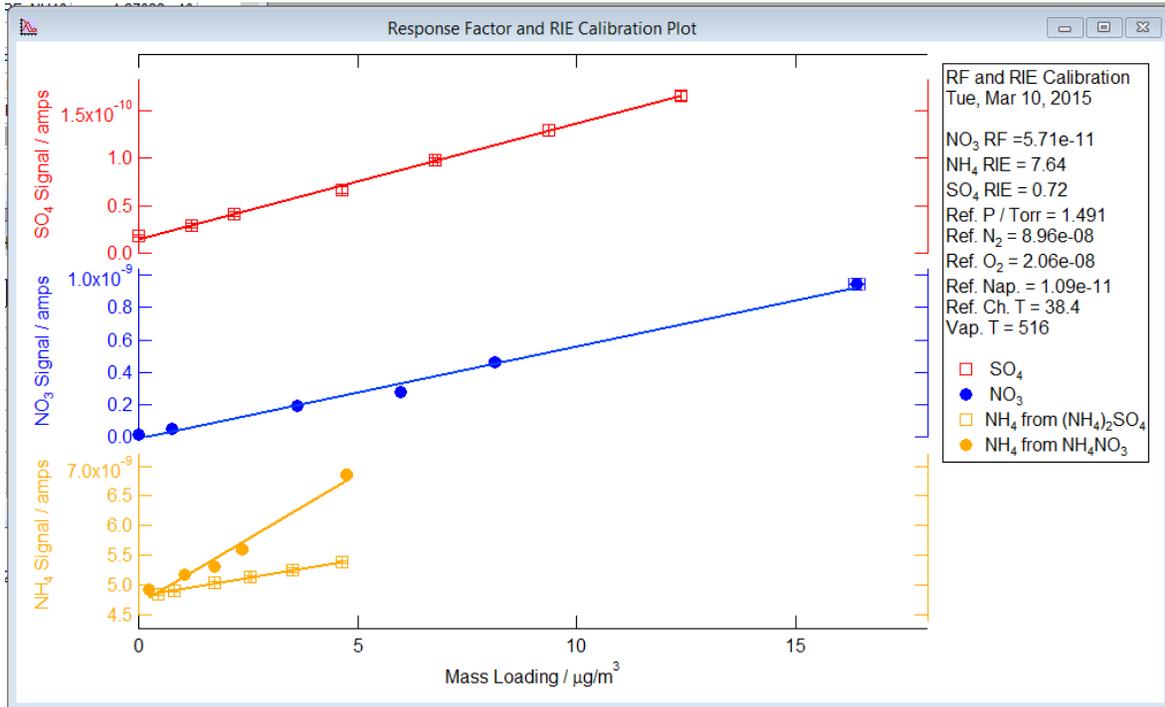
Se registró una mayor concentración de las especies SO_4 y NO_3 durante los meses de noviembre, diciembre y primeros días de enero (periodo ácido) y una disminución de concentración de las mismas especies durante el resto de la campaña. La concentración de NH_4 se mantuvo sin cambios significativos durante toda la campaña. Esto se debe posiblemente a que la cantidad de NH_4 durante el periodo ácido no es suficiente para poder neutralizar la concentración de SO_4 y NO_3 , formando sales como bisulfato de amonio (NH_4HSO_4) de carácter ácido. El cambio de concentración de las especies SO_4 , NO_3 y NH_4 durante dos estaciones (fría-seca y cálida-seca) se pudo identificar al realizar un balance

iónico de las especies inorgánicas y al registrar una mayor cantidad de humedad relativa e intensidad de las ráfagas de viento provenientes de NO durante el periodo ácido, y una disminución de los mismos durante el neutro. La cantidad de nitrato y sulfato son mayores probablemente debido a la alta humedad relativa y las bajas temperaturas que favorecen su cambio de estado de gas a partícula. A pesar de que la atmósfera de la zona metropolitana de la Ciudad de México es rica en amonio, esta no cuenta con la suficiente concentración para poder neutralizar la cantidad de nitrato y sulfato. Las observaciones realizadas por Cady-Pereira et al., (2017), sugieren que hay cambios importantes de concentración de NH_4 , interfiriendo en el pH de los aerosoles.

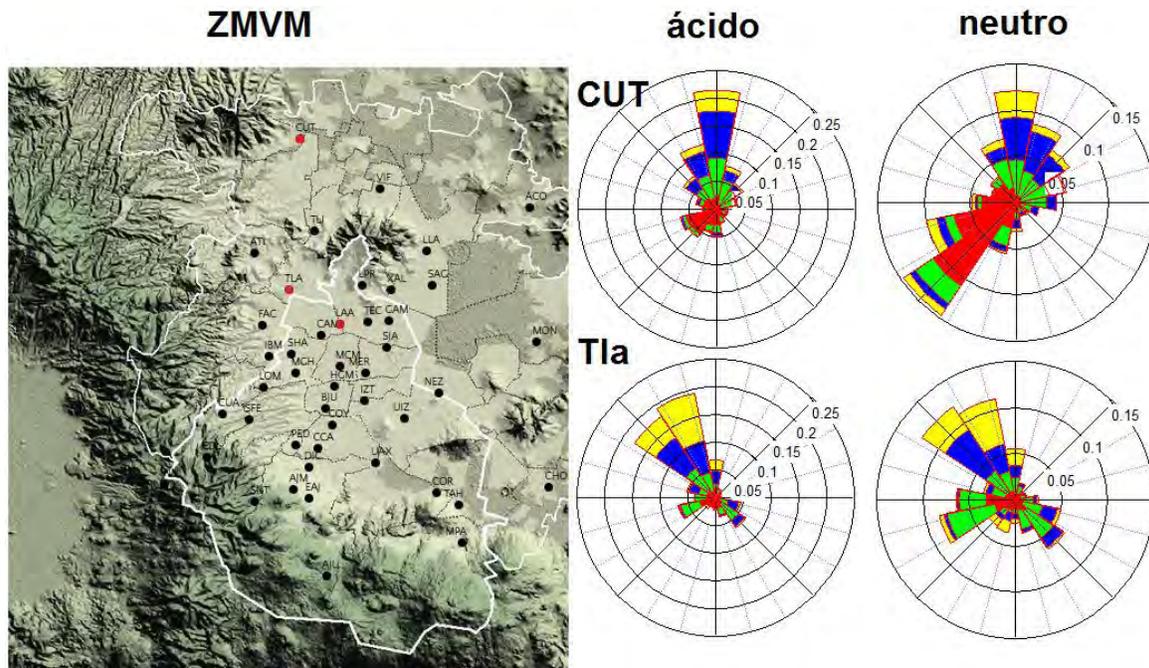
La composición química y la concentración de las especies registradas con el ACSM durante esta campaña muestra similitud al ser comparadas con las campañas MILAGRO y MCMA-2003. Las concentraciones totales de NR-PM_{10} de esta campaña conservan la tendencia, y sus ciclos diurnos son muy similares, a pesar de que la concentración es la menor que se ha registrado mediante el uso de equipos basados en espectrometría de masas.

La medición de ozono mostró un cambio significativo durante el periodo neutro al ser mayor que el registrado que durante el periodo ácido en un 45%. Este cambio ya fue registrado por otros autores (Retama et al., 2015) y es conocido como la temporada de ozono.

Anexo 1



A 1. Diagrama de calibración para RF y RIE



A 2. Rosa de vientos de las estaciones CUA y TLA para los periodos ácido y neutro. De color rojo se muestra la ubicación espacial de las estaciones analizadas.

AT 1. Correlaciones de Pearson (r) entre los compuestos y fragmentos orgánicos contra las mediciones de contaminantes criterio y gases para los periodos ácido y neutro

	Org43		Org44		Org57		Org60		Org	
	acido	neutro	acido	neutro	acido	neutro	acido	neutro	acido	neutro
BC	0.705	0.7256	0.3072	0.2827	0.8262	0.8259	0.3705	0.6572	0.6869	0.7304
CO	0.6717	0.6812	0.2998	0.3018	0.7534	0.784	0.3074	0.629	0.6583	0.685
O3	-0.0223	-0.9916	0.362	0.4018	-0.3286	-0.4075	-0.1459	-0.2984	-0.0882	-0.1552
NO	0.5783	0.554	0.0711	0.0761	0.7909	0.7779	0.2248	0.5841	0.5546	0.5997
NO2	0.558	0.6758	0.5574	0.5311	0.3853	0.5513	0.1508	0.5837	0.5179	0.6617
SO2	0.1063	0.2105	0.1336	0.1579	0.0972	0.2017	0.1767	0.1963	0.1542	0.2401
NOx	0.6352	0.6656	0.0352	0.1874	0.8169	0.8156	0.2413	0.6504	0.627	0.6815
NO3	0.5029	0.5012	0.7551	0.7168	0.1173	0.1406	0.2031	0.2637	0.4354	0.4433
SO4	0.3284	0.3185	0.4058	0.4438	0.1622	0.1533	0.353	0.2148	0.3793	0.3216
NH4	0.5153	0.489	0.76666	0.7293	0.1531	0.1418	0.3475	0.2653	0.4973	0.4461
Chl	0.525	0.5014	0.4582	0.2155	0.4541	0.2654	0.8081	0.4897	0.6007	0.5423
Ox	0.3042	0.2895	0.6218	0.7337	-0.0456	-0.1076	-0.0326	0.0238	0.2273	0.2218

Org 43										
Org 44	0.7505	0.6935								
Org 57	0.874	0.8588	0.3937	0.2962						
Org 60	0.6207	0.805	0.5549	0.4692	0.5419	0.7878				

AT 2. Resultados de la prueba Kruskal-Wallis aplicados a las especies del ACSM, contaminantes criterio, gases y variables meteorológicas.

W_KWtesteResults_SO4		W_KWtestResults_NO3	
Num_Groups	2	Num_Groups	2
Num_Valid_Data	10394	Num_Valid_Data	10394
Alpha	0.01	Alpha	0.01
H	134.207	H	147.038
Hc_Chi_square_approx	6.6349	Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	0	P_Chi_square_approx	0
Hc_Wallace_approx	6.63499	Hc_Wallace_approx	6.63499
P_Wallace_approx	0	P_Wallace_approx	0
W_KWtestResults_Org		W_KWtestResults_ChI	
Num_Groups	2	Num_Groups	2
Num_Valid_Data	10394	Num_Valid_Data	10394
Alpha	0.01	Alpha	0.01
H	4.54567	H	217.826
Hc_Chi_square_approx	6.6349	Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	0.0330021	P_Chi_square_approx	0
Hc_Wallace_approx	6.63499	Hc_Wallace_approx	6.63499
P_Wallace_approx	0.0330083	P_Wallace_approx	0
W_KWtesteResults_NH4_miss		W_KWtestResults_NH4	
Num_Groups	2	Num_Groups	2
Num_Valid_Data	10393	Num_Valid_Data	10394
Alpha	0.01	Alpha	0.01
H	2926.65	H	1.06002
Hc_Chi_square_approx	6.6349	Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	0	P_Chi_square_approx	0.30321
Hc_Wallace_approx	6.63499	Hc_Wallace_approx	6.63499
P_Wallace_approx	0	P_Wallace_approx	0.303207
W_KWtesteResults_temp		W_KWtestResults_RH	
Num_Groups	2	Num_Groups	2
Num_Valid_Data	2918	Num_Valid_Data	2918
Alpha	0.01	Alpha	0.01
H	36.7926	H	415.835
Hc_Chi_square_approx	6.6349	Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	1.31E-09	P_Chi_square_approx	0
Hc_Wallace_approx	6.63523	Hc_Wallace_approx	6.63523
P_Wallace_approx	1.20E-09	P_Wallace_approx	0

W_KWtesteResults_SO2	
Num_Groups	2
Num_Valid_Data	2904
Alpha	0.01
H	13.6644
Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	0.0002186
Hc_Wallace_approx	6.63523
P_Wallace_approx	0.0002171

W_KWtesteResults_O3	
Num_Groups	2
Num_Valid_Data	2903
Alpha	0.01
H	21.1489
Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	4.25E-06
Hc_Wallace_approx	6.63523
P_Wallace_approx	4.15E-06

W_KWtesteResults_NO2	
Num_Groups	2
Num_Valid_Data	2895
Alpha	0.01
H	0.671483
Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	0.412535
Hc_Wallace_approx	6.63523
P_Wallace_approx	0.412454

W_KWtesteResults_NO	
Num_Groups	2
Num_Valid_Data	2910
Alpha	0.01
H	75.1846
Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	0
Hc_Wallace_approx	6.63523
P_Wallace_approx	0

W_KWtesteResults_CO	
Num_Groups	2
Num_Valid_Data	2949
Alpha	0.01
H	23.1614
Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	1.49E-06
Hc_Wallace_approx	6.63522
P_Wallace_approx	1.45E-06

W_KWtesteResults_BC	
Num_Groups	2
Num_Valid_Data	3215
Alpha	0.01
H	36.2314
Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	1.75E-09
Hc_Wallace_approx	6.6352
P_Wallace_approx	1.62E-09

W_KWtesteResults_wind speed	
Num_Groups	2
Num_Valid_Data	2915
Alpha	0.01
H	0.0627874
Hc_Chi_square_approx	6.6349
P_Chi_square_approx	0.802143
Hc_Wallace_approx	6.63523
P_Wallace_approx	0.801883

- Aiken, a. C., Salcedo, D., Cubison, M.J., Huffman, J. a., DeCarlo, P.F., Ulbrich, I.M., Docherty, K.S., Sueper, D., Kimmel, J.R., Worsnop, D.R., Trimborn, a., Northway, M., Stone, E. a., Schauer, J.J., Volkamer, R., Fortner, E., de Foy, B., Wang, J., Laskin, a., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Gaffney, J., Marley, N. a., Paredes-Miranda, G., Arnott, W.P., Molina, L.T., Sosa, G., Jimenez, J.L., 2009. Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 9, 8377–8427. doi:10.5194/acpd-9-8377-2009
- Allan, J.D., Delia, A.E., Coe, H., Bower, K.N., Alfarra, M.R., Jimenez, J.L., Middlebrook, A.M., Drewnick, F., Onasch, T.B., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., 2004. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *J. Aerosol Sci.* 35, 909–922. doi:10.1016/j.jaerosci.2004.02.007
- Baklanov, A., Molina, L.T., Gauss, M., 2016. Megacities, air quality and climate. *Atmos. Environ.* 126, 235–249. doi:10.1016/j.atmosenv.2015.11.059
- Cady-Pereira, K.E., Payne, V.H., Neu, J.L., Bowman, K.W., Miyazaki, K., Marais, E.A., Kulawik, S., Tzompa-Sosa, Z.A., Hegarty, J.D., 2017. Seasonal and Spatial Changes in Trace Gases over Megacities from AURA TES Observations. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 1–31. doi:10.5194/acp-2017-110
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P., Worsnop, D.R., 2007. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrom. Rev.* 26, 185–222. doi:10.1002/mas.20115
- Carbone, S., 2013. Chemical Characterization of Submicron Aerosol Particles in Santiago de Chile. *Aerosol Air Qual. Res.* 462–473. doi:10.4209/aaqr.2012.10.0261
- Chow, J.C., Watson, J.G., Edgerton, S. a, Vega, E., 2002. Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during winter 1997. *Sci. Total Environ.* 287, 177–201.
- Croteau, P.L., 2011. ACSM DAQ Manual.
- de Foy, B., Caetano, E., Magaña, V., Zitácuaro, A., Cárdenas, B., Retama, A., Ramos, R., Molina, L.T., Molina, M.J., 2005. Mexico City basin wind circulation during the MCMA-2003 field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 2267–2288. doi:10.5194/acp-5-2267-2005
- de Foy, B., Clappier, A., Molina, L.T., Molina, M.J., 2006. Distinct wind convergence patterns in the Mexico City basin due to the interaction of the gap winds with the synoptic flow. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 1249–1265. doi:10.5194/acp-6-1249-2006
- de Foy, B., Krotkov, N.A., Bei, N., Herndon, S.C., Huey, L.G., Martínez, A.-P., Ruiz-Suárez, L.G., Wood, E.C., Zavala, M., Molina, L.T., 2009. Hit from both sides: tracking industrial and volcanic plumes in Mexico City with surface measurements and OMI SO₂ retrievals during the MILAGRO field campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 9599–9617. doi:10.5194/acp-9-9599-2009
- Drewnick, F., Hings, S.S., Curtius, J., Eerdekens, G., Williams, J., 2006. Measurement of

- fine particulate and gas-phase species during the New Year's fireworks 2005 in Mainz, Germany. *Atmos. Environ.* 40, 4316–4327.
doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.040
- Edgerton, S.A., Bian, X., Doran, J.C., Fast, J.D., Hubbe, J.M., Malone, E.L., Shaw, W.J., Whiteman, C.D., Zhong, S., Arriaga, J.L., Ortiz, E., Ruiz, M., Sosa, G., Vega, E., Limon, T., Guzman, F., Archuleta, J., Bossert, J.E., Elliot, S.M., Lee, J.T., McNair, L.A., Chow, J.C., Watson, J.G., Coulter, R.L., Doskey, P. V, Gaffney, J.S., Marley, N.A., Neff, W., Petty, R., 1999. Particulate Air Pollution in Mexico City: A Collaborative Research Project. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 49, 1221–1229.
doi:10.1080/10473289.1999.10463915
- Fast, J.D., de Foy, B., Acevedo Rosas, F., Caetano, E., Carmichael, G., Emmons, L., McKenna, D., Mena, M., Skamarock, W., Tie, X., Coulter, R.L., Barnard, J.C., Wiedinmyer, C., Madronich, S., 2007. A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2233–2257. doi:10.5194/acpd-7-2037-2007
- Fountoukis, C., Nenes, A., Sullivan, A., Weber, R., VanReken, T., Fischer, M., Matías, E., Moya, M., Farmer, D., Cohen, R.C., 2007. Thermodynamic characterization of Mexico City aerosol during MILAGRO 2006. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 7, 9203–9233.
doi:10.5194/acpd-7-9203-2007
- INEGI, 2014. Cartografía Geoestadística Urbana. Cierre de los Censos Económicos 2014, DENU 01/2015. Inst. Nac. Estadística y Geogr.
- Jauregui, E., 1988. Local wind and air pollution interaction in the Mexico basin. *Atmosfera* 1, 131–140.
- Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X., Smith, K.A., Morris, J.W., Davidovits, P., 2003a. Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *J. Geophys. Res. Atmos.* 108, n/a-n/a. doi:10.1029/2001JD001213
- Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Shi, Q., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Yourshaw, I., Seinfeld, J.H., Flagan, R.C., Zhang, X., Smith, K.A., Morris, J.W., Davidovits, P., 2003b. Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *J. Geophys. Res. Atmos.* 108, 8425. doi:10.1029/2001JD001213
- Liu, P.S.K., Deng, R., Smith, K. a., Williams, L.R., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Moore, K., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Deshler, T., 2007. Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.* 41, 721–733. doi:10.1080/02786820701422278
- Middlebrook, A.M., Bahreini, R., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., 2012. Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Sci. Technol.* 46, 258–271.
doi:10.1080/02786826.2011.620041
- Moffet, R.C., de Foy, B., Molina, L.T., Molina, M.J., Prather, K. a., 2008. Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4499–4516. doi:10.5194/acp-8-4499-2008
- Molina, L.T., Kolb, C.E., Foy, B. De, Lamb, B.K., Brune, W.H., Jimenez, J.L., 2007. and Physics Air quality in North America ' s most populous city – overview of the MCMA-

2003 campaign grew 2447–2473.

- Molina, L.T., Madronich, S., Gaffney, J.S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J.L., Lamb, B., Osornio-Vargas, a. R., Russell, P., Schauer, J.J., Stevens, P.S., Volkamer, R., Zavala, M., 2010. An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 8697–8760. doi:10.5194/acp-10-8697-2010
- Molina, L.T., Molina, M.J. (Eds.), 2002. *Air Quality in the Mexico Megacity*, Alliance for Global Sustainability Bookseries. Springer Netherlands, Dordrecht. doi:10.1007/978-94-010-0454-1
- Ng, N.L., Herndon, S.C., Trimborn, a., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Onasch, T.B., Sueper, D., Worsnop, D.R., Zhang, Q., Sun, Y.L., Jayne, J.T., 2011. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* 45, 780–794. doi:10.1080/02786826.2011.560211
- Pope, C.A., Dockery, D.W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 56, 709–742. doi:10.1080/10473289.2006.10464485
- Querol, X., Pey, J., Minguillón, M.C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R.M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., Artíñano, B., 2008. PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 111–128. doi:10.5194/acp-8-111-2008
- Raga, G.B., Baumgardner, D., Castro, T., Mart, A., 2001. Mexico City air quality : a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960 – 2000) 35, 4041–4058.
- Retama, A., Baumgardner, D., Raga, G.B., McMeeking, G.R., Walker, J.W., 2015. Seasonal and diurnal trends in black carbon properties and co-pollutants in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 9693–9709. doi:10.5194/acp-15-9693-2015
- Rivera, C., Sosa, G., Wöhrnschimmel, H., de Foy, B., Johansson, M., Galle, B., 2009. Tula industrial complex (Mexico) emissions of SO₂ and NO₂ during the MCMA 2006 field campaign using a Mini-DOAS system. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 9, 5153–5176. doi:10.5194/acpd-9-5153-2009
- 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., 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, *Atmospheric Chemistry and Physics*. doi:10.5194/acp-6-925-2006
- Schwarz, J.P., Gao, R.S., Spackman, J.R., Watts, L.A., Thomson, D.S., Fahey, D.W., Ryerson, T.B., Peischl, J., Holloway, J.S., Trainer, M., Frost, G.J., Baynard, T., Lack, D.A., de Gouw, J.A., Warneke, C., Del Negro, L.A., 2008. Measurement of the mixing state, mass, and optical size of individual black carbon particles in urban and biomass burning emissions. *Geophys. Res. Lett.* 35, 1–5. doi:10.1029/2008GL033968
- SEDEMA, 2016a. Inventario de Emisiones de la CDMX 2014. Contaminates criterio,

tóxicos y de efecto invernadero.

SEDEMA, 2016b. Sistema de Monitoreo Atmosférico [WWW Document]. URL <http://www.aire.cdmx.gob.mx/> (accessed 1.1.16).

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, A Wiley-Interscience publications. Wiley.

Walpole, R.E., Myers, S.L., Myers, Raymond H. ; Ye, K.E., 2010. Probability and Statistics for Engineers and Scientists 9th, 9th ed.

Wavemetrics, I., 2015. IGOR pro. Lake Oswego, OR.

Weber, R.J., Guo, H., Russell, A.G., Nenes, A., 2016. High aerosol acidity despite declining atmospheric sulfate concentrations over the past 15 years. *Nat. Geosci.* 9, 1–5. doi:10.1038/NGEO2665