

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

**“ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA
Y DE LAS PROPIEDADES MICROFÍSICAS DEL
AGUA DE LLUVIA Y AGUA DE NUBE EN
ALTZOMONI”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

P R E S E N T A:

MARÍA DE LOURDES MONTSERRAT SILVA CASTRO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2020



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: IRMA CRUZ GAVILAN GARCIA**

VOCAL: **Profesor: GLORIA GARCIA RAMIREZ**

SECRETARIO: **Profesor: LUIS ANTONIO LADINO MORENO**

1er. SUPLENTE: **Profesor: JOAQUIN PREZA DE LA VEGA**

2° SUPLENTE: **Profesor: JUAN ROLANDO VAZQUEZ MIRANDA**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

LUIS ANTONIO LADINO MORENO

SUSTENTANTE (S):

MARÍA DE LOURDES MONTSERRAT SILVA CASTRO

AGRADECIMIENTOS

- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por hacerme una estudiante completa y por brindarme tantas oportunidades.
- A la Facultad de Química (FQ) por ser el lugar donde me desarrolle académica y personalmente. Por enseñarme el balance entre disciplina, esfuerzo, tenacidad y pasión.
- A la Universidad de Guadalajara (UdG) porque, aunque solamente permanecí por un periodo corto en sus instalaciones, el permitirme realizar ese intercambio me ayudo a tener más perspectiva.
- Al Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) por brindarme el espacio para completar mi formación académica. También porque, gracias a los distintos eventos de difusión, tuve la oportunidad de conocer y discutir sobre temas de gran relevancia mundial.
- Al Dr. Luis Antonio Ladino Moreno por su asesoría y apoyo en todo momento. Por en ocasiones ver en mí algo que yo no creía capaz de ser. Por permitirme tomar riesgos y responsabilidades. Por enseñarme a exigirme cada vez más para mejorar. Por promover siempre un ambiente de confianza. Y por darme la oportunidad de asistir y ser ponente en congresos nacionales.
- A la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) por facilitar las instalaciones y equipos de muestreo para la realización de este trabajo. Así como por su apoyo y asesoría.
- A la Dra. Irma Rosas, la Mtra. Leticia Martínez y la Mtra. Eva Salinas por todo su apoyo en los análisis microbiológicos.
- A la Mtra. Leticia Martínez y la Mtra. Eva Salinas por además brindarme consejos y asesoría en la resolución de problemas. Por estar dispuestas a ayudar de una manera entusiasta.
- A la Dra. Rocío García por facilitarnos el muestreador de agua de lluvia y agua de nube, además de su apoyo en los muestreos.

- A la Mtra. Carolina Muñoz del Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias-UNAM, campus Juriquilla, Querétaro. Por su apoyo en las técnicas ICP-OES e IC.
- A todo grupo de Interacción Micro y Mesoescala. Por facilitar espacios de discusión y divulgación. Además de promover la convivencia entre estudiantes y profesores.
- A Ma. Fernanda Córdova, Carolina Ramírez, Diego Cabrera, Fabiola Trujano, Diana Pereira, Joshua Muñoz, Camila Rodríguez, Orlando Peña y Sandra Porras. Porque más que ser compañeros de trabajo se convirtieron en unas personas muy importantes en mi vida. Porque sé que puedo contar con su apoyo, consejos y muchas carcajadas.
- Al Dr. Giovanni Carabali, el Dr. Harry Álvarez, Diana Pereira, Camila Rodríguez y José Villanueva por el apoyo brindado durante las campañas de muestreo.
- A Víctor García, Alfredo Rodríguez, Abraham Lara, Jazmín Lara, Elena Amaya y Rosario Chávez por el apoyo logístico, en los muestreos y análisis.
- Al apoyo financiero del proyecto Conacyt CB-285023 que hizo posible la realización del presente trabajo de la mejor manera.
- A la Unión de Geofísica Mexicana (UGM) por otorgarme el premio del mejor trabajo presentado a nivel licenciatura, durante la Reunión Anual de la UGM 2019.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

ÍNDICE DE TABLAS

INTRODUCCIÓN

1. Marco teórico	1
1.1. Aerosol atmosférico	1
1.1.1. Clasificación del aerosol atmosférico	1
1.1.2. Importancia del aerosol atmosférico.....	2
1.2. Nubes	3
1.2.1. Tipos de nubes	4
1.2.1.1. Propiedades microfísicas de las nubes.....	5
1.2.2. Importancia climática de las nubes	7
1.3. Formación de gotas líquidas	9
1.4. Formación de cristales de hielo.....	10
1.4.1. Nucleación heterogénea	10
1.4.2. Núcleos de glaciación (INPs).....	12
1.5. Crecimiento de cristales de hielo	14
1.6. Eliminación de aerosol atmosférico.....	16
1.7. Hipótesis	18
1.8. Objetivos.....	18
1.8.1. General	18
1.8.2. Específicos	18
2. Métodos e instrumentación	20
2.1. Muestreo	20
2.1.1. Ubicación del sitio de muestreo	20
2.1.2. Equipos de muestreo	23

2.1.2.1. Agua de lluvia	23
2.1.2.2. Agua de nube	26
2.1.2.3. Impinger	28
2.2. Análisis microbiológico	30
2.3. Datos meteorológicos	32
2.3.1. Estación meteorológica	32
2.3.2. Retro-trayectorias (HYSPLIT)	33
2.4. Técnica de ensayo de congelamiento de gota (DFA)	33
2.4.1. Curva de congelación homogénea.....	37
2.5. Análisis químico.....	37
2.5.1. Espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)	38
2.5.2. Cromatografía iónica (IC)	39
3. Resultados y discusión	41
3.1. Condiciones meteorológicas.....	41
3.2. Curvas de fracción congelada (FF).....	43
3.3. Análisis químico.....	51
3.4. Correlación entre temperatura de congelación y composición química.....	59
3.5. Análisis microbiológico	60
3.6. Correlación entre temperatura de congelación y partículas biológicas.....	62
3.7. Correlación entre temperatura de congelación y variables meteorológicas ...	66
4. Conclusiones	69
5. Recomendaciones y trabajo a futuro	71
6. Referencias	72
Anexo 1. Descripción de las técnicas de caracterización química	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Promedio anual de cobertura nubosa total entre 1983 y 2009.....	4
Figura 2. Representación de los diez grupos principales de nubes de acuerdo a la OMN.....	5
Figura 3. Representación del cambio de fase de los hidrometeoros dentro de una nube vs. el cambio de temperatura debido a la altitud en la troposfera.....	6
Figura 4. Efecto Radiativo de las Nubes. Distribución de la media anual observada en la parte superior de la atmósfera para: a) radiación de onda corta b) radiación de onda larga y c) efecto neto global.....	8
Figura 5. Fracción de precipitación en fase sólida sobre la superficie.....	9
Figura 6. Mecanismos de nucleación de hielo presentes en la atmósfera.....	12
Figura 7. Compilación de diversos estudios de concentración INPs en función de la temperatura a la que se observa la nucleación de hielo.....	14
Figura 8. Mecanismos de crecimiento de cristales de hielo. a) crecimiento por depósito. b) agregación. c) rimming. d) proceso de Wegener-Bergeron-Findeisen.....	16
Figura 9. Mecanismos de eliminación de partículas de aerosol atmosférico: depósito seco y depósito húmedo.....	18
Figura 10. Ubicación del sitio de muestreo. Parque Nacional Izta-Popo, cerro Altzomoni.....	21
Figura 11. Observatorio Atmosférico Altzomoni de la UNAM, perteneciente a la Red Universitaria de Observatorio Atmosféricos.....	22
Figura 12. Colector automático de depósito húmedo para muestreo de agua de lluvia...24	
Figura 13. Colector manual simple para muestreo de agua de lluvia.....	25
Figura 14. Muestreo de agua de nube. A) Colector pasivo omnidireccional de agua de nube. B) Hilos recolectores impregnados de gotas de nube. C) Vista del Observatorio Atmosférico Altzomoni durante un evento de nube.....	27
Figura 15. Muestreador de partículas de aerosol en fase líquida “impinger”.....	29

Figura 16. Ejemplos de los cultivos obtenidos para las muestras recolectadas en Altzomoni.....	31
Figura 17. Instrumentos de medición de variables meteorológicas. A) Termohigrómetro. B) Anemómetro. C) Pluviómetro. D) Barómetro. E) Piranómetro.....	33
Figura 18. Sistema DFA. A) Montaje de la muestra. B) Sistema de enfriamiento. C) Videograbación.....	34
Figura 19. Ejemplo de ensayo DFA. A) Al inicio del experimento con todas las gotas líquidas. B) Durante el experimento, con algunas gotas congeladas (pozos más opacos).....	36
Figura 20. Curva de congelación homogénea. Promedio e intervalos de confianza al 90%.....	37
Figura 21. Ejemplos representativos de las retro-trayectorias obtenidas con el modelo HYSPLIT para Altzomoni antes, durante y al final de la toma de cada muestra.....	42
Figura 22. Compilación de curvas de Fracción Congelada (FF) de las muestras recolectadas de lluvia, agua de nube e impinger.....	44
Figura 23. Boxplot comparativo de T_{50} para las muestras de lluvia, agua de nube e impinger.....	44
Figura 24. Curvas de Fracción Congelada (FF) para las muestras de agua de nube recolectadas en Altzomoni.....	46
Figura 25. Boxplot comparativo de T_{50} para las muestras de agua de nube.....	46
Figura 26. Curvas de Fracción Congelada (FF) para las muestras de lluvia recolectadas en Altzomoni.....	48
Figura 27. Boxplot comparativo de T_{50} para las muestras de agua de lluvia.....	49
Figura 28. Curvas de Fracción Congelada (FF) para las muestras de aerosol atmosférico recolectadas por medio de un impinger en Altzomoni.....	51
Figura 29. Boxplot comparativo de T_{50} para las muestras recolectadas con un impinger.....	51
Figura 30. Concentraciones de elementos (ppm) presentes en las muestras analizadas de agua de nube + lluvia recolectadas en Altzomoni.....	53
Figura 31. Concentraciones de elementos (ppm) presentes en las muestras analizadas de agua de lluvia recolectadas en Altzomoni.....	53
Figura 32. Concentraciones de elementos (ppm) presentes en las muestras analizadas de aerosol atmosférico recolectadas con un impinger en Altzomoni.....	54

Figura 33. Concentraciones de aniones (ppm) presentes en las muestras analizadas de agua de nube recolectadas en Altzomoni.....	55
Figura 34. Concentraciones de aniones (ppm) presentes en las muestras analizadas de agua de lluvia recolectadas en Altzomoni.....	56
Figura 35. Concentraciones de aniones (ppm) presentes en las muestras analizadas de aerosol atmosférico recolectadas con un impinger en Altzomoni.....	56
Figura 36. Coeficientes de correlación entre la composición química y la temperatura de congelación (T_{50} y T_0) considerando todas las muestras recolectadas en Altzomoni....	59
Figura 37. Comparación de las curvas de fracción congelada obtenidas luego de aplicar el heating test y el extreme heating test para la muestra de lluvia del 12 de septiembre de 2019 recolectada con el colector manual simple en Altzomoni.....	64
Figura 38. Curvas de fracción congelada de las muestras más eficientes recolectadas en Altzomoni antes y después del tratamiento térmico (heating test).....	65
Figura 39. Coeficientes de correlación entre las variables meteorológicas medidas y la temperatura de congelación (T_{50} y T_0) considerando: a) todas las muestras recolectadas, b) muestras de agua de nube y agua de nube + llovizna, c) agua de lluvia recolectada por ambos métodos de muestreo y d) muestras de aerosol atmosférico recolectadas con un impinger.....	67
Figura A. Representación general de un equipo ICP-OES.....	80
Figura B. Representación de la cromatografía iónica.....	82
Figura C. Retro-trayectorias calculadas para Altzomoni antes, durante y al final de la toma de cada muestra.....	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Diferentes modos de aerosol de acuerdo a su tamaño.....	1
Tabla 2. Muestras recolectadas en el Observatorio Atmosférico Altzomoni, ordenadas por campaña y tipo de muestra.....	23
Tabla 3. Variables medidas durante las campañas de muestreo e instrumentos correspondientes para su medición.....	32
Tabla 4. Límites de detección (L.D.) y límites de cuantificación (L.C.) para los elementos analizados por ICP-OES.....	39
Tabla 5. Límites de detección (L.D.) y límites de cuantificación (L.C.) para los elementos analizados por IC.....	40
Tabla 6. Promedio de variables meteorológicas medidas durante las tres campañas de muestreo: 1) 12 al 14 de septiembre del 2019. 2) 25 al 27 de septiembre del 2019. 3) 14 al 16 de octubre de 2019.....	41
Tabla 7. Precipitación registrada por evento durante las campañas de muestreo en Altzomoni.....	48
Tabla 8. Cuenta total de Unidades Formadoras de Colonias (UFC) en 1 mL de muestra a las 48 h, en diferentes medios de cultivo.....	61
Tabla 9. Cambio en T ₅₀ después de la aplicación del heating test para muestras de agua de nube, lluvia e impinger.....	65

INTRODUCCIÓN

Cerca del 70% de la superficie de la Tierra está cubierta de nubes, las cuales son un factor importante en la regulación del ciclo hidrológico (Trenberth et al. 2009). Las nubes mixtas son las que generan la mayoría de la precipitación sobre los continentes, principalmente debido a la presencia de cristales de hielo dentro de estas (Mülmenstädt et al., 2015). En las últimas décadas se ha observado un cambio en los patrones de precipitación en el territorio mexicano lo cual puede afectar diferentes sectores de la economía nacional (RMCC, 2015). Por lo tanto, es importante estudiar los cambios en la formación de nubes y en la precipitación. Dentro de los impactos que tiene el aerosol atmosférico sobre el sistema climático, se encuentra la capacidad que tienen las partículas de aerosol para actuar como núcleos de glaciación (INPs) vitales para formar cristales de hielo a temperaturas mayores a -38°C . De los diferentes tipos de partículas de aerosol, las partículas de origen biológico han sido reconocidas como los catalizadores o INPs más eficientes (Kanji et al., 2017).

El proyecto a desarrollar es un estudio nuevo en México que busca caracterizar el agua de nube y agua de lluvia, durante la temporada de lluvias del 2019, en el Observatorio Atmosférico Alzomoni. Alzomoni está ubicado en el Parque Nacional Izta-Popo y es un punto estratégico de muestreo dado que se encuentra a aproximadamente 4,000 metros sobre el nivel del mar, lo que permite coleccionar en un mismo punto tanto agua de nubes medias como agua de lluvia. Además, se encuentra dentro de los límites del Valle de México (VdM), lo que permite observar la influencia de las partículas de aerosol transportadas desde otros lugares hasta el VdM, así como las emitidas localmente (Baumgardner et al. 2009).

Adicional a la recolección de muestras de agua de nube y de lluvia, se obtuvieron muestras de aerosol atmosférico dentro de una fase líquida, para que todas las muestras se encontraran en una matriz líquida. Para ello se implementó por primera vez en México un impinger como método de colección, basado en los estudios realizados por Šantl-Temkiv et al. (2017).

El análisis de las habilidades de las muestras coleccionadas para la formación de cristales de hielo se llevó a cabo con la ayuda de la técnica Droplet Freezing Assay (DFA). Esto

con la finalidad de identificar las partículas que dentro de la nube fueron activadas como INPs y propiciaron la formación de la precipitación. Se realizó el análisis de la composición química por medio de ICP-OES e IC para a partir de ella inferir si estos INPs provienen de fuentes locales o si por el contrario son transportadas desde grandes distancias hacia el Valle de México. Además, se evaluó la importancia de los bioaerosoles en la nucleación de hielo, a partir del aislamiento e identificación de microorganismos presentes en las muestras.

1. Marco teórico

1.1. Aerosol atmosférico

Un aerosol es un sistema disperso de partículas líquidas o sólidas suspendidas en un medio gaseoso, por lo tanto, el aerosol atmosférico se define como el conjunto de partículas sólidas o líquidas suspendidas en el aire (Lohmann et al., 2016) Aunque la definición incluye tanto la fase dispersa como el medio gaseoso, en adelante se hará referencia al aerosol atmosférico únicamente como las partículas sólidas o líquidas.

1.1.1. Clasificación del aerosol atmosférico

El aerosol atmosférico puede clasificarse en términos de su composición química y sus características físicas como tamaño, forma, densidad y masa. De los parámetros más importantes para la caracterización de las partículas de aerosol se encuentra el tamaño. Debido a que tienen formas muy complejas y no son totalmente esféricos se utiliza un valor equivalente conocido como el radio aerodinámico. El diámetro aerodinámico (d_a) se define como el diámetro de una esfera con densidad unitaria ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$) que tiene la misma velocidad de sedimentación en aire en calma que la partícula en cuestión, bajo las mismas condiciones de temperatura, presión, y humedad relativa (Smichowski & Gómez, 2015).

Típicamente las partículas de aerosol poseen diámetros aerodinámicos entre 0.001 y 10 μm . Dentro de este rango de tamaño se encuentran subdivisiones llamadas modos, como se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Diferentes modos de aerosol de acuerdo a su tamaño (Lohmann et al., 2016).

Modo	d_a
Nucleación	0.001 – 0.01 μm
Aitken	0.01 – 0.1 μm
Acumulación	0.1 – 1 μm
Grueso	1 – 10 μm
Partículas gigantes	> 10 μm

Otra forma de clasificar el aerosol atmosférico es de acuerdo al mecanismo de formación, este puede ser primario o secundario. Las partículas de aerosol primarias son aquellas que se emiten directamente a la atmósfera, ya sean sólidas o líquidas. Mientras que las partículas secundarias se forman dentro de la atmósfera a partir de precursores gaseosos por procesos químicos o físicos (Lohmann et al., 2016). Según Buseck & Schwartz (2014), la formación de partículas de aerosol secundarias tiene especial importancia en regiones influenciadas por emisiones antropogénicas.

De acuerdo a su fuente de origen el aerosol atmosférico se divide como natural y antropogénico, donde tanto las partículas primarias como secundarias pueden provenir de ambas fuentes (Lohmann et al., 2016). Dentro de las fuentes naturales podemos encontrar partículas de origen marino, mineral, volcánico, biológico (e.g., polen, esporas, hongos, bacterias, entre otros) y cósmico, así como humo debido a incendios forestales (IPCC, 2013; Levin & Cotton, 2009; Lohmann et al., 2019). Por otra parte, las partículas de fuentes antropogénicas provienen de combustibles fósiles, procesos industriales, polvos debidos a erosiones en construcciones y suelos agrícolas, quema de biomasa y emisiones por actividades de transporte (e.g., automóviles, barcos, aviones) (IPCC, 2013; Levin & Cotton, 2009; Tomasi et al., 2017)

Los principales constituyentes del aerosol atmosférico son especies inorgánicas (e.g., sulfato, nitrato, amonio, sal marina), especies orgánicas, carbono negro (material carbonoso formado por combustión incompleta de combustibles fósiles y basados en biomasa, en determinadas condiciones), especies minerales (en su mayoría polvo del desierto) y partículas de origen biológico (IPCC, 2013; Smichowski & Gómez, 2015). El polvo mineral, la sal marina, el carbono negro y las partículas biológicas se introducen a la atmósfera como partículas primarias, mientras que el sulfato, nitrato y amonio principalmente son de origen secundario (IPCC, 2013).

1.1.2. Importancia del aerosol atmosférico

El aerosol atmosférico tiene impacto en la calidad del aire y en sistema climático, a nivel local, regional, y global. Algunos de los impactos locales son las emisiones

vehiculares e industriales, así como los incendios que conllevan a altos niveles de contaminación atmosférica, reducción de la visibilidad y efectos adversos en la salud (e.g., Alfarrá, 2004; Buseck & Schwartz, 2014). Además, las partículas de aerosol pueden ser transportadas desde su lugar de origen a otras regiones a favor del viento (Levin & Cotton, 2009). Por ejemplo, se ha demostrado la presencia de polvo proveniente del desierto del Sahara en el Golfo de México (e.g., Prospero, 1999; Liu et al., 2007; Ramírez, 2019).

A nivel global las fuentes naturales de aerosol atmosférico generan una mayor cantidad de partículas de aerosol comparado con las fuentes antropogénicas, entre ellas las más importantes son el polvo proveniente de los desiertos y la sal marina (Lohmann et al., 2016). Dentro de los efectos que tienen las partículas de aerosol en el sistema climático se encuentra el efecto directo que hace referencia a la alteración de la cantidad de radiación que llega a la superficie, al absorber o dispersar la radiación solar o terrestre (CCSP, 2009). Por otro lado, el efecto indirecto es aquel en el que las partículas de aerosol pueden alterar la formación de nubes y sus propiedades radiativas (e.g., CCSP, 2009; Twomey, 1977; Gunn & Phillips, 1957).

El presente trabajo se enfoca en mejorar nuestro entendimiento sobre el rol que tiene el aerosol atmosférico en la regulación del ciclo hidrológico y la formación de precipitación, el cual se explicará más adelante en las secciones 1.3 y 1.4.

1.2. Nubes

De acuerdo con la Organización Meteorológica Mundial (OMM), una nube es un agregado de gotas líquidas o cristales de hielo, o una combinación de ambas, suspendido en la atmósfera, el cual usualmente no tocan el suelo (International Cloud Atlas, 2017). Para que una nube sea visible las gotas o cristales de hielo que la conforman deben estar en grandes concentraciones (Lohmann et al., 2016). Aproximadamente el 70% de la superficie de la Tierra está cubierta de nubes, donde la cobertura es de 5 a 15% mayor en los océanos que en los continentes como se muestra en la **Figura 1**.

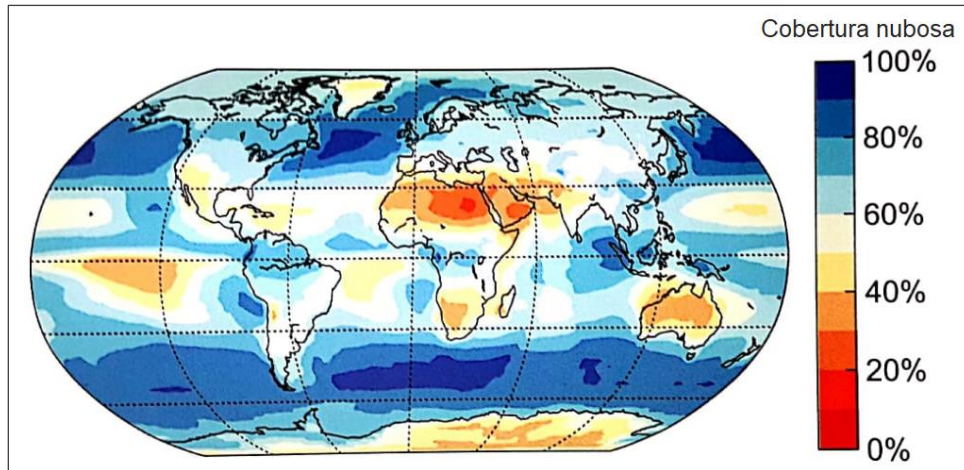


Figura 1. Promedio anual de cobertura nubosa total entre 1983 y 2009. Datos obtenidos del International Satellite Cloud Climatology Project (ISCCP) (Adaptación de Lohmann et al., 2016).

1.2.1. Tipos de nubes

De acuerdo al atlas internacional de nubes de la OMM existen diez grupos principales de nubes, llamados géneros; donde esta clasificación se basa en la altura a la que se forman y su apariencia. La apariencia aproximada de la nube está descrita por sus dimensiones, forma, estructura, textura, luminancia y color (International Cloud Atlas, 2017). En la **Figura 2** se esquematizan los diez géneros principales de nubes de acuerdo a su altura de formación. Cada tipo de nube recibe su nombre de acuerdo a sufijos o prefijos en latín que indican ciertas características. Una nube *cumulus* es una nube aislada con buen desarrollo vertical (altura desde la base al tope de la nube) y contornos bien definidos. Las nubes *stratus* tienen una gran extensión horizontal tal que, desde la perspectiva de un observador a nivel de la superficie parece cubrir todo el cielo, o gran parte de él, y aparenta una estructura no definida. Por otro lado, las nubes *cirrus* son tenues en forma de filamentos blancos y presentan una textura fibrosa. Finalmente, si en el nombre de la nube está incluido el término *nimbus* denota una “nube portadora de lluvia”, es decir que precipita (Lohmann et al., 2016; International Cloud Atlas, 2017).

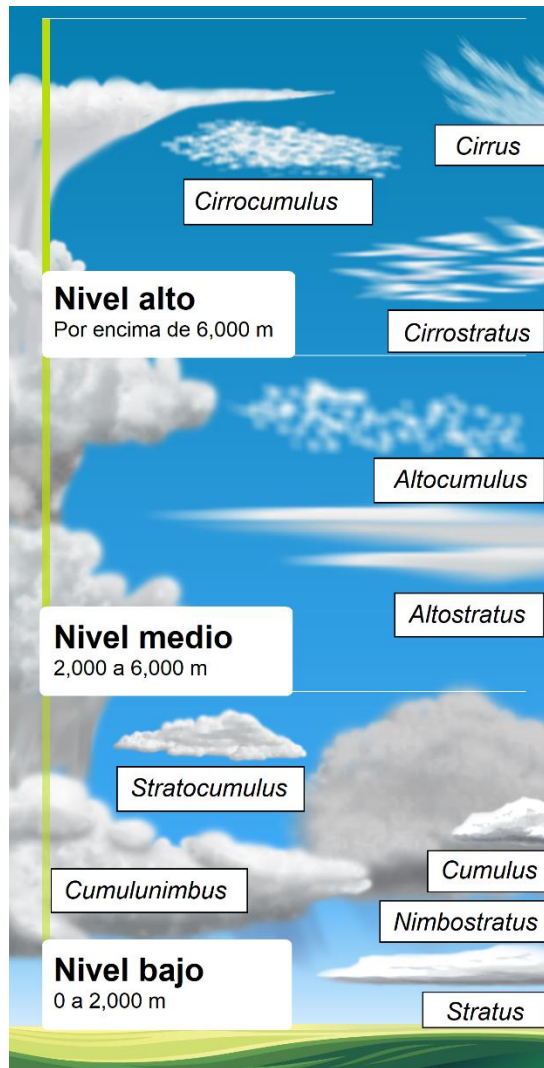


Figura 2. Representación de los diez grupos principales de nubes de acuerdo a la OMM (Adaptación de *International Cloud Atlas*, 2017).

1.2.1.1. Propiedades microfísicas de las nubes

Además de la altura de formación y apariencia, las nubes pueden caracterizarse de acuerdo a sus propiedades microfísicas, es decir la concentración, tamaño y tipo de hidrometeoros que conforman la nube. A las partículas de agua líquida o sólida suspendidas en la atmósfera o que tienden a caer a través de ella se les denomina hidrometeoros, por ejemplo, gotas de nube, gotas de lluvia, nieve, granizo, entre otros (International Cloud Atlas, 2017). A continuación, se explica la clasificación de las nubes dada por la fase en la que se encuentran los hidrometeoros.

Si la nube contiene solo gotas de agua líquida, se le conoce como *nube cálida*; si únicamente posee cristales de hielo en su interior, *nube fría*; mientras que una *nube de fase mixta* está formada por una mezcla de gotas de agua líquida y cristales de hielo (Lohmann et al., 2016). Existe una relación entre la fase en la que se encuentran las partículas de agua que constituyen la nube y la altura a la que se encuentran, dado que conforme aumenta la altitud dentro de la troposfera, la temperatura disminuye y si una parcela de aire se eleva experimentará un proceso adiabático de expansión, donde disminuirá su temperatura (Iyyanki & Valli 2017). Por lo tanto, las nubes bajas (0 a 2 km) son ejemplos de *nubes cálidas*, como las *cumulus* y las nubes altas o nubes *cirrus* son *nubes frías* típicamente localizadas por encima de los 6 km, mientras que las *nubes de fase mixta* se pueden encontrar a niveles medios (2 a 6 km) y en nubes con un gran desarrollo vertical (e.g., *cumulunimbus*). La **Figura 3** esquematiza el cambio de la fase de los hidrometeoros dentro de una nube, debido a la disminución de la temperatura en la troposfera.

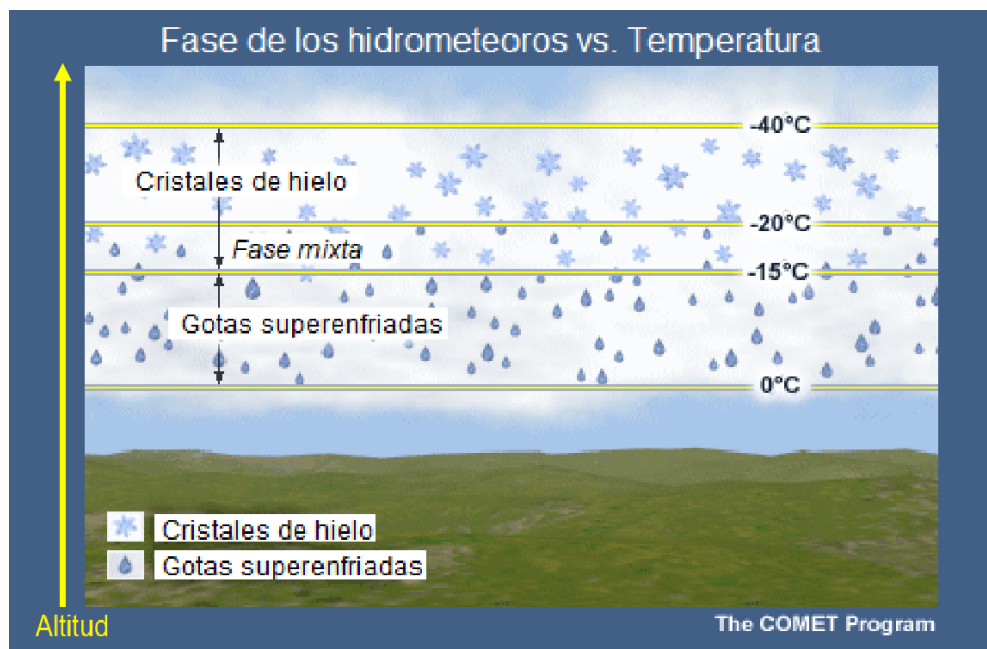


Figura 3. Representación del cambio de fase de los hidrometeoros dentro de una nube vs. el cambio de temperatura debido a la altitud en la troposfera (Modificado de MetEd, 1998).

Este estudio se enfoca en las nubes de fase mixta, las cuales se pueden encontrar en temperaturas entre los 0°C y -38°C. En las nubes de fase mixta las gotas líquidas

se encuentran superenfriadas, es decir que están por debajo de 0°C en un estado metaestable donde aún no cambian a fase sólida (Aliotta et al., 2014; Zhang, 2018). De igual manera, en nubes con gran desarrollo vertical, como las *cumulunimbus*, en los niveles más bajos de la nube existen gotas líquidas, en niveles medios coexisten gotas superenfriadas y cristales de hielo y en el tope de la nube se encuentran cristales de hielo únicamente (Korolev et al., 2017). Las nubes de fase mixta son de gran importancia dado que cubren gran parte de la superficie de la Tierra, desde los Trópicos hasta los Polos y pueden encontrarse en todas las estaciones del año (Shupe et al., 2008; Korolev et al., 2017).

1.2.2. Importancia climática de las nubes

Las nubes influyen en la regulación de la temperatura del planeta, por medio del balance radiativo, reflejando la radiación solar (radiación de onda corta) de regreso al espacio. De esta forma llega una menor cantidad de radiación a la superficie terrestre, efecto que se le conoce como el efecto del albedo de las nubes (IPCC, 2013). Además de reflejar la radiación solar, las nubes poseen un efecto de invernadero, donde absorben parte de la energía que se emite en la superficie terrestre (radiación de onda larga) y reemiten una parte de ella de vuelta, lo que provoca un calentamiento (Lamb & Verlinde, 2011; Lohmann et al., 2016). El efecto neto global debido a la interacción de las nubes con la radiación es negativo, es decir que domina el efecto del albedo, y por lo tanto la superficie de la Tierra se enfría (IPCC, 2013). Aunque el efecto neto global sea negativo, existen algunas regiones del planeta en las cuales el efecto de invernadero de las nubes es predominante como se muestra en la **Figura 4**. Los datos mostrados en esta figura son resultado del promedio durante el periodo 2001 – 2011, a partir de la edición 2.6r del sistema *Clouds and the Earth's Radiant Energy System (CERES) Energy Balance and Filled (EBAF)*.

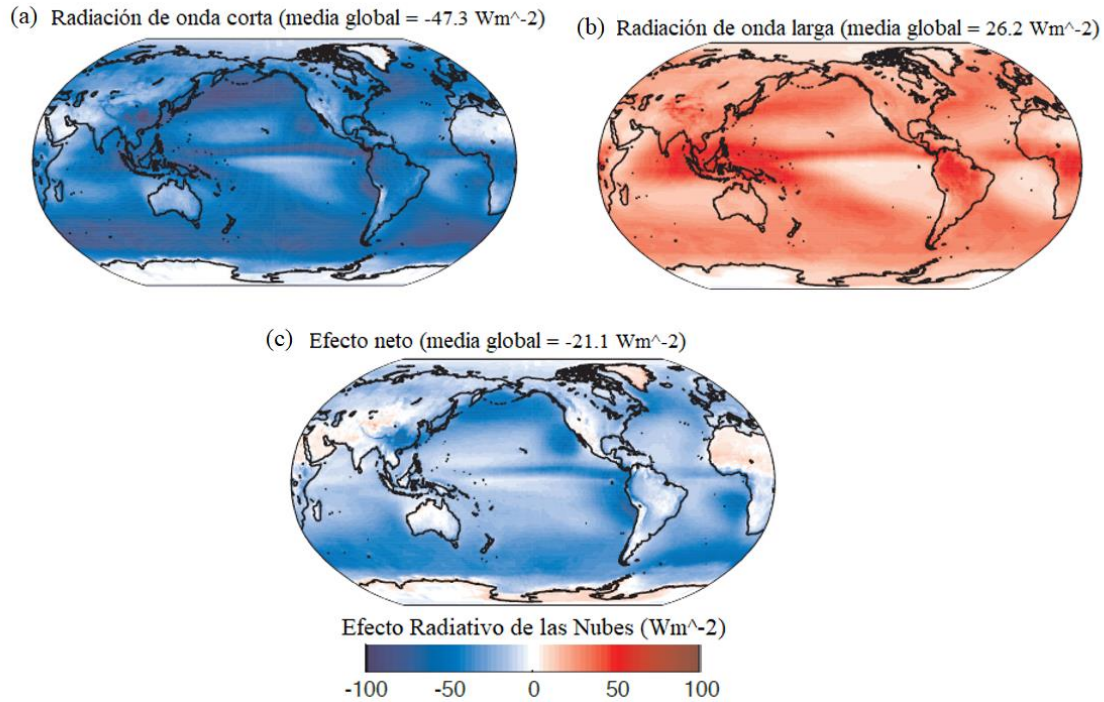


Figura 4. Efecto Radiativo de las Nubes. Distribución de la media anual observada en la parte superior de la atmósfera para: a) radiación de onda corta b) radiación de onda larga y c) efecto neto global. (Adaptación de IPCC, 2013).

Por otro lado, las nubes proveen de distintas formas de precipitación líquida o sólida (e.g., lluvia, llovizna, nieve, granizo, entre otros), siendo así la fuente de agua dulce más importante en la Tierra y un factor determinante en la regulación del ciclo hidrológico. La ausencia de nubes, debido a condiciones extremas en algunas regiones, puede provocar periodos de sequía o en caso contrario al caer demasiada lluvia o nieve ocasionar inundaciones o ventiscas (Lamb & Verlinde, 2011). La modificación del ciclo hidrológico puede traer consigo impactos negativos en la biota terrestre y en la salud humana, así como afectaciones en el desarrollo de actividades económicas como la agricultura y ganadería, entre otros.

De acuerdo al estudio realizado por Mülmenstädt et al. (2015), como se muestra en la **Figura 5**, sobre los continentes, la mayor parte de la precipitación proviene de fase sólida (cristales de hielo), donde las nubes de fase mixta producen este tipo de precipitación a nivel superficial. A pesar de que la precipitación provenga mayoritariamente de fase sólida sobre los continentes, en la superficie no siempre

es percibida como tal, dado que durante la caída del cristal de hielo hacia la superficie experimentan temperaturas mayores a 0°C, lo que puede causar que se derritan y lleguen a la superficie terrestre en forma de lluvia o llovizna.

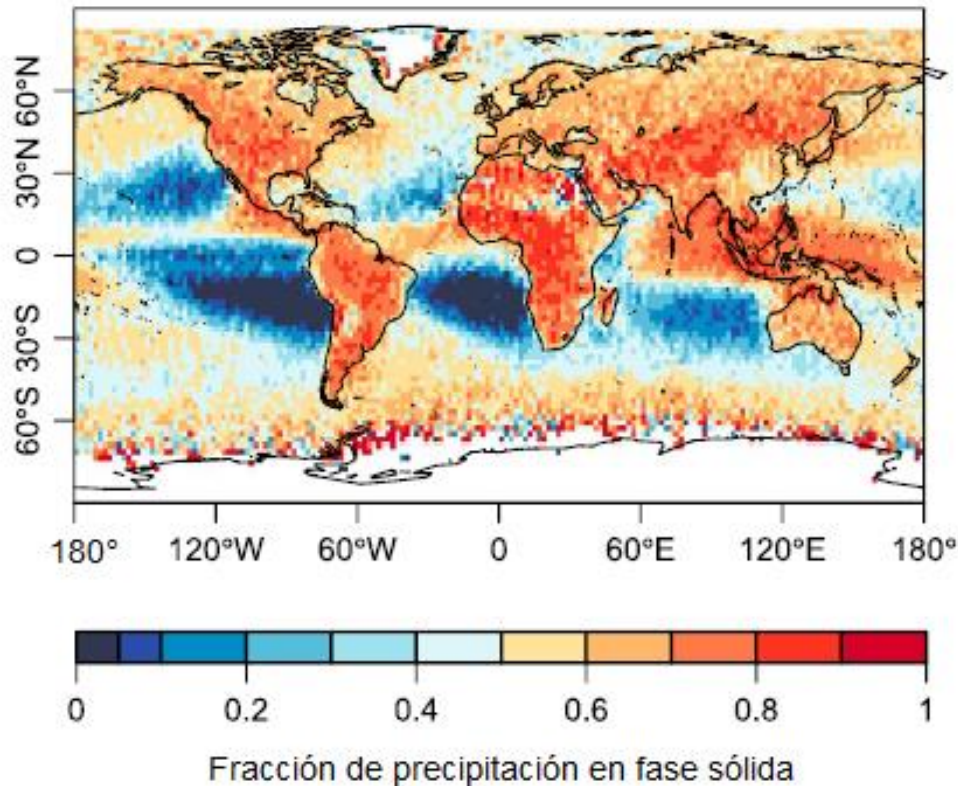


Figura 5. Fracción de precipitación en fase sólida sobre la superficie. Datos medidos durante el periodo 2006 – 2011 (Mülmenstädt et al., 2015).

1.3. Formación de gotas líquidas

Para que una gota de agua líquida se forme en la atmósfera son necesarios niveles supersaturados de humedad relativa respecto al agua (RH_a) (por supersaturación se entiende como un exceso de humedad relativa, es decir, arriba del 100%), y la presencia de partículas de aerosol que actúen como catalizadores para su formación (Lamb & Verlinde, 2011). Estos catalizadores reciben el nombre de núcleos de condensación de nube (CCN, por sus siglas en inglés), y al proceso por el cual se genera una gota líquida gracias a la intervención de partículas de aerosol se le conoce como nucleación heterogénea (e.g., Lamb & Verlinde, 2011; Lohmann et al., 2016).

Sin la existencia de partículas de aerosol, se requerirían valores extremos de humedad relativa que no existen en la atmósfera ($RH_a > 200\%$), para la formación de gotas líquidas. Sin embargo, gracias a los CCN los valores requeridos de RH_a disminuyen significativamente a valores de baja supersaturación, tan pequeños como 101% (e.g., Rogers & Yau, 1989; Lohmann et al., 2016). No todas las partículas de aerosol actúan como CCN, ya que para esto son necesarias ciertas características tanto físicas como químicas, entre ellas su tamaño, higroscopicidad y solubilidad. Los CCN más eficientes son aquellos que poseen mayor tamaño e higroscopicidad y son solubles (Che et al., 2016). Tanto las partículas de origen marino, orgánico y algunas de origen antropogénico pueden actuar como buenos CCN (Lohmann et al., 2016). Entre los CCN más eficientes destacan el cloruro de sodio (NaCl), sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_2$), ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), entre otros (Lohmann et al., 2016; Sun & Ariya, 2005).

1.4. Formación de cristales de hielo

La formación de cristales de hielo en la atmósfera puede ocurrir en ausencia de partículas que catalicen su formación, donde a este proceso se le denomina nucleación homogénea. Sin embargo, la nucleación homogénea solo toma lugar a temperaturas menores a $-38^\circ C$, dado que a partir de esta temperatura una gota superenfriada se congela espontáneamente. Además, se requiere de valores de humedad relativa respecto al hielo (RH_i) mayores a 140% (e.g., Kanji et al., 2017). Por lo tanto, este mecanismo de nucleación es importante en nubes altas (Pruppacher & Klett, 1997; Lohmann et al., 2016). Por otro lado, la nucleación heterogénea de cristales de hielo, proceso predominante en nubes de fase mixta, ocurre a temperaturas mayores a $-38^\circ C$ y valores de RH_i más bajos que los requeridos para la nucleación homogénea, gracias a las partículas de aerosol.

1.4.1. Nucleación heterogénea

La nucleación heterogénea de cristales de hielo ocurre gracias a la presencia de partículas de aerosol llamadas núcleos de glaciación (INP, por sus siglas en inglés). La formación de cristales de hielo por nucleación heterogénea puede ocurrir a través de cuatro diferentes mecanismos o modos: condensación, contacto, depósito e

inmersión (**Figura 6**). Como su nombre lo indica, el modo de condensación implica la condensación de vapor de agua sobre el núcleo de glaciación a temperaturas menores a 0°C por lo que el agua condensada se encontrará superenfriada e inmediatamente se congelará. La nucleación por contacto ocurre cuando el INP colisiona con una gota superenfriada y a causa de la interacción de la superficie de la partícula con la gota se forma el cristal de hielo. Cuando el vapor de agua se adhiere a un núcleo de glaciación y se genera el cristal de hielo, por medio de un cambio de fase vapor a sólido sin requerir la formación de una gota superenfriada, se denomina nucleación por depósito. Finalmente, la nucleación por inmersión ocurre cuando una gota líquida (previamente formada gracias a un CCN insoluble a temperaturas por encima de 0°C), contiene una partícula inmersa que puede actuar como un INP. Al bajar la temperatura de la gota líquida gracias al INP inmerso en ella se forma el cristal de hielo (e.g., Lohmann et al., 2016; Kanji et al., 2017; Tomasi et al., 2017)

En la **Figura 6** se esquematizan los cuatro mecanismos de nucleación heterogénea y la nucleación homogénea de cristales de hielo en relación a la altura y humedad relativa a la que típicamente ocurren en la atmósfera. La nucleación por contacto es la más eficiente dado que ocurre a temperaturas cercanas a 0°C y bajas RH_i, por lo tanto, es más probable que ocurra en nubes mixtas de niveles bajos (Russell, 2015). Sin embargo, se ha demostrado que el modo de nucleación predominante en las nubes de fase mixta es el de inmersión (Russell, 2015; Lohmann et al., 2016; Tobo, 2016). De acuerdo al estudio realizado por Ansmann et al. (2008), se requieren gotas de nube líquidas previo a la formación de cristales de hielo en nubes mixtas. Se espera entonces, que tanto la nucleación por condensación como la de depósito no tengan una contribución importante en las nubes de fase mixta. Aunque se ha encontrado que la nucleación por depósito puede ocurrir en nubes cirrus (Cziczo et al., 2013).

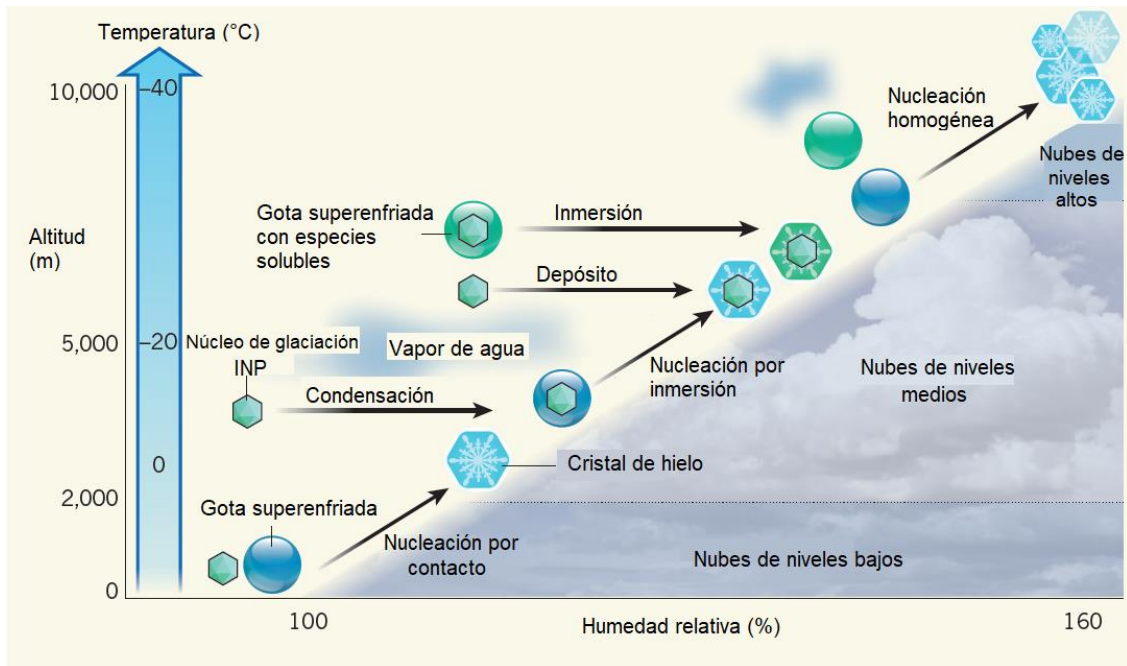


Figura 6. Mecanismos de nucleación de hielo presentes en la atmósfera. Se muestra el proceso predominante de formación de hielo en función de la temperatura (que cambia con la altitud) y humedad relativa con respecto al hielo. (Adaptación de Russell, 2015).

1.4.2. Núcleos de glaciación (INPs)

Típicamente, menos de una en un millón de partículas de aerosol atmosférico pueden actuar como INPs (Tomasi et al., 2017). Un INP reduce la barrera energética necesaria para la formación de un “embrión de hielo”, a través del cual se generará el cristal de hielo espontáneamente (e.g., Wallace & Hobbs, 2006; Lohmann et al., 2016). Mientras mayor sea la temperatura a la que inicia la formación del cristal de hielo debido al INP (pudiendo llegar a ser tan cercanas a 0°C como -2°C), éste será considerado más eficiente. Existen ciertos prerequisites que debe cumplir la partícula de aerosol para catalizar la formación de hielo. Se ha encontrado que una sola característica no es determinante para evaluar su habilidad para actuar como núcleo de glaciación, es más bien la combinación de estas propiedades las que convierten a una partícula en un buen INP. A continuación, se describen los prerequisites básicos necesarios según Pruppacher & Klett (1997).

Se requiere que la partícula de aerosol sea insoluble, pero hidrofílica, para que exista una interfaz sólido-líquido donde el agua se pueda condensar o depositar

fácilmente. Otro prerrequisito importante es la presencia de sitios activos donde las moléculas de agua se puedan acumular y formar el embrión de hielo. Tales sitios activos pueden ser imperfecciones, cavidades, grietas o fracturas. Dado que a mayor área superficial es más probable encontrar estas imperfecciones el tamaño de la partícula también es importante, siendo las de mayor tamaño los INP más eficientes. La presencia de grupos funcionales en la superficie del INP que sean capaces de interactuar con los puentes de hidrógeno del agua (e.g., -OH, -NH₂, =O), y la similitud cristalográfica de la partícula con la estructura cristalina del hielo (hexagonal) contribuyen a que se genere fácilmente el embrión de hielo.

Dentro de las fuentes primarias más importantes de INPs se encuentran el polvo mineral, partículas orgánicas primarias (principalmente de origen marino), partículas provenientes de la quema de biomasa y combustibles fósiles (hollín) y bioaerosoles. La **Figura 7** es una recopilación de diversos estudios, donde se analizaron muestras de aerosol atmosférico provenientes de distintas fuentes, realizada por Kanji et al. (2017). En ella se muestra la concentración de diferentes INPs (eje Y) en función de la temperatura (eje X) a la que producen la nucleación de hielo. Como se puede observar, las partículas de origen biológico son de los INPs más eficientes, ya que algunas pueden actuar como núcleos de glaciación a temperaturas tan altas como -3°C. Esta eficiencia ha sido encontrada en la bacteria *Pseudomonas syringae* (e.g., Prasanth et al., 2015). Tal bacteria posee proteínas en la membrana celular que facilitan la nucleación de hielo, denominadas proteínas INA. Las proteínas INA actúan como sitio activo donde las moléculas de agua se alinean para formar el embrión de hielo (Prasanth et al., 2015; Šantl-Temkiv et al., 2015).

Por otra parte, el polvo mineral proveniente de los desiertos y zonas áridas alrededor del mundo, cobra especial importancia dentro de las fuentes de INP debido a que se emite en grandes cantidades (Kanji et al., 2017). En la **Figura 7** podemos notar que el polvo mineral se encuentra en altas concentraciones y que comienza a actuar como INP a temperaturas alrededor de -15°C. El polvo mineral posee imperfecciones o grietas en la superficie donde comienza a nuclear el cristal de hielo. Además, se ha demostrado que mientras mayor sea el contenido y tipo de K-

feldespato presente en el polvo mineral, mayor será su habilidad para actuar como INP (e.g, Atkinson et al., 2013).

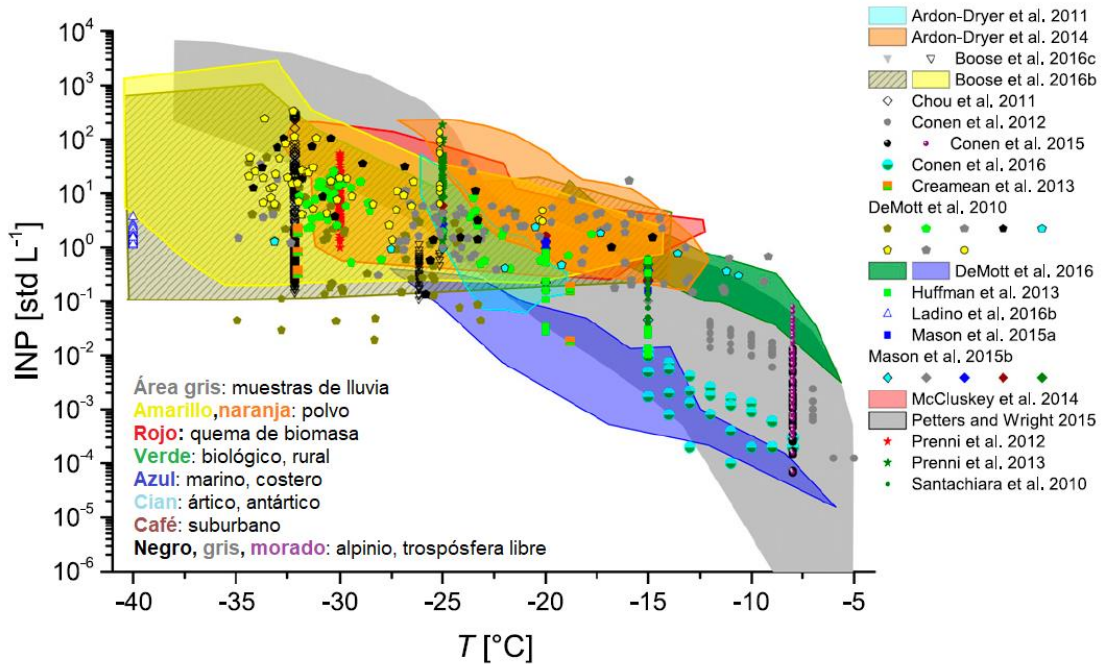


Figura 7. Compilación de diversos estudios de concentración INPs en función de la temperatura a la que se observa la nucleación de hielo. Los estudios fueron realizados en diferentes partes del mundo, con distintas fuentes de aerosol atmosférico. (Adaptación de Kanji et al., 2017).

1.5. Crecimiento de cristales de hielo

Para que una gota líquida o cristal de hielo descienda a través de una nube, necesita crecer hasta ser lo suficientemente grande para caer por acción de la fuerza de gravedad (e.g., Lohmann et al., 2016; Braham, 1959). De esta forma, se le llaman gotas de nube a las gotas líquidas que permanecen suspendidas dentro de la nube, con un radio máximo de 0.05 mm. Una gota de lluvia es aquella que tiene 1.0 mm de radio, mientras que una llovizna ligera tiene un radio de alrededor de 0.1 mm (Lohmann et al., 2016). En el caso de los cristales de hielo estos se presentan en distintas formas, como dendritas, columnas y platos hexagonales, o como una combinación de ellas. Debido a que presentan diferentes formas no es fácil determinar el tamaño al cual comenzarán a caer; sin embargo, se considera que pueden precipitar a partir de 2 mm de diámetro (Rogers & Yau, 1989). Dado que la precipitación observada en la superficie continental proviene mayoritariamente de fase sólida (Mülmenstädt et al., 2015), en esta sección se detallan los mecanismos

de crecimiento de cristales de hielo. Dependiendo del mecanismo por el cual crezca el cristal de hielo dentro de la nube se presentará como una diferente forma de precipitación (e.g., copos de nieve, granizo) (Wallace & Hobbs, 2006).

Un cristal de hielo crece espontáneamente debido a la difusión de vapor de agua sobre el embrión de hielo, previamente formado por algún mecanismo de nucleación (**Figura 8, inciso a**). A este proceso se le conoce también como depósito, y en este caso más que hacer crecer al cristal de hielo en tamaño, hace que aumente su masa. El vapor de agua se deposita de forma tal que se mantiene la estructura cristalina del hielo, por lo que no todas las moléculas se alinean exitosamente para hacer crecer al cristal (Lohmann et al., 2016).

Los cristales de hielo pueden crecer en tamaño, a través de colisiones con otros cristales de hielo o con gotas superenfriadas. El primer caso es llamado agregación, donde un cristal de hielo desciende dentro de la nube, con determinada velocidad. A su paso se encuentra con otros cristales de hielo más pequeños y, por lo tanto, con una menor velocidad de caída (**inciso b** de la **Figura 8**). El cristal más grande colisiona con los más pequeños y, debido a una capa cuasilíquida en la superficie de los cristales, éstos se adhieren. Los copos de nieve pueden formarse a través de este proceso (Lohmann et al., 2016). Por otra parte, cuando un cristal de hielo colisiona y posteriormente se une con gotas superenfriadas, se denomina rimming (**inciso c** de la **Figura 8**). La forma en que ocurre el rimming es similar a la agregación, en este caso debido al contacto del cristal de hielo las gotas superenfriadas se congelan inmediatamente y se adhieren al cristal de hielo. La formación de granizo es un caso extremo de rimming, donde debido a turbulencias dentro de la nube el cristal de hielo asciende y desciende. Gracias a este movimiento se agregan varias capas de gotas superenfriadas al cristal de hielo, así aumenta tanto en tamaño como en masa, pudiendo llegar a medir más de 5 mm de diámetro (Wallace & Hobbs, 2006; Lohmann et al., 2016).

En nubes de fase mixta el proceso más eficiente por el cual crecen los cristales de hielo es el de Wegener-Bergeron-Findeisen, WBF (Lohmann et al., 2016). Este proceso hace referencia al crecimiento de cristales de hielo a expensas de gotas

superenfriadas, cuando ambos coexisten. Esto ocurre debido a un gradiente en las presiones de vapor de saturación (ρ_s), donde ρ_s respecto al agua ($\rho_{s,a}$) es mayor que la presión de vapor de saturación respecto al hielo ($\rho_{s,i}$), a temperaturas por debajo de 0°C. Es decir que, en términos de humedad relativa, un ambiente que está saturado con respecto al agua, estará supersaturado con respecto al hielo. El proceso de WBF solo toma lugar cuando existe una subsaturación en RH_a y RH_i supersaturado. Como se muestra en la **Figura 8, inciso d**, el vapor de agua migrará desde las gotas superenfriadas en evaporación y se depositará en el cristal de hielo. El proceso se detendrá cuando todas las gotas de agua desaparezcan o cuando todos los cristales de hielo hayan caído de la nube (Pruppacher & Klett, 1997; Storelvmo & Tan, 2015)

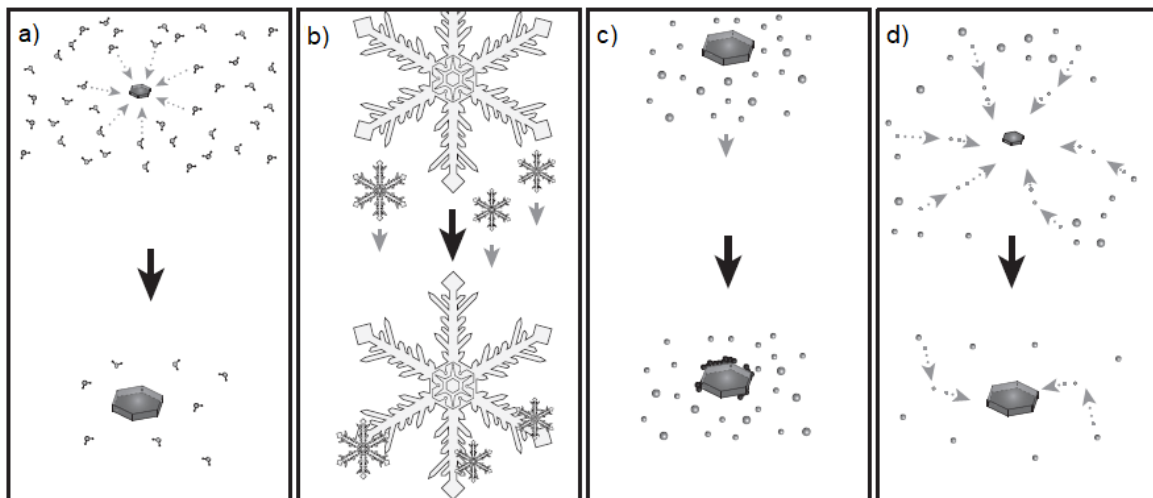


Figura 8. Mecanismos de crecimiento de cristales de hielo. a) crecimiento por depósito. b) agregación. c) rimming. d) proceso de Wegener-Bergeron-Findeisen (Modificado de Lohmann et al., 2016)

1.6. Eliminación de aerosol atmosférico

La eliminación de las partículas de aerosol en la atmósfera sucede a través de dos mecanismos: depósito seco y depósito húmedo. El depósito seco hace referencia a la sedimentación de las partículas de aerosol, debido a la gravedad, y el posterior impacto en la superficie terrestre o vegetación. Este proceso es el predominante para la remoción de partículas en modo grueso (1 – 10 μm). Por otro lado, el depósito húmedo ocurre debido a la colisión de hidrometeoros con las partículas de aerosol dentro de la nube o durante su caída en forma de precipitación. Por medio

del depósito húmedo las partículas en modo Aitken ($0.01 - 0.1 \mu\text{m}$) y en menor grado las del modo de acumulación ($0.1 - 1 \mu\text{m}$) son removidas (Lohmann et al., 2016; Tomasi et al., 2017). La **Figura 9** esquematiza ambos mecanismos de eliminación de aerosol atmosférico. Anualmente cerca del 80% - 90% de la remoción global del aerosol atmosférico es por depósito húmedo, y el 10% - 20% restante es por depósito seco (Lohmann et al., 2016). Dado que este estudio se concentra en el análisis de agua de lluvia y agua de nube, nos enfocaremos en el depósito húmedo.

El depósito húmedo se divide en dos tipos, el que ocurre dentro y debajo de la nube (**Figura 9**). El depósito húmedo dentro de la nube consiste en la captación de partículas de aerosol intersticiales por gotas de nube o cristales de hielo, los cuales quedan suspendidos o disueltos. Un aerosol intersticial es aquel que no actúa como CCN o INP, sino que se encuentra suspendido dentro de la nube, sin ser activado aún. Por otro lado, la activación de partículas de aerosol como CCN o INPs, es considerado como un tipo de remoción de aerosol por depósito húmedo dentro de la nube. Posterior a actuar como INP o CCN, la partícula formará parte del hidrometeoro, el cual puede crecer y posteriormente precipitar. A este tipo de eliminación de partículas de aerosol se le denomina barrido por nucleación (en inglés, nucleation scavenging). Las partículas en modo acumulación se remueven predominantemente por medio del barrido por nucleación (Buseck & Schwartz, 2014; Lohmann et al., 2016; Tomasi et al., 2017).

La captura de partículas de aerosol por hidrometeoros que precipitan (e.g., gotas de lluvia, copos de nieve, granizo, entre otros), se conoce como depósito húmedo debajo de la nube. Para que este proceso ocurra eficientemente es necesario considerar el tamaño del hidrometeoro y el de las partículas de aerosol. Si el hidrometeoro es muy grande, caerá rápidamente y no captará partículas de aerosol a su paso. Por otro lado, las partículas en modo Aitken y gruesas, poseen movimientos brownianos e inerciales (correspondientemente), que las alinean dentro de las líneas de flujo de caída del hidrometeoro, y facilitan la colisión con él (Buseck & Schwartz, 2014; Lohmann et al., 2016).

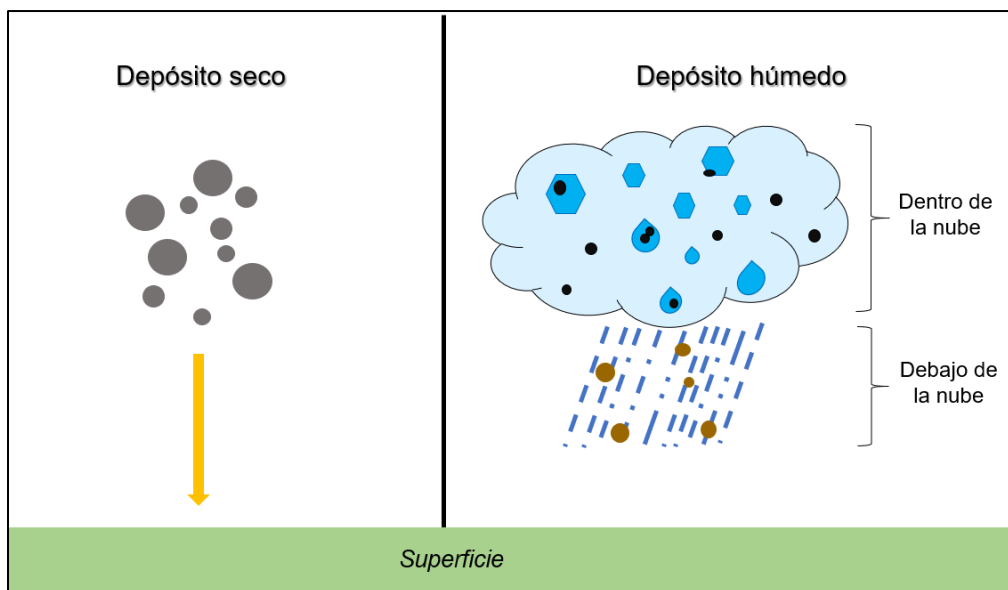


Figura 9. Mecanismos de eliminación de partículas de aerosol atmosférico: depósito seco y depósito húmedo.

1.7. Hipótesis

Las emisiones de partículas de aerosol que provienen desde grandes distancias poseen la capacidad de actuar como núcleos de glaciación (INPs) e influir en los patrones de precipitación del Valle de México.

1.8. Objetivos

1.8.1. General

Realizar el análisis de la composición química y de las propiedades microfísicas de muestras de agua de lluvia, agua de nube y aerosol colectadas en Altzomoni, para inferir si los INPs presentes en las muestras provienen de emisiones locales o si han sido transportadas desde grandes distancias hasta el Valle de México.

1.8.2. Específicos

- Recolectar muestras de agua de lluvia, agua de nube, y aerosol en el Observatorio Atmosférico Altzomoni, durante la temporada de lluvias (septiembre-octubre de 2019), por medio de diferentes métodos de recolección. Como una primera adquisición de muestras para una base de información relevante para el estudio de la formación de nubes mixtas en México.

- Obtener los patrones de comportamiento de nucleación de hielo de las muestras colectadas (propiedades microfísicas), a través de la técnica Droplet Freezing Assay (DFA). Para evaluar las habilidades de nucleación de hielo de las partículas de aerosol que actúan como INPs y que pueden influir en los patrones de precipitación.
- Analizar la composición química de las muestras recolectadas por Espectrofotometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Cromatografía de Intercambio Iónico (IC). Para inferir las fuentes posibles de emisión de las partículas de aerosol y correlacionar la composición química con la eficiencia de los INPs presentes.
- Aislar e identificar los microorganismos presentes en las muestras recolectadas con cultivos en medios TSA, R2A y EMA; y por medio de tinciones de Gram. Para evaluar la importancia de la presencia de bioaerosoles en las muestras para la nucleación de hielo.
- Determinar el origen de las masas de aire que se observaron antes, durante y al final de la toma de cada muestra recolectada en Alzomoni, por medio del modelo HYSPLIT de la NOAA. Para confirmar la llegada de partículas de aerosol desde grandes distancias hasta el Valle de México.

2. Métodos e instrumentación

2.1. Muestreo

2.1.1. Ubicación del sitio de muestreo

La recolección de muestras para el presente estudio se realizó en el Observatorio Atmosférico Altzomoni, ubicado en el Parque Nacional Izta-Popo (19.1187°N, 98.6552° W). El Parque Nacional Izta-Popo se localiza en la parte centro-oriental del Eje Volcánico Transversal. Es un área natural protegida, declarada así desde 1935, con una superficie decretada de 39,819 hectáreas. En 2010 la UNESCO designó un área más amplia (171,774 hectáreas) para su conservación y fue nombrada como la Reserva de la Biosfera Los Volcanes. El territorio del Parque alberga a los volcanes Iztaccíhuatl y Popocatepetl, este último aún activo, y algunos cerros dentro de los cuales está el cerro Altzomoni como se muestra en la **Figura 10** (SEMARNAT-CONANP, 2013). La zona se caracteriza por tener un clima templado subhúmedo, con temperatura media anual entre 12°C y 18°C. Donde la época más lluviosa se presenta en verano, con precipitaciones que superan 1000 mm anuales. En invierno las lluvias son escasas y se alcanzan temperaturas mínimas de aproximadamente -7°C (CEPANAF, 2019; SEMARNAT-CONANP, 2013).

Dentro del Parque Nacional Izta-Popo predominan los bosques templados de pinos, encinos y oyameles, y en las partes más altas la vegetación alpina y pastizales. En el ecosistema habitan 467 especies de hongos, flora y fauna silvestres, donde destacan especies endémicas como el teporingo o conejo de Los Volcanes, el mirlo Pinto, el murciélago Mula Mexicano, la culebra Parda Mexicana, entre otros (CEPANAF, 2019; SEMARNAT-CONANP, 2013). Además, el Parque conserva una importante reserva hidrológica, proveniente principalmente del derretimiento de glaciares y la precipitación. Tales recursos hidrológicos contribuyen a la provisión de agua para los estados de México, Puebla, Tlaxcala, Morelos y la Ciudad de México (CONANP-GIZ, 2017).

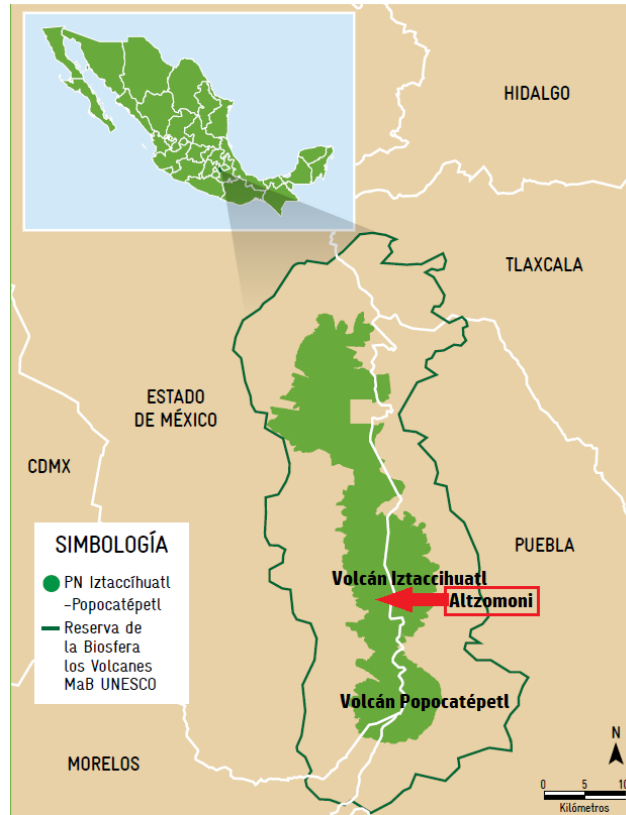


Figura 10. Ubicación del sitio de muestreo. Parque Nacional Izta-Popo, cerro Altzomoni (Adaptación de CONANP-GIZ, 2017).

En el cerro Altzomoni existen instalaciones para telecomunicaciones, un albergue de alpinistas y el Observatorio Atmosférico Altzomoni de la UNAM perteneciente a la Red Universitaria de Observatorio Atmosféricos (RUOA). En la **Figura 11** se muestran las instalaciones del Observatorio Atmosférico. Altzomoni es un punto estratégico de muestreo dado que se encuentra a aproximadamente 4,000 metros s.n.m. Esta ubicación permite colectar en un mismo punto tanto agua de nube como agua de lluvia. Además, se encuentra dentro de los límites del Valle de México (VdM): a 60 km al sureste de la Ciudad de México, 50 km al noroeste de Puebla y 65 km al noreste de Cuernavaca (Morelos) (**Figura 10**). De esta forma permite observar la influencia de las partículas de aerosol transportadas desde otros lugares hacia el VdM, así como las emitidas localmente (Baumgardner et al., 2009). Por otra parte, la altura a la que se encuentra Altzomoni hace posible medir dentro y fuera de la capa de mezcla (estrato de aire sujeto a la influencia de la superficie terrestre).

Altzomoni generalmente está por encima de la capa de mezcla, desde el final de la tarde hasta el final de la mañana cuando esta se encuentra contraída, de esta manera las mediciones realizadas desde el Observatorio Atmosférico serán en la troposfera libre. Mientras que durante la tarde cuando hay un máximo en la temperatura ambiental, la capa de mezcla se expande, y es posible medir las emisiones del VdM dentro de la capa de mezcla (Baumgardner et al., 2009).



Figura 11. Observatorio Atmosférico Altzomoni de la UNAM, perteneciente a la Red Universitaria de Observatorio Atmosféricos (RUOA).

Se realizaron en total tres campañas de muestreo durante la temporada de lluvias del año 2019; la primera del 12 al 14 de septiembre, la segunda del 25 al 27 de septiembre y finalmente, la tercera del 14 al 16 de octubre. La **Tabla 2** resume el número de muestras obtenidas por campaña y su clasificación; en total se obtuvieron 18 muestras.

Tabla 2. Muestras recolectadas en el Observatorio Atmosférico Altzomoni, ordenadas por campaña y tipo de muestra.

Fechas de campaña de muestreo	12 al 14 de septiembre de 2019	25 al 27 de septiembre de 2019	14 al 16 de octubre de 2019
Lluvia (A)*	2	2	0
Lluvia (B)*	2	1	0
Nube + lluvia	2	1	1
Nube	1	2	0
Aerosol atmosférico	2	2	0

*A y B hacen referencia a dos distintos métodos de recolección: A) colector de depósito húmedo automático; B) colector manual simple.

2.1.2. Equipos de muestreo

2.1.2.1. Agua de lluvia

Para la recolección de lluvia se utilizaron dos colectores con protocolos diferentes con el propósito de obtener muestras aptas para el análisis químico y biológico. El primero consta de un colector automático de depósito húmedo del cuál se recolectaron las muestras para el análisis químico. Por otra parte, las muestras destinadas para análisis biológico fueron recolectadas con colector manual simple. A continuación, se describirá de que consta cada colector y el protocolo a seguir.

A) Colector para muestras destinadas a análisis químico

Se utilizó un colector automático de depósito húmedo marca N-CON, modelo 00-120-2 para captar el agua de lluvia. Como se muestra en la **Figura 12** el colector Restá compuesto de un recipiente polietileno de alta densidad. El cual se encuentra cubierto por una compuerta con un sello de compresión para evitar fugas y evaporación de la muestra. Cuenta con un sensor óptico infrarrojo, el cual detecta el inicio de la precipitación y, dentro de las primeras cinco gotas detectadas abre la compuerta del recipiente donde se colecta la muestra. Mientras la muestra de precipitación es recolectada el sello de la compuerta se encuentra protegida de salpicaduras por un escudo inferior. La compuerta del recipiente se cierra dentro de los dos primeros minutos que el detector deja de percibir precipitación (N-CON Systems, 2010).

Este tipo de colectores evitan la contaminación debida a la manipulación y al depósito seco (caída de partículas de aerosol por efecto de la gravedad). Además, el sensor también es capaz de detectar nieve ligera, llovizna o niebla intensa.

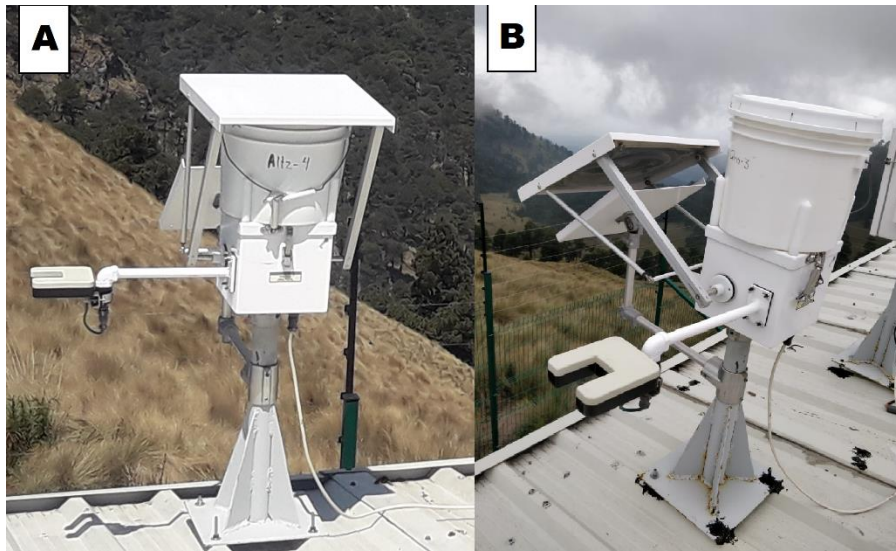


Figura 12. Colector automático de depósito húmedo para muestreo de agua de lluvia. A) Vista frontal con el recipiente sellado. B) Vista lateral con el recipiente abierto.

El equipo colector se encuentra fijo sobre la azotea del Observatorio Atmosférico Altzomoni, para la toma de muestras de agua de lluvia solo es necesario cambiar el recipiente de polietileno. Se utiliza uno para cada evento de precipitación, previo a su colocación éste se limpia con agua desionizada. Y para una limpieza más exhaustiva, cuando se encuentra almacenado por mucho tiempo o contiene materia orgánica, se realiza un lavado con cloroformo. Cuando el evento de precipitación termina se retira el recipiente, se coloca uno nuevo, y la muestra colectada se distribuye en tubos Falcon estériles que se rotulan y se mantienen en refrigeración a 4°C hasta su análisis.

B) Colector para muestras destinadas a análisis biológico

Dado que el colector automático de depósito húmedo es capaz de percibir neblina intensa, nieve ligera y llovizna, existe la posibilidad de que el sensor abra la compuerta en eventos cortos o que no son de interés para este estudio. De esta manera, además, el recipiente de polietileno corre el riesgo de ser contaminado y no se asegura su esterilidad. Por tal motivo se utilizó un colector manual simple el

cual consta de un soporte metálico en el que se pueden colocar matraces estériles y un embudo de metal removible como se muestra en la **Figura 13**. Éste fue diseñado en el Laboratorio de Aerobiología del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.



Figura 13. Colector manual simple para muestreo de agua de lluvia.

La estructura metálica está fija en la azotea por medio de cables metálicos, para evitar el movimiento con los fuertes vientos. El embudo es retirado del soporte metálico en ausencia de precipitación, y cuando ocurre un evento se asegura a través de unos resortes laterales encontrados en la parte superior del soporte. Después de cada evento y antes del siguiente se limpia el embudo con etanol y grasas estériles. De igual manera solo cuando ocurre un evento de precipitación es colocado un matraz estéril. Se utiliza un matraz por cada evento de precipitación, éstos son previamente esterilizados en el Laboratorio de Aerobiología del Centro de Ciencias de la Atmósfera, en una autoclave. Luego de su esterilización, para su transporte, son sellados hasta su uso. Concluida la lluvia el matraz y el embudo son

retirados del soporte metálico. Se sella el matraz con Parafilm, se rotula y es guardado en refrigeración (4°C) para ser analizado después.

2.1.2.2. Agua de nube

Para recolectar el agua de nube se empleó un colector pasivo omnidireccional, el cual es una modificación del diseñado por Schemenauer en 1986 y adaptado por Padilla (1996) para su uso en regiones montañosas en México. Consta de un arreglo doble de hilos de nailon (uno interno y otro externo) dispuestos verticalmente de tal manera que forman dos cilindros, como se muestra en la **Figura 14**. Tiene un diámetro de 27 cm y una altura de 52 cm, y se utilizaron hilos de 0.04 cm de diámetro, separados por espacios de 0.7 cm. El diseño cilíndrico permite el muestreo en distintas direcciones de viento ya que siempre está perpendicular a la superficie de colección (hilos de nailon) (Padilla, 1996). Además, no requiere conexiones eléctricas o motores, dado que gracias al viento las nubes y gotitas de nube son transportadas hacia el colector donde se impactan sobre los hilos y por gravedad descienden hacia una cubeta donde se almacena temporalmente la muestra (**Figura 14**). Por otro lado, las principales desventajas son que, cuando llueve no es posible obtener agua de la nube solamente ya que se mezcla con el agua de lluvia. Por otro lado, en tiempos largos de muestreo la muestra en la cubeta puede contaminarse con el depósito seco de partículas de aerosol, o puede evaporarse parcial o totalmente (Padilla, 1996; Skarżyńska et al., 2005).

La eficiencia de colección aumenta al aumentar el tamaño de las gotas (o cristales de hielo) y la velocidad del viento, así como al disminuir el diámetro de los hilos (Padilla, 1996). Si los hilos colectores se encuentran dentro de las trayectorias de las gotitas más grandes habrá colisión en prácticamente todas las ocasiones, mientras que las gotas más pequeñas tienden a salirse de las líneas de flujo y hay una frecuencia mínima de colisión. Adicionalmente, para poder llegar hacia la cubeta inferior las gotas requieren un tamaño lo suficientemente grande para descender por gravedad. De tal manera las gotas de menor tamaño quedan adheridas en los hilos de nailon y corren el riesgo de evaporarse (DeFelice & Saxena, 1990; Padilla, 1996). De igual manera, mientras más grande sea el

diámetro de los hilos, las gotas deberán ser cada vez más grandes para colisionar eficientemente. Finalmente, a mayor velocidad del viento hay mayor transporte de humedad y con ello de gotitas de nube hacia el colector, además, una mayor velocidad del viento promueve la turbulencia dentro de la nube e incrementa la probabilidad de impactación (DeFelice & Saxena, 1990).

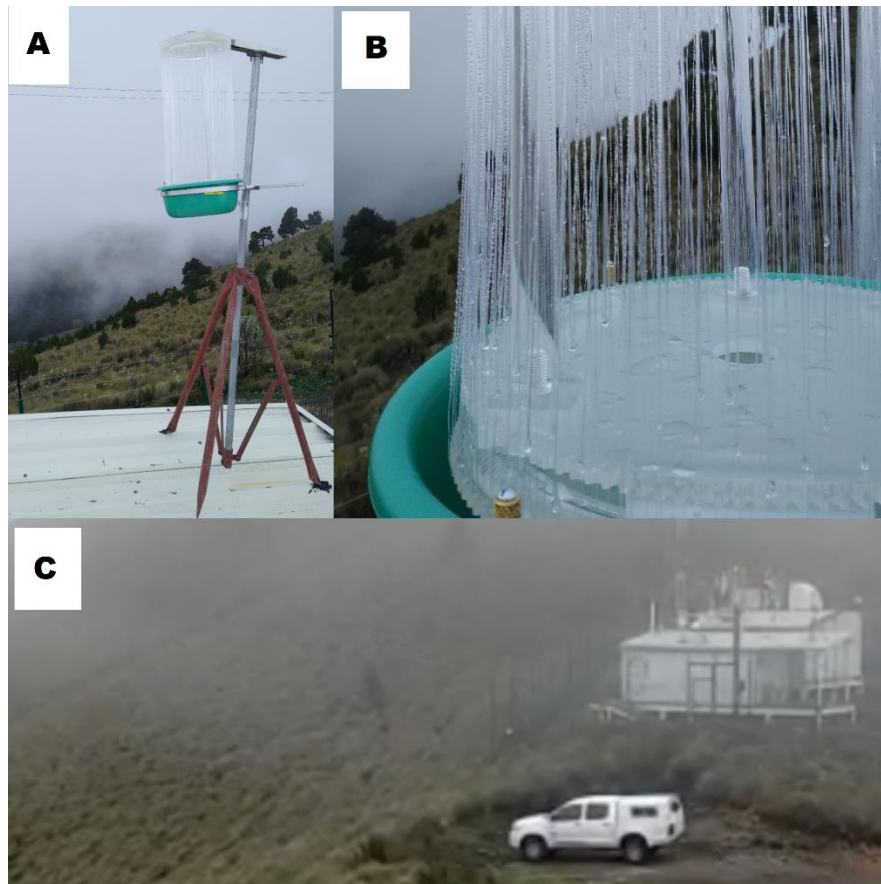


Figura 14. Muestreo de agua de nube. A) Colector pasivo omnidireccional de agua de nube. B) Hilos recolectores impregnados de gotas de agua de nube. C) Vista del Observatorio Atmosférico Altzomoni durante un evento de nube.

Recolección de muestras

La duración del muestreo depende de la cantidad de agua de nube recolectada, ya que como se mencionó anteriormente el volumen será mayor con mayor tamaño de las gotas de la nube y con alta velocidad del viento. Antes de dar inicio a los trabajos de muestreo es importante verificar que la pantalla de hilos se encuentre en óptimas condiciones, es decir, sin hilos sueltos o rotos (Padilla, 1996). También es necesario limpiar el colector con agua desionizada. En raras ocasiones es posible obtener una

muestra por evento de nube ya que generalmente se obtienen cantidades mínimas de agua de nube. Así que la cubeta se deja montada el tiempo suficiente hasta que se tienen alrededor de 100 mL. Posteriormente se retira y con ayuda de un embudo se transvasa en tubos Falcon estériles, se rotulan y se guardan en refrigeración a 4°C para su posterior análisis. Se utiliza una cubeta nueva para cada ocasión, ésta se limpia con agua desionizada y etanol.

2.1.2.3. Impinger

Un impinger es un muestreador de partículas de aerosol atmosférico dentro de una fase líquida. Basados en el trabajo de Šantl-Temkiv et al. (2017) se adaptó una aspiradora marca Kärcher modelo DS5800 (**Figura 15**) para funcionar como un impinger de flujo alto. Este equipo cuenta con un depósito de agua que actúa como una barrera que retiene a las partículas de mayor tamaño; posteriormente, para proteger la bomba de las partículas más pequeñas, se encuentra un filtro intermedio y un filtro HEPA (High Efficiency Particulate Air). Para iniciar los trabajos de muestreo se retiran los tubos y mangueras del inlet y se deja solo la boquilla como se muestra en la **Figura 15**. Luego de ser succionado, el aire pasa por un recipiente con agua, el cual se encuentra en agitación y el flujo sigue una trayectoria con giros lo que genera que las partículas de aerosol y algunos gases queden inmersos en el agua (**Figura 15, inciso C**). Posteriormente, el aire pasa por un filtro intermedio y un filtro HEPA que capturan las partículas que no fueron captadas en el depósito de agua. Se deben colocar alrededor de 2 L de agua en el depósito (nivel máximo indicado por el fabricante). Continuamente se verifica el nivel del agua para que el impinger funcione correctamente, dado que existe reducción de volumen debido a la agitación y evaporación. Si el nivel de agua se encuentra bajo se detiene el muestreo, se coloca agua suficiente para llegar al nivel máximo, y se reanuda.

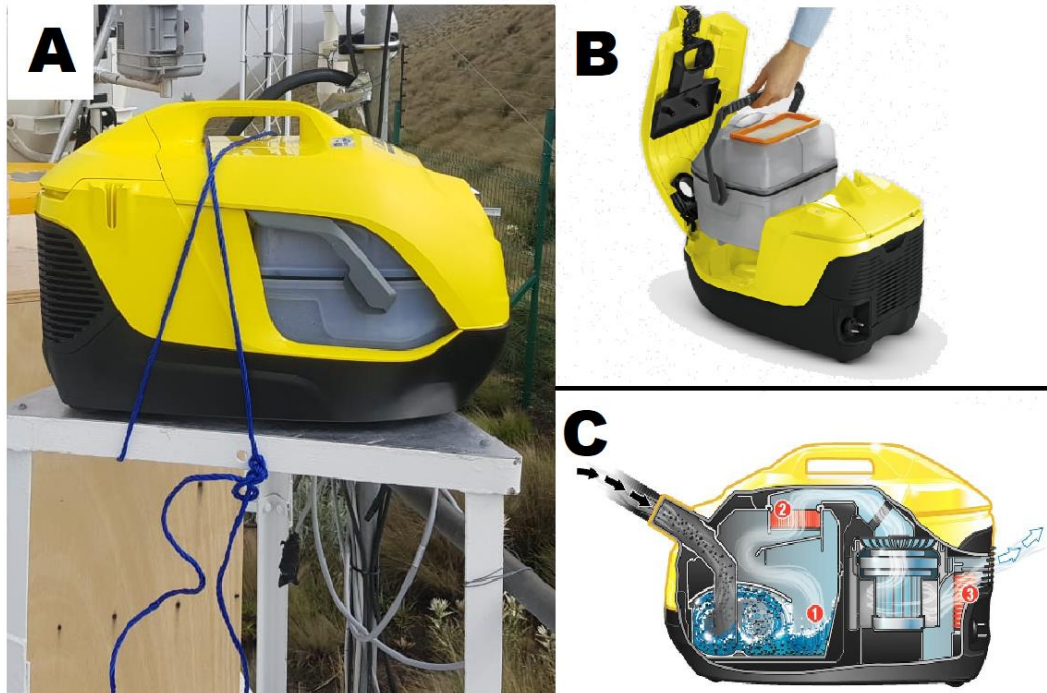


Figura 15. Muestreador de partículas de aerosol en fase líquida “impinger”. A) Montaje en el sitio de muestreo de la aspiradora Kärcher DS5800. B) Depósito de agua. C) Vista interna de los diferentes componentes de la aspiradora: 1) depósito de agua, 2) filtro intermedio, 3) filtro HEPA. (Manual de uso Kärcher DS5800, 2018).

Recolección de muestras

De acuerdo al trabajo de Šantl-Temkiv et al. (2017), se adaptó el protocolo para el funcionamiento de la aspiradora como impinger, con especial interés en recolectar partículas de origen biológico. Se colocó el impinger sobre una base metálica en la azotea del Observatorio Atmosférico Alzomoni. Se muestrearon partículas de aerosol atmosférico durante cinco horas, con un flujo aproximado de 61 L/min. Para el depósito se ocupó agua de consumo humano, ya que esta tiene sales que sirven de nutrientes para la supervivencia de las bacterias durante el muestreo. Como medida de control y para garantizar que los microorganismos observados posteriormente fueran debido al muestreo y no a los ya presentes en el agua, ésta se esterilizó en una autoclave a 120°C. Al terminar el muestreo se retira el depósito de agua de la aspiradora, se agita manualmente para asegurarnos que la muestra este homogéneamente distribuida, y se transvasa la muestra recolectada en tubos Falcon rotulados que se refrigeran a 4°C hasta ser analizados.

2.2. Análisis microbiológico

De acuerdo a la literatura, los bioaerosoles se encuentran dentro de los INPs más eficientes, por ello se realizó un análisis microbiológico de las muestras con el fin de obtener datos que posteriormente se puedan correlacionar con la eficiencia de nucleación de hielo de las mismas. Para el aislamiento e identificación de los microorganismos presentes en las muestras colectadas se realizaron cultivos en diferentes medios. Se inocularon por duplicado 100µL de muestra en los medios: Agar Soya Trypticaseína (TSA), Agar R2A (R2A) y Agar Extracto de Malta (EMA). TSA es un medio no selectivo y rico en nutrientes, de uso general, que permite el crecimiento de bacterias (Sigma Aldrich, 2019). Por otra parte, el agar R2A es un medio de bajo contenido nutricional que, en combinación con un tiempo prolongado de incubación, estimula el crecimiento de bacterias estresadas, de crecimiento lento y tolerantes al cloro (Britanialab, 2019). Finalmente, para el cultivo específico de hongos y levaduras se utilizó el agar EMA (Merk, 2019).

Las muestras fueron sembradas al día siguiente de la finalización de cada campaña en el Laboratorio de Aerobiología del Centro de Ciencias de la Atmósfera. Se aplicó la técnica de extensión superficial en placa, se utilizó una micropipeta Eppendorf de 100µL para tomar cada muestra y se distribuyó homogéneamente en la placa con ayuda de un asa de Digralsky forma de L estéril. Posteriormente las muestras sembradas en TSA y R2A se incubaron a 37°C y las sembradas en EMA a 25°C. Transcurridas 24 y 48 horas se realizó el conteo de las colonias desarrolladas en cada placa. En algunas muestras el desarrollo de colonias fue tal que impidió su conteo, por lo que se decidió realizar diluciones de las muestras (1:10, 1:100 o 1:1000). Para lo cual se tomó el volumen necesario de muestra y se diluyó en solución fisiológica salina 0.85% estéril, en un tubo de vidrio también estéril. Para asegurar una mezcla homogénea se agitó el tubo con ayuda de un agitador vortex durante 1 minuto. Una vez mezclado se continuó con la siembra de la dilución como se describió anteriormente. En la **Figura 16** se muestran algunos ejemplos de los microorganismos cultivados de las muestras recolectadas durante las tres campañas de muestreo.

Posterior al conteo de microorganismos se seleccionaron algunas colonias que se observaron en grandes cantidades, en diferentes medios y muestras, para su aislamiento y aplicación de la tinción de Gram. Para la tinción de Gram se prepararon frotis fijos de cada colonia seleccionada, éstos se fijaron con calor. En una primera etapa se cubrió el frotis con una solución de cristal violeta 0.1% y se dejó actuar por 1 minuto, luego se lavó con agua. Posteriormente se aplicó solución de Lugol (yodo 1.0% más yoduro de potasio 2.0%), se dejó actuar por 1 minuto para después enjuagar. Acto seguido se aplica el agente decolorante (alcohol etílico 95% más acetona, proporción 2:1) durante 5 segundos y se lava. Después se aplica safranina 1.0% en el frotis y se deja actuar durante 30 segundos para luego enjuagar. Finalmente se seca el frotis al aire y se observa al microscopio. Si la tinción resulto en un color violeta indica que la bacteria es Gram positiva, y si es rojo Gram negativa.

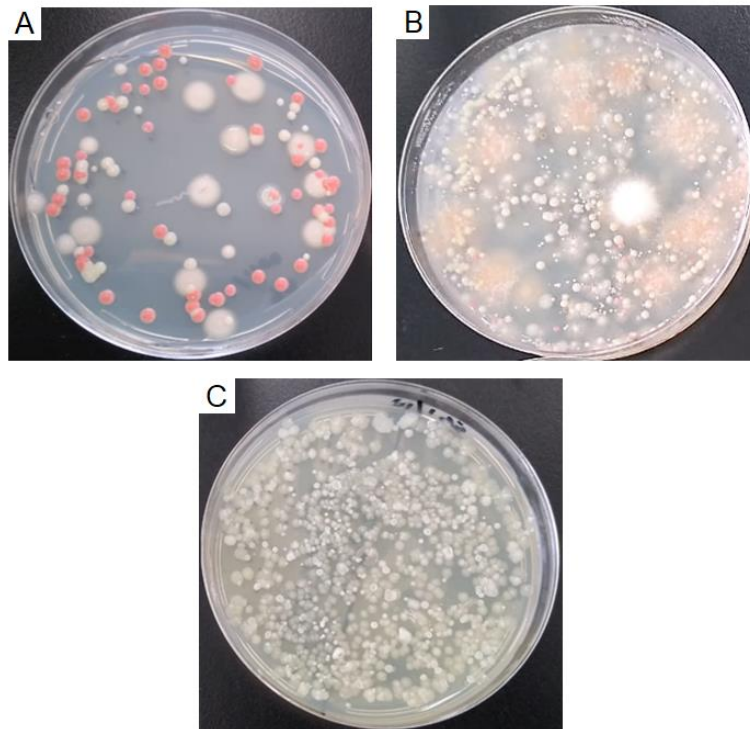


Figura 16. Ejemplos de los cultivos obtenidos para las muestras recolectadas en Alzomoni. Se muestran las placas de Agar Extracto de Malta (EMA) para las muestras de: A) lluvia del día 25 de septiembre, B) agua de nube del día 26 de septiembre y C) lluvia del día 12 de septiembre.

2.3. Datos meteorológicos

2.3.1. Estación meteorológica

El Observatorio Atmosférico Altzomoni cuenta con una serie de instrumentos, pertenecientes a la RUOA, que monitorean continuamente las condiciones meteorológicas. Tales instrumentos están ubicados en la terraza del Observatorio como se muestra en la **Figura 17**. Durante las campañas de muestreo se registraron datos de temperatura ambiente, humedad relativa, velocidad del viento, dirección del viento, precipitación, presión atmosférica y radiación solar.

A continuación, se muestra una compilación de las variables medidas y los instrumentos utilizados.

Tabla 3. Variables medidas durante las campañas de muestreo e instrumentos correspondientes para su medición (RUOA, 2019).

Variable	Instrumento	Fabricante	Marca
Temperatura (°C)	Termohigrómetro	Vaisala	HMP 155A
Humedad Relativa (%)	Termohigrómetro	Vaisala	HMP 155A
Velocidad del viento (m/s)	Anemómetro	Gill	Windsonic4
Dirección del viento (°)	Anemómetro	Gill	Windsonic4
Precipitación (mm)	Pluviómetro	Texas Electronics	TE-525MM
Presión (hPa)	Barómetro	Vaisala	PTB110
Radiación (W/m ²)	Piranómetro	Hukseflux	SR20-T1

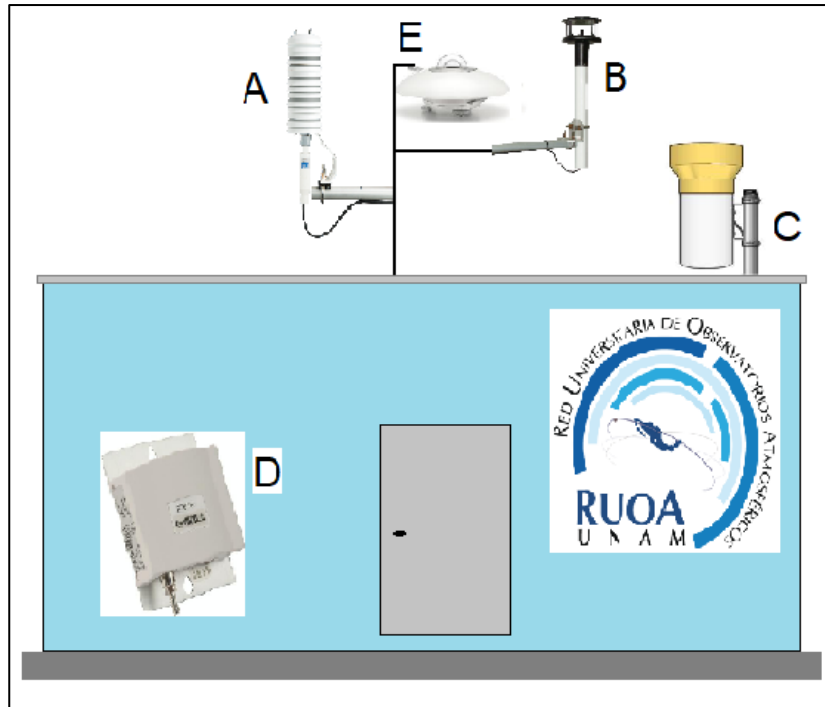


Figura 17. Instrumentos de medición de variables meteorológicas. A) Termohigrómetro. B) Anemómetro. C) Pluviómetro. D) Barómetro. E) Piranómetro (RUOA, 2019).

2.3.2. Retro-trayectorias (HYSPLIT)

El modelo Hybrid Single Particle Lagrangian Trajectory (HYSPLIT) desarrollado por la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), ayuda a calcular las trayectorias de parcelas de aire, así como el depósito o dispersión de contaminantes atmosféricos. Gracias a este modelo, a través de retro-trayectorias, se puede determinar el origen de las masas de aire observadas en un punto y establecer las posibles fuentes de las partículas de aerosol o contaminantes. Se obtuvieron retro-trayectorias a 50, 250 y 500 metros sobre el nivel del suelo para Alzomoni.

2.4. Técnica de ensayo de congelamiento de gota (DFA)

Para el análisis de los núcleos de glaciación presentes en las muestras líquidas se utilizó la técnica de ensayo de congelamiento de gota (DFA), con la finalidad de identificar aquellas partículas que dentro de la nube fueron activadas como INPs y propiciaron la formación de la precipitación. Esta técnica permite el estudio de la nucleación heterogénea de hielo en gotas pequeñas (del orden de microlitros) por modo de inmersión. A partir de este ensayo se obtiene el patrón de comportamiento

de congelación de las muestras a modo de curvas de fracción congelada o Frozen fraction (FF) en función de la temperatura. FF hace referencia al número de gotas congeladas, a una temperatura dada, sobre el número total de gotas para cada experimento. Por lo tanto, $FF=0$ cuando ninguna gota se ha congelado y $FF=1$ cuando todas ya lo han hecho. Para construir cada punto de la curva se tabula el FF en intervalos de 0.5°C desde 0°C hasta -40°C . Gracias a estos patrones de comportamiento es posible determinar cualitativamente la eficiencia de nucleación de los INPs presentes en las muestras, siendo estos más eficientes mientras las curvas se encuentren más cercanas a los 0°C .

La construcción y protocolo de funcionamiento de esta técnica se basa principalmente en estudios realizados por Cascajo (2017) y están descritos en Juárez (2019) y Pereira (2019). El equipo está compuesto de diferentes partes: a) montaje de la muestra, b) sistema de enfriamiento, c) videograbación (**Figura 18**)

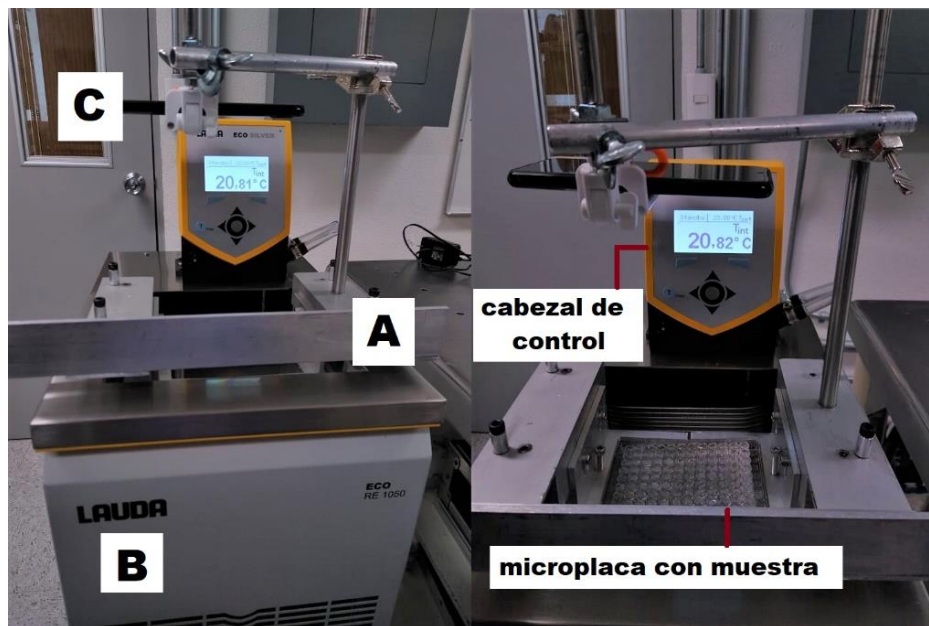


Figura 18. Técnica DFA. A) Montaje de la muestra. B) Sistema de enfriamiento. C) Videograbación.

a) Montaje de la muestra

La muestra es distribuida en una microplaca de poliestireno de 96 pozos, de tal forma que cada pozo simula una gota con un volumen de $50\ \mu\text{L}$. Para colocar la muestra en cada pozo se utilizó una micropipeta de ocho canales de 30 a $300\ \mu\text{L}$

marca Eppendorf. La microplaca es herméticamente sellada con mica autoadherible para evitar que la muestra se contamine con impurezas en el aire o sus alrededores mientras se realiza el experimento. Posteriormente la placa es puesta en un soporte metálico que permite sumergir parcialmente la placa en el sistema de enfriamiento, de tal manera que solo cubra los pozos hasta el nivel del volumen de muestra colocado en cada uno.

b) Sistema de enfriamiento

Se empleó un baño termostático con circulación marca LAUDA modelo ECO RE 1050. El equipo cuenta con termostatos de calefacción y refrigeración, pudiendo operar en un intervalo de temperaturas desde -50°C hasta 200°C . El baño termostático cuenta con un cabezal de control el cual contiene el interruptor principal de encendido, el display, panel de control, un sensor de temperatura y la salida de la bomba para la circulación interna del baño. El líquido de transferencia de calor utilizado fue polidimetilsiloxano (KRYO 51) con una temperatura de trabajo recomendada de -50°C a 120°C . Gracias a la bomba de circulación interna del baño y al líquido de transferencia de calor, se asegura que la temperatura dentro de la tina sea homogénea y constante en todos los puntos.

Para obtener el patrón de comportamiento de congelación se programó una rampa de temperatura de 0°C a -40°C a una tasa de enfriamiento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 0°C a -20°C y $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a partir de -20°C hasta -40°C . Se establecieron dos tasas diferentes de enfriamiento debido a que, conforme la temperatura se hace más negativa, el equipo enfría con menor rapidez y si se establece una tasa mayor este podría forzarse. Gracias al sensor RTD Pt100 (termómetro de resistencia de platino) integrado en el cabezal de control en el display se lee la temperatura a la que se encuentra el baño.

c) Videograbación

Cada experimento es registrado en videos con ayuda de una cámara que está sujeta al soporte metálico externo donde se coloca la placa de poliestireno. Para obtener una mejor imagen del experimento, dentro del baño termostático se encuentra sumergida una lampara LED. Tanto la videograbación del experimento como de

temperatura dentro del baño inicia a los 0°C (comienza la rampa de enfriamiento), y termina una vez que todos los pozos se congelaron o la temperatura llega a -40°C. El video obtenido de cada experimento sirve para observar el momento exacto en el que cada una de las 96 gotas o pozos se congela. Con base en el principio de que la transferencia de luz a través del agua se reduce al congelarse, se registra el momento en que cada pozo o gota se torna opaco como se observa en la **Figura 19**. Por otro lado, gracias a la videograbación del display del baño es posible determinar la temperatura a la que cada pozo se congeló a través de la temperatura que tenía el baño en ese momento.

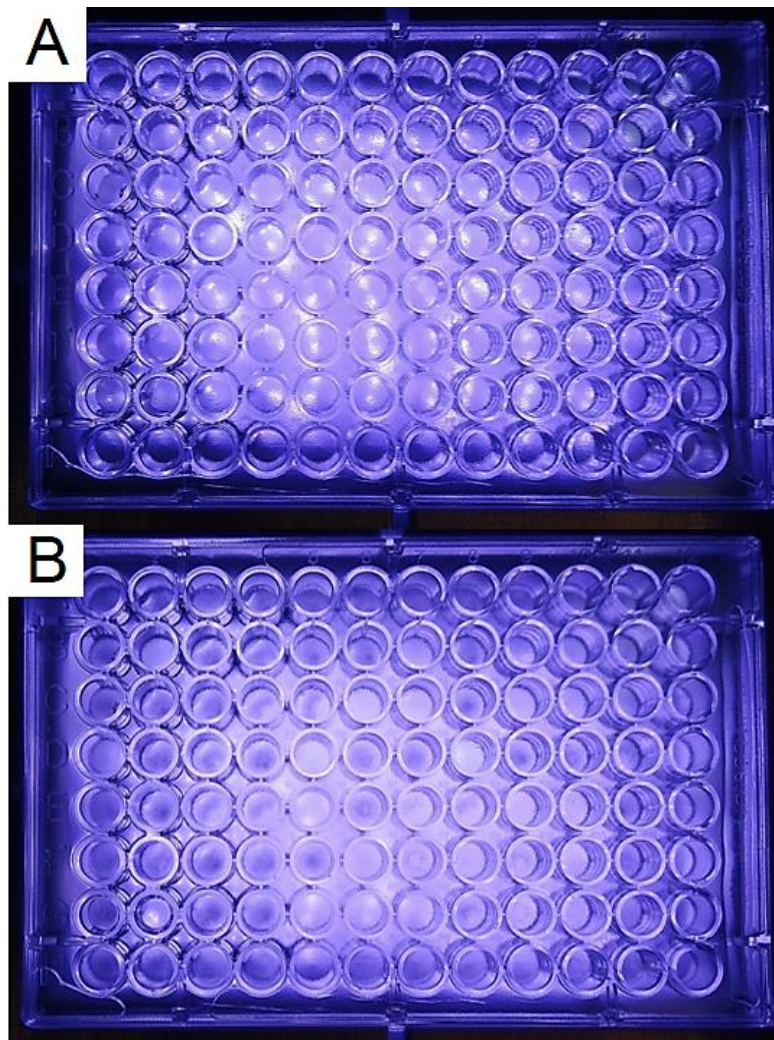


Figura 19. Ejemplo de ensayo DFA. A) Al inicio del experimento con todas las gotas líquidas. B) Durante el experimento, con algunas gotas congeladas (pozos más opacos).

2.4.1. Curva de congelación homogénea

Una forma de calibrar el equipo es obtener una curva de congelación homogénea, es decir aquella en la que la muestra no posee partículas de aerosol o especies iónicas que puedan actuar como INPs. Para ello se utilizó agua ultra pura Milli-Q, libre de especies iónicas, compuestos orgánicos y microorganismos, aun en concentraciones traza. Las curvas de congelación homogénea son consideradas como un blanco, donde todas las curvas de congelación que se encuentren en valores de temperatura más altos representarán el efecto debido a la nucleación heterogénea del hielo. Se realizaron cinco repeticiones con el fin de obtener un intervalo de confianza donde ocurre la congelación homogénea para el sistema y condiciones empleadas en la técnica DFA. En la **Figura 20** podemos observar el promedio e intervalo de confianza (a 90%) a los que se encuentra la curva de congelación homogénea. Donde, comparado con la literatura el intervalo de confianza obtenido se comporta de manera esperada (e.g., Irish et al., 2017).

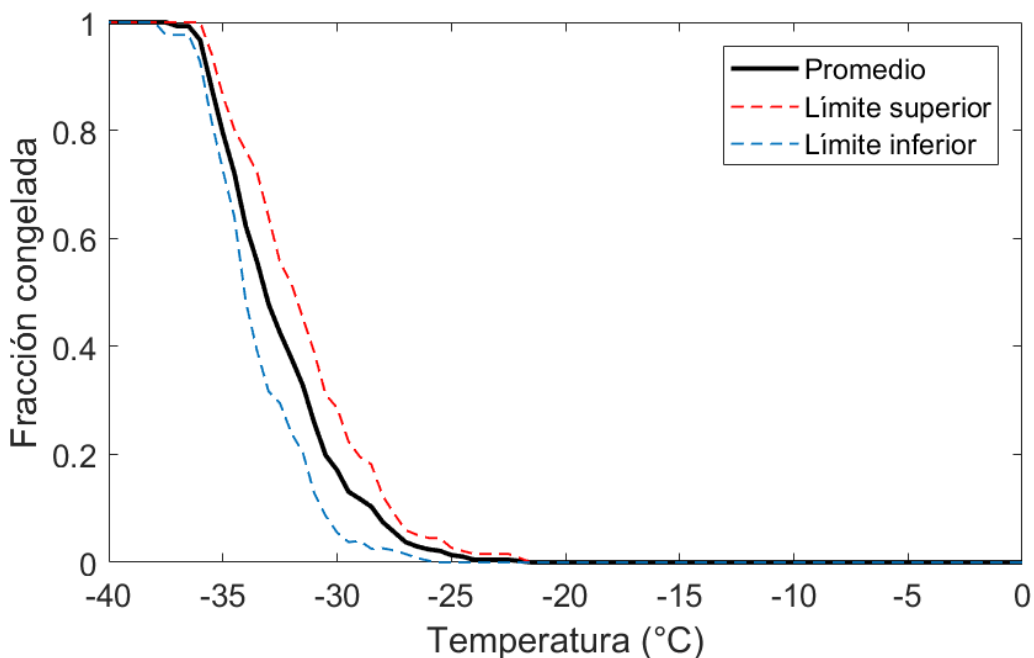


Figura 20. Curva de congelación homogénea. Promedio e intervalos de confianza al 90%.

2.5. Análisis químico

Para conocer la composición química de las muestras se empleó como técnica principal la espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado

inductivamente (ICP-OES) para un análisis elemental. Para complementar el análisis químico se utilizó la cromatografía de intercambio iónico, con la cual se determinaron algunos aniones de interés. Los objetivos de conocer la composición química de las muestras son: determinar los elementos e iones mayoritarios, identificar las posibles fuentes de las partículas de aerosol presentes (naturales y antropogénicas) y finalmente, obtener una primera aproximación de la correlación entre la composición química y las propiedades en la nucleación de hielo.

2.5.1. Espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

Con esta técnica se pueden identificar y cuantificar todos los elementos de la tabla periódica, a excepción del hidrógeno, oxígeno, flúor y gases nobles, mediante su espectro de emisión, utilizando el plasma como fuente de excitación (Hou & Jones, 2000). Aunque pueden detectarse mediante ICP-OES usualmente no se determinan las concentraciones de algunos elementos, los cuales se dividen en tres categorías. Dentro de la primera categoría se encuentran elementos que se encuentran en concentraciones traza como contaminantes del gas argón utilizado (C de CO₂), constituyentes del disolvente de la muestra (C, O, H) o contaminantes del ambiente o la atmósfera (e.g., N). La segunda categoría incluye elementos que requieren alta energía de excitación, como los halógenos. Por último, la tercera categoría incluye elementos radioactivos de corta duración (Boss & Fredeen, 2004; Hou & Jones, 2000). Al ser una técnica multielemental de alta sensibilidad y rapidez, ICP-OES permite detectar un mayor número de elementos con un solo análisis de muestra. Siendo así una técnica adecuada para el análisis de la composición química más completo, incluso para elementos que se encuentran en bajas concentraciones.

El análisis se realizó en laboratorio de Geoquímica Ambiental, perteneciente al Centro de Geociencias-UNAM, campus Juriquilla, Querétaro. Se utilizó un espectrofotómetro ICP-OES marca Thermo Fisher Scientific, modelo iCAP 7000. Se utilizó el método EPA 200.7 para la determinación de 30 elementos metálicos, no metálicos y metaloides. La calibración se realizó empleando un estándar

multielemental certificado, en concentraciones, de donde se obtuvieron los siguientes límites de detección y cuantificación:

Tabla 4. Límites de detección (L.D.) y límites de cuantificación (L.C.) para los elementos analizados por ICP-OES. Se utilizó un estándar multielemental certificado y un espectrofotómetro iCAP 7000.

Elemento	L.D. (ppm)	L.C. (ppm)	Elemento	L.D. (ppm)	L.C. (ppm)	Elemento	L.D. (ppm)	L.C. (ppm)
Li	0.1857	0.6189	Cd	0.0005	0.0018	Sb	0.0102	0.0341
Be	0.0001	0.0004	Co	0.0014	0.0047	Se	0.1059	0.3532
Na	0.0311	0.1037	Cr	0.0009	0.0029	Si	0.0048	0.0159
Mg	0.0016	0.0054	Cu	0.0013	0.0044	Sn	0.0135	0.0450
K	0.0488	0.1626	Fe	0.0014	0.0047	Sr	0.0000	0.0001
Ca	0.0005	0.0017	Mn	0.0004	0.0015	Tl	0.0130	0.0434
Al	0.0015	0.0051	Mo	0.0015	0.0051	V	0.0169	0.0565
As	0.0066	0.0219	Ni	0.0019	0.0063	Zn	0.0010	0.0034
B	0.0045	0.0149	P	0.0224	0.0746	S	0.0671	0.2237
Ba	0.0007	0.0023	Pb	0.0041	0.0136	Bi	0.0088	0.0292

2.5.2. Cromatografía iónica (IC)

La cromatografía de intercambio iónico es un método de separación analítico basado en las propiedades de carga eléctrica de las especies químicas. Además, permite obtener información cuantitativa de manera casi simultánea a la separación (Skoog et al., 2015). Se realizó este análisis químico con el objetivo de determinar la concentración de aniones inorgánicos dentro de las muestras, con especial interés por aquellos que se encuentran dentro de los más abundantes por emisiones antropogénicas, como los nitratos y sulfatos.

De igual forma que para la técnica ICP-OES, se realizó el análisis de IC en laboratorio de Geoquímica Ambiental. El análisis de aniones se desarrolló siguiendo el método EPA 300.1. Se utilizó un cromatógrafo Dionex ICS-1100; una columna de intercambio iónico Dionex IonPac AS14A, con una temperatura de trabajo de 30°C; y una solución 8M Na₂CO₃/1.0mM NaHCO₃ a un flujo de 1 mL/min, como fase móvil. El cromatógrafo cuenta con una celda de conductividad suprimida (a 10 µS SFS), que mide la conductancia eléctrica de cada ion (µS). El equipo se calibró con soluciones estándares monoelementales certificadas, obteniéndose los siguientes límites de cuantificación y detección:

Tabla 5. Límites de detección (L.D.) y límites de cuantificación (L.C.) para los elementos analizados por IC. Se utilizaron estándares monoelementales certificado y un cromatógrafo ICS-1100.

Anión	L.D. (ppm)	L.C. (ppm)
F ⁻	0.02	0.05
Cl ⁻	0.08	0.25
Br ⁻	0.08	0.25
NO ₂ ⁻	0.08	0.25
NO ₃ ⁻	0.08	0.25
PO ₄ ³⁻	0.20	0.50
SO ₄ ²⁻	0.08	0.25

3. Resultados y discusión

3.1. Condiciones meteorológicas

De manera general durante las campañas de muestreo se percibieron fuertes vientos, provenientes en su mayoría del sureste. En las madrugadas y muy temprano por la mañana se observó neblina, a medio día cielo despejado y por tardes cielo nublado. Además de alta incidencia de radiación solar, con máximos entre las 10:00 am y 1:00 pm. Durante las tardes y noches precipitaciones de moderadas a intensas para las dos primeras campañas, mientras que en la tercera solo se percibió lluvia ligera. En la **Tabla 6** se resumen las condiciones meteorológicas observadas en cada campaña.

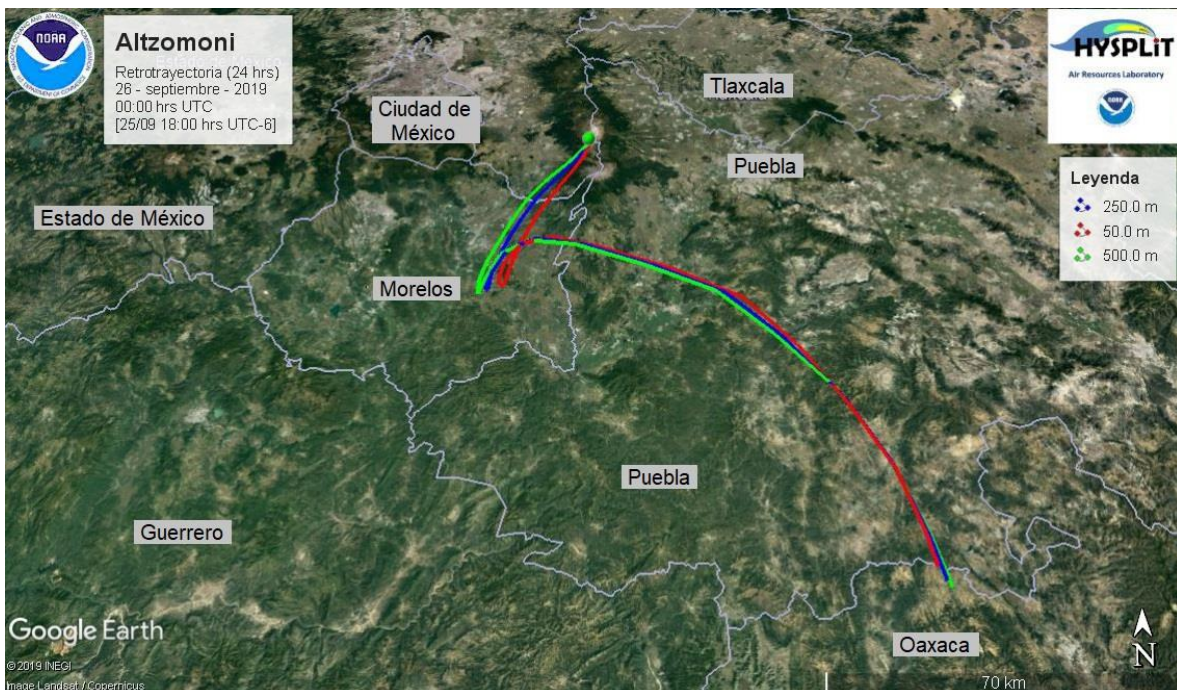
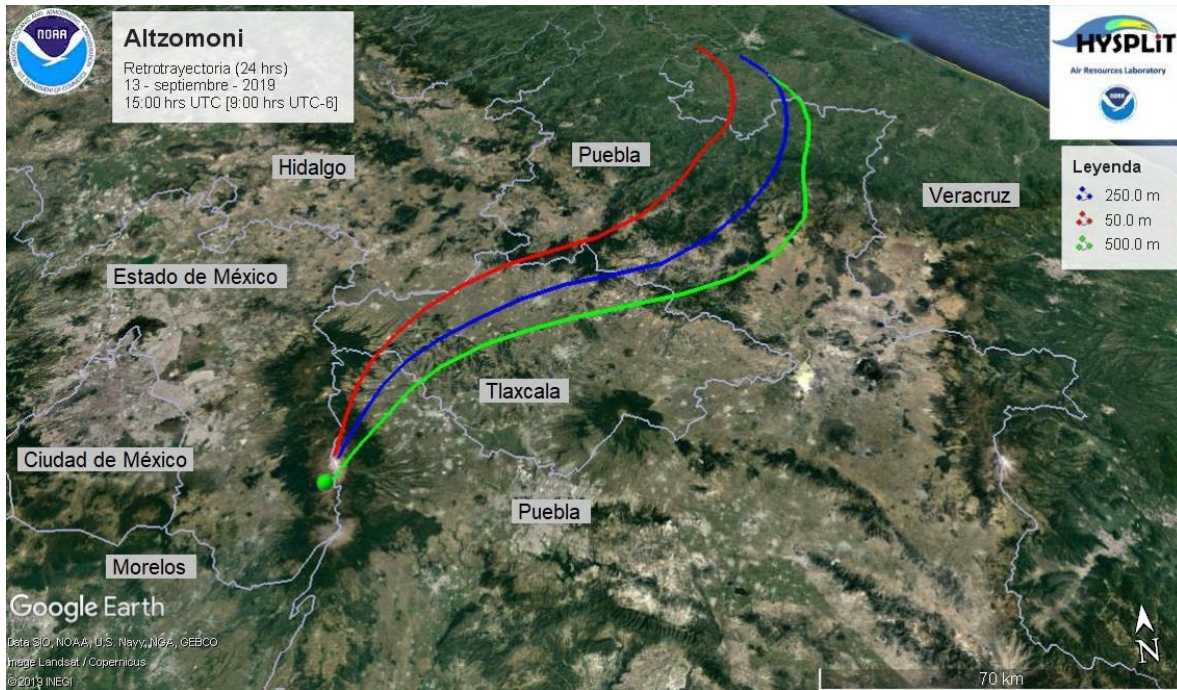
Tabla 6. Promedio de variables meteorológicas medidas durante las tres campañas de muestreo: 1) 12 al 14 de septiembre del 2019. 2) 25 al 27 de septiembre del 2019. 3) 14 al 16 de octubre de 2019.

# de campaña	T _{amb} (°C)	RH (%)	Velocidad del viento (m/s)	Velocidad máxima del viento (m/s)	Dirección del viento (°)	Precipitación acumulada (mm)	Presión (hPa)	Radiación solar (W/m ²)
1	5.14	98.96	4.797	9.23	95.7	24.6	634.69	190.6
2	6.87	86.34	3.393	7.21	148.5	8.1	634.05	263.1
3	6.69	78.23	4.235	8.79	112.1	0.3	634.06	229.8

De igual manera se obtuvieron un conjunto de retro-trayectorias. Se corrió el modelo por 24 horas al inicio, durante y al final de la toma de cada muestra para evaluar el comportamiento de las masas de aire antes de que comenzara cada evento de lluvia o al arribo de una nube. Así como el origen y trayectoria que siguieron las partículas de aerosol antes de ser muestreados en el Observatorio Atmosférico Altzomoni.

La **Figura 21** muestra ejemplos representativos de las retro-trayectorias generadas, vistas en imagen satelital gracias al programa Google Earth. En la mayor parte de los casos las masas de aire provienen de Puebla, en menor proporción tienen origen en Veracruz y en casos algunos casos aislados de Oaxaca e Hidalgo. Del mismo modo gracias a las imágenes obtenidas se observa que las masas de aire atraviesan por los estados de Tlaxcala, Puebla, Estado de México y en algunas ocasiones por Morelos. Finalmente llegan al Cerro Altzomoni desde diferentes

direcciones, en su mayoría NE, E y SE. De esta manera se confirma el transporte de partículas de aerosol por masas de aire provenientes de largas distancias hasta el Valle de México.



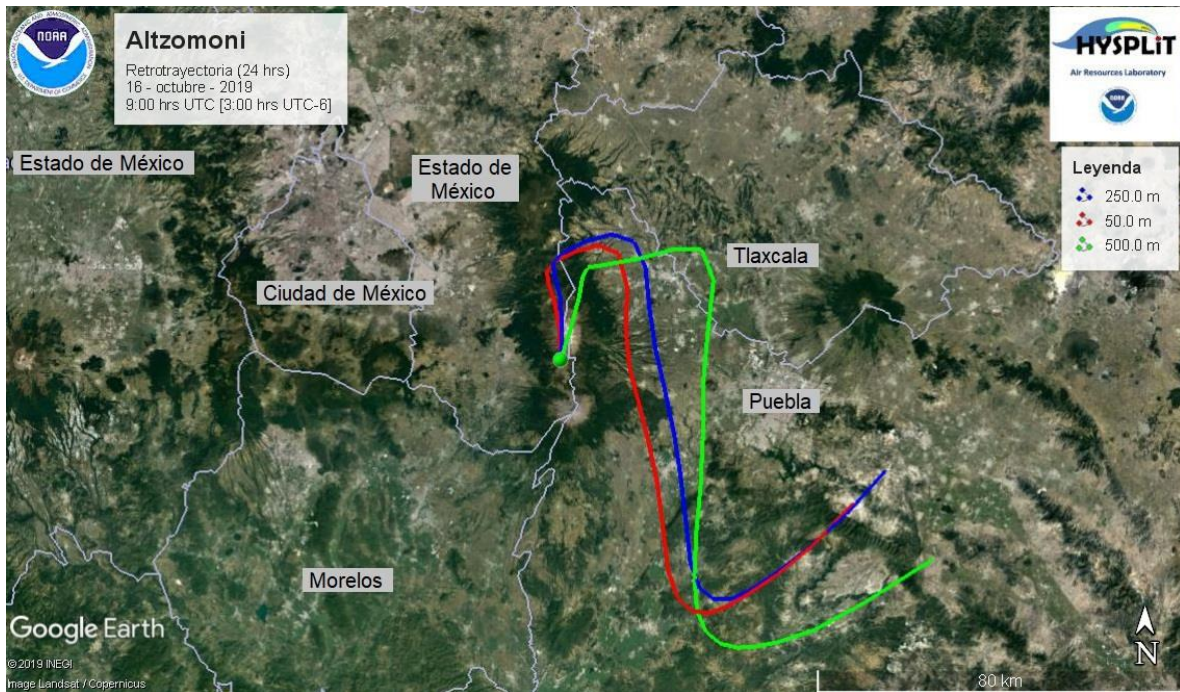


Figura 21. Ejemplos representativos de las retro-trayectorias obtenidas para Altzomoni antes, durante y al final de la toma de cada muestra. Se corrió el modelo HYSPLIT por 24 horas a 50 m (rojo), 250 m (azul) y 500 m (verde) sobre el nivel del suelo.

3.2. Curvas de fracción congelada (FF)

En la **Figura 22** se muestra la compilación de las curvas de fracción congelada obtenidas. Cada curva representa el promedio de tres ensayos realizados para cada muestra recolectada. Para establecer un punto de referencia también se incluye el blanco generado previamente por el agua ultrapura (ver sección 2.4.1.). Las curvas de fracción congelada muestran el patrón de comportamiento en la nucleación de hielo. Además, de las curvas de FF se puede obtener el valor de T_{50} que indica la temperatura a la cual la mitad de los pozos se han congelado, es decir cuando FF es igual a 0.5. El T_{50} es una medida estadística que ayuda a determinar la eficiencia de cada muestra en la nucleación del hielo. Mientras más cercana a 0°C sea el T_{50} la muestra tiene más habilidades para actuar como INP. Los valores de T_{50} para cada tipo de muestra (nube, lluvia e impiger) se muestran en un boxplot comparativo en la **Figura 23**.

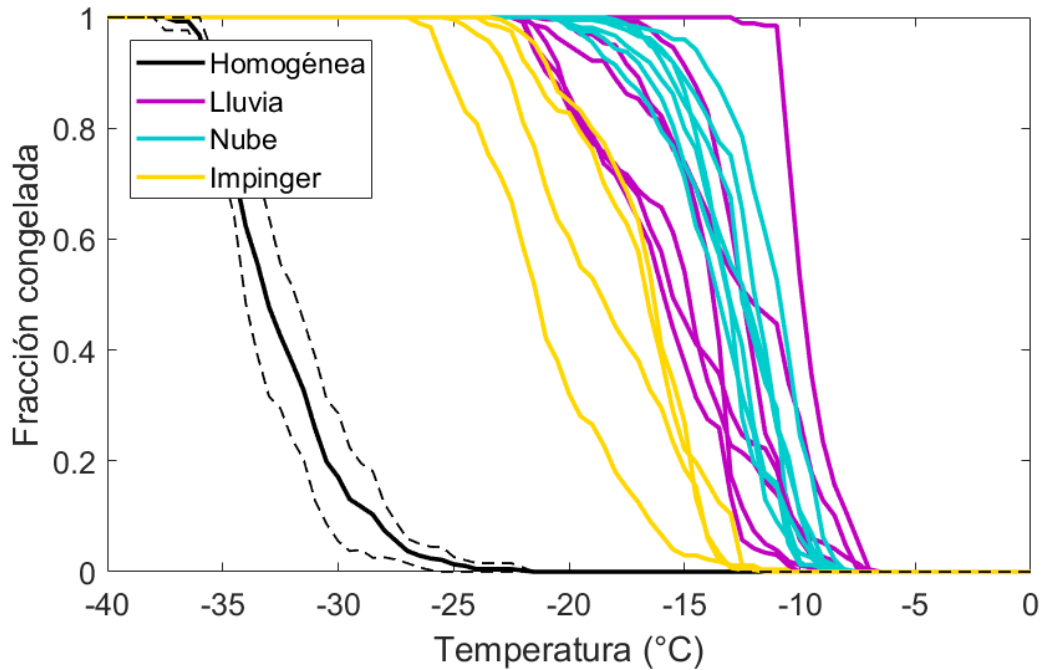


Figura 22. Compilación de curvas de fracción congelada (FF) de las muestras recolectadas de lluvia, agua de nube e impinger.

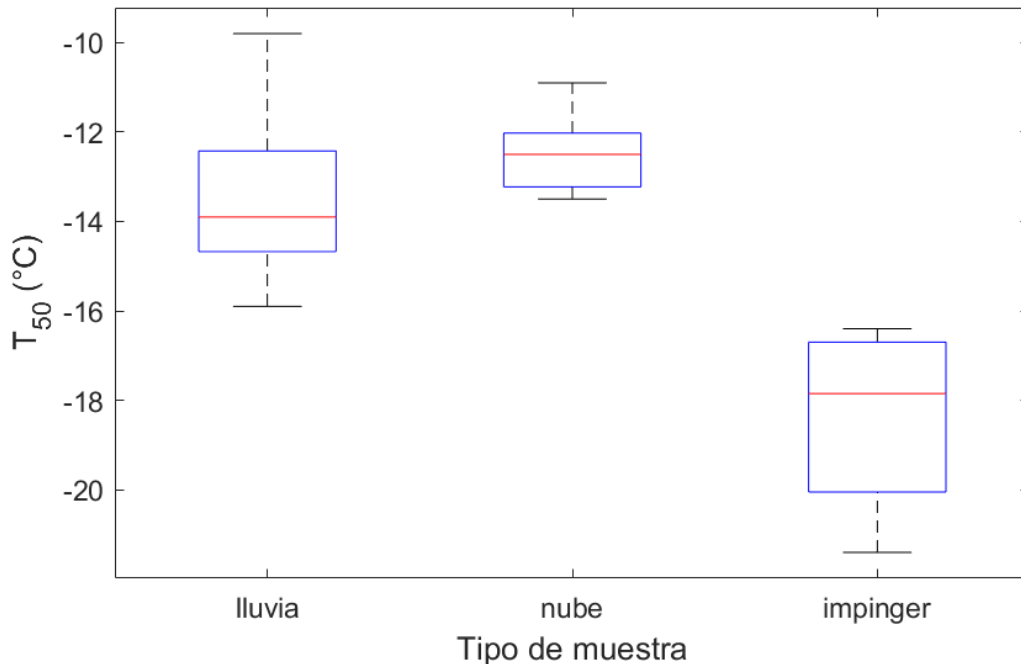


Figura 23. Boxplot comparativo de T_{50} para las muestras de lluvia, agua de nube e impinger.

De primera instancia, considerando el conjunto de las muestras de cada tipo se observa que las muestras de agua de nube poseen los valores de T_{50} más cercanos a cero (-12.5°C) y la menor variabilidad. Lo cual indica que las muestras de agua de

nube contienen a los INPs más eficientes. Le siguen las muestras de lluvia, con valores de T_{50} entre -9.8°C y -15.9°C , las cuales muestran una mayor variabilidad, como también se evidencia en las curvas de FF. Por otro lado, las muestras más ineficientes son las de aerosol atmosférico muestreado a través del impinger con un valor promedio de -18.4°C . Una mayor variabilidad en los valores de T_{50} de las muestras es indicativo de la presencia de diferentes fuentes de origen de las partículas que pueden actuar como INPs dentro de la misma clasificación de muestra. Más adelante en las siguientes secciones se discutirá sobre las posibles fuentes de emisión de las partículas de aerosol gracias a la correlación de la temperatura de congelación de las muestras con el análisis químico, microbiológico, y las variables meteorológicas. A continuación, se detallan los resultados obtenidos para cada clasificación de las muestras analizadas por la técnica DFA.

Agua de nube:

En total se analizaron siete muestras de agua de nube, de las cuales cuatro están enriquecidas con agua de lluvia. Como se mencionó anteriormente el colector de agua de nube posee la desventaja de no contar con una protección que permita muestrear solo agua de nube cuando ocurre un evento de precipitación. Las muestras enriquecidas con agua de lluvia fueron tomadas en el transcurso de la noche y madrugada, donde hubo eventos de neblina a la par de ligeras lloviznas. En la **Figura 24** podemos ver las curvas de FF obtenidas, y en la **Figura 25** el boxplot de T_{50} de cada muestra de agua de nube.

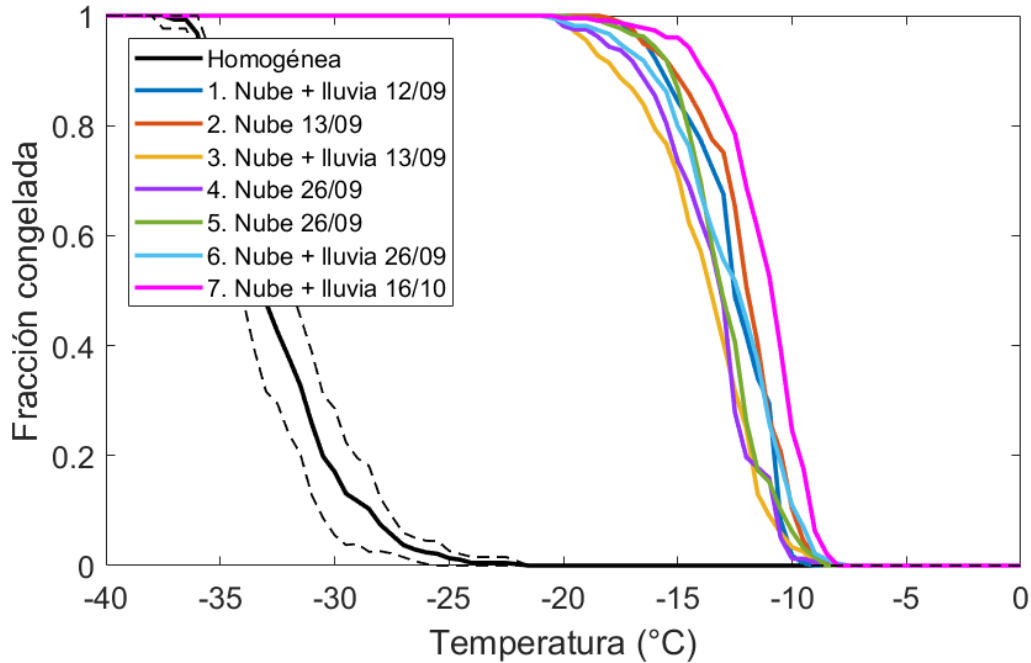


Figura 24. Curvas de fracción congelada (FF) para las muestras de agua de nube recolectadas en Alzomoni.

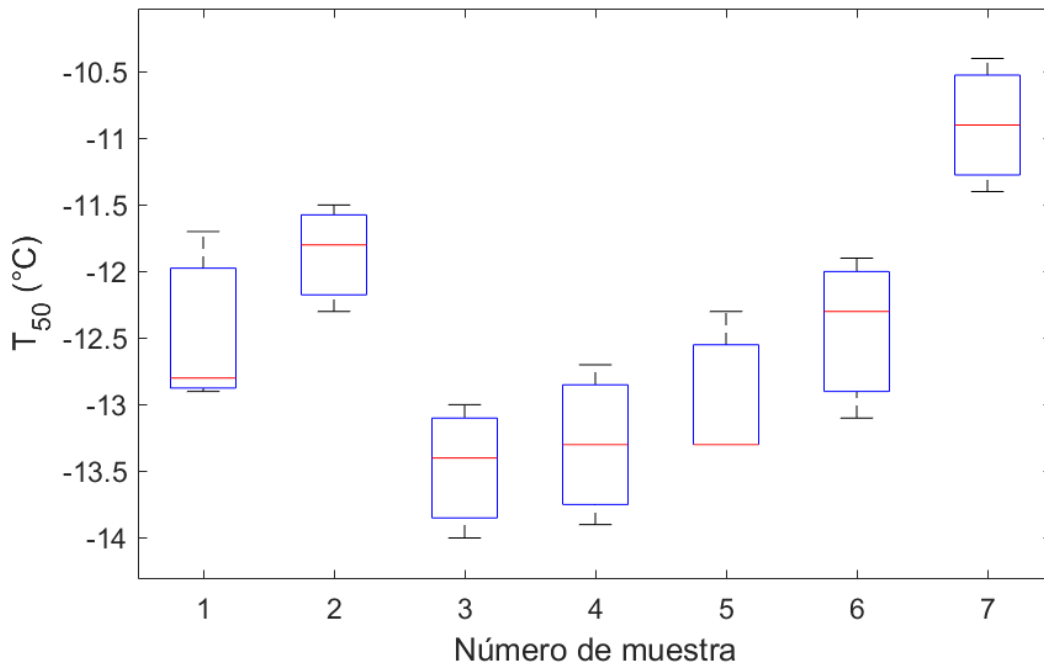


Figura 25. Boxplot comparativo de T_{50} para las muestras de agua de nube.

Como se puede observar en la **Figura 24** las curvas de fracción congelada de las muestras de agua de nube se encuentran distribuidas en una zona del diagrama de congelación bastante definida, en general, a los -8.5°C comienza la nucleación de

hielo. Las muestras de agua de nube contienen partículas de aerosol que aún no actúan como INPs (intersticiales), pero que en ciertas condiciones de temperatura y humedad relativa pueden actuar como tal y propiciar eventos de precipitación. Por otro lado, las muestras de agua de nube enriquecidas con agua de lluvia no solo poseen partículas de aerosol intersticial, también contienen partículas que fueron activadas como INPs (pues ocurrió un evento de precipitación) y además tienen partículas de aerosol removidas de la atmósfera por depósito húmedo. La muestra 7, que corresponde a una mezcla de agua de nube y agua de lluvia recolectada en la tercera campaña, es la más eficiente con un T_{50} promedio de -10.9°C (ver **Figura 25**). Por otro lado, la muestra 3, que también es agua de nube enriquecida con lluvia del día 13 de septiembre, es la menos eficiente ($T_{50} = -13.5^{\circ}\text{C}$). Con estos resultados, no existe una evidencia clara de que el enriquecimiento con agua de lluvia promueva la eficiencia de nucleación de hielo de las muestras. Si bien se puede decir que las partículas de aerosol intersticiales que se encuentran suspendidas en las nubes muestreadas tienen el potencial para catalizar la formación de cristales de hielo. Pero dado que no es posible realizar un seguimiento de las nubes muestreadas para comprobar que estas precipitaran después, solo es posible hablar cualitativamente de la alta eficiencia de los INPs presentes.

Agua de lluvia:

Durante las campañas de muestreo ocurrieron cuatro eventos de precipitación con distintas intensidades, con dos eventos para la primera y dos para segunda campaña. En total se analizaron siete muestras de lluvia debido a los dos métodos de colección con los que se contó. Los resultados de los análisis con la técnica DFA se presentan en las curvas de FF de **Figura 26**, donde las líneas punteadas sólidas corresponden a las muestras recolectadas por el colector de depósito húmedo automático, y las líneas con marcador circular corresponden a las del colector manual simple. En la **Figura 27** se muestra el boxplot de T_{50} para cada muestra. Y por último, la **Tabla 7** muestra la precipitación registrada por el pluviómetro para cada evento.

Tabla 7. Precipitación registrada por evento durante las campañas de muestreo en Alzomoni.

Fecha	Precipitación (mm)
12 – septiembre – 2019	23.7
13 – septiembre – 2019	1.8
25 – septiembre – 2019	1.5
26 – septiembre – 2019	6.3

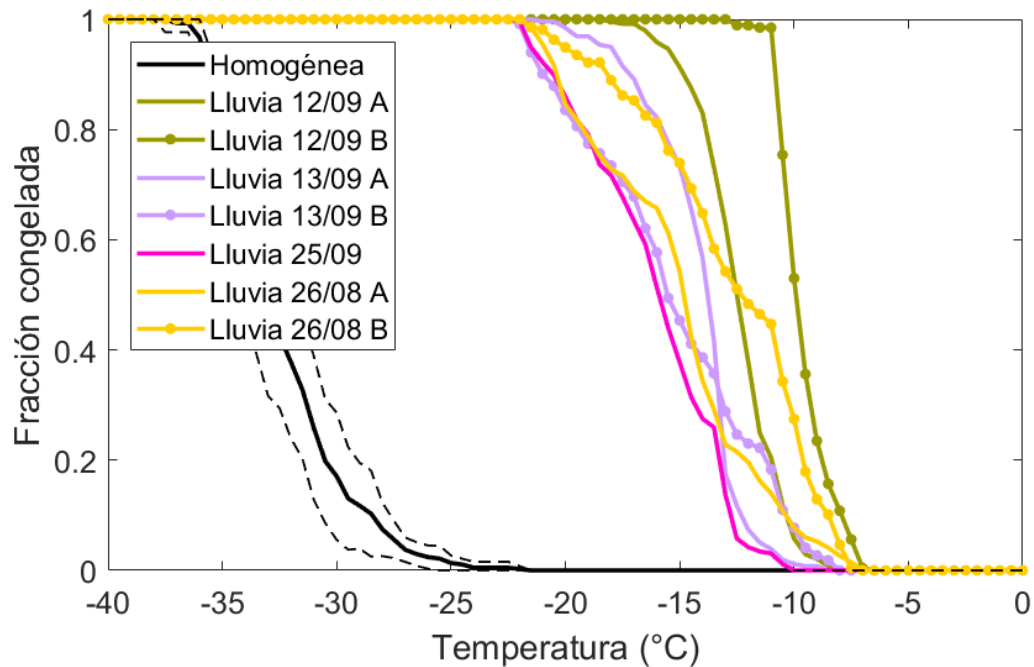


Figura 26. Curvas de fracción congelada (FF) para las muestras de lluvia recolectadas en Alzomoni. A y B hacen referencia a los distintos modos de recolección: A) colector de depósito húmedo automático; B) colector manual simple.

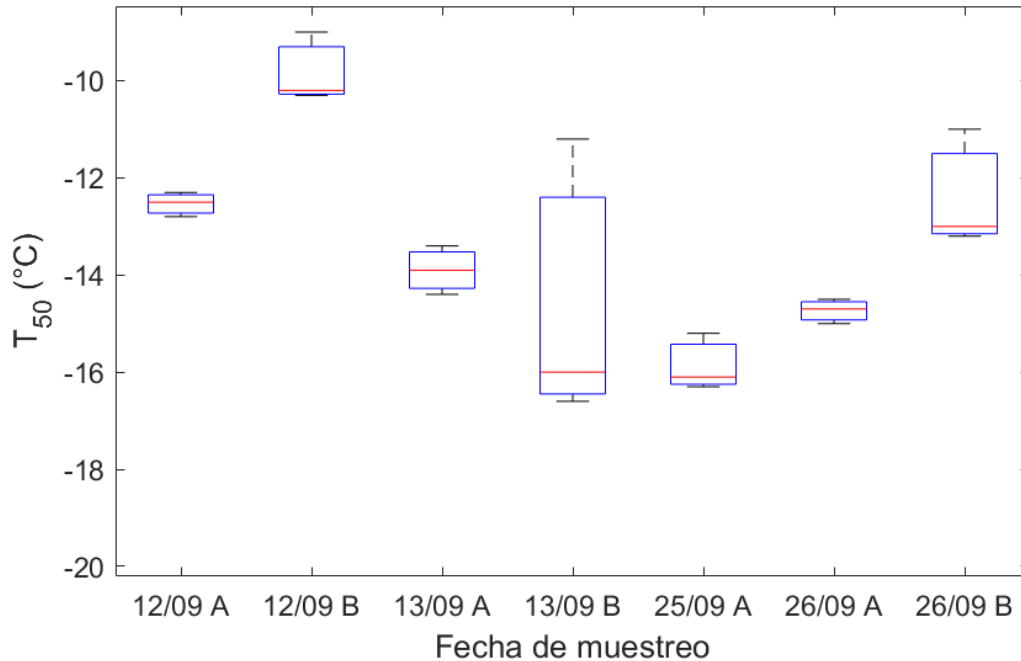


Figura 27. Boxplot comparativo de T_{50} para las muestras de agua de lluvia. A y B hacen referencia a los distintos modos de recolección: A) colector de depósito húmedo automático; B) colector manual simple.

En el caso de las muestras analizadas de agua de lluvia el rango en el que se encuentran las curvas de fracción congelada es más amplio que en las de agua de nube. Lo cual es un indicativo de diferentes tipos de INPs en las muestras. Recordando que las muestras de agua de lluvia no solo poseen una mezcla de partículas que dentro de una nube actuaron como INP y partículas removidas por depósito seco. La eficiencia de nucleación de las muestras de agua de lluvia parece estar directamente relacionada con la cantidad de precipitación, siendo las más eficientes las muestras del 12 de septiembre, donde se registraron 23.7 mm de lluvia, para ambos métodos de recolección. El efecto de la remoción de partículas por depósito húmedo se discutirá más adelante en los resultados de las muestras de aerosol atmosférico recolectadas con el impinger.

Al comparar las muestras del mismo evento recolectadas por diferentes colectores se observa una gran diferencia tanto en las curvas de FF obtenidas como en la T_{50} . Esto debido a el protocolo de limpieza que tienen los recipientes de poliestireno, donde se le agrega cloroformo para evitar la contaminación por microorganismos. Dado que, como se discutirá más adelante, la contribución de las partículas

biológicas es un factor muy importante para la eficiencia en la nucleación de hielo. Además, como se puede ver en el boxplot de T_{50} las muestras recolectadas con el colector manual simple presentan una mayor variabilidad entre los ensayos realizados para cada muestra. La causa principal de esto es la dificultad en la determinación del momento en que congelaba cada pozo, pues a diferencia de las demás muestras éstas nuclearon paulatinamente y no en un solo instante.

Impinger:

Finalmente, se recolectaron cuatro muestras de aerosol atmosférico con el impinger. Las primeras tres muestras fueron tomadas antes de un evento de precipitación. Para ello se dejó correr el equipo durante cinco horas, desde temprano por la mañana (9:00 am), pues los eventos de precipitación ocurrían en su mayoría por la tarde-noche. Mientras que la última muestra, recolectada el 27 de septiembre, fue la única que muestreo después de la lluvia. Luego de que pasó una hora de la finalización el evento de precipitación, para asegurar que no volviera a llover, se montó el impinger y se dejó por cinco horas. Con las muestras del aerosol antes y después del evento de lluvia se busca evaluar el efecto del depósito húmedo.

La **Figura 28** muestra las curvas de FF, donde podemos observar gran similitud entre las primeras muestras (antes de la lluvia). También se observa un corrimiento hacia la izquierda de la última muestra recolectada (después de la lluvia), es decir que contiene INPs menos eficientes. Esto se confirma también en la **Figura 29** con los boxplots, donde el promedio de T_{50} de la primera muestra es de -18.7°C , la segunda de -16.4°C y la tercera de -17.0°C . Encontrándose así en un rango de temperatura parecido y donde las diferencias en la eficiencia de las muestras son debidas a las diferentes fuentes de aerosol y las condiciones meteorológicas como la dirección y velocidad de los vientos, factores que se analizarán más adelante. Por otra parte, la cuarta muestra tiene un T_{50} mucho más bajo (-21.4°C), debido a la remoción de aerosol atmosférico por depósito húmedo, disminuyendo así su concentración y afectando la eficiencia de la muestra.

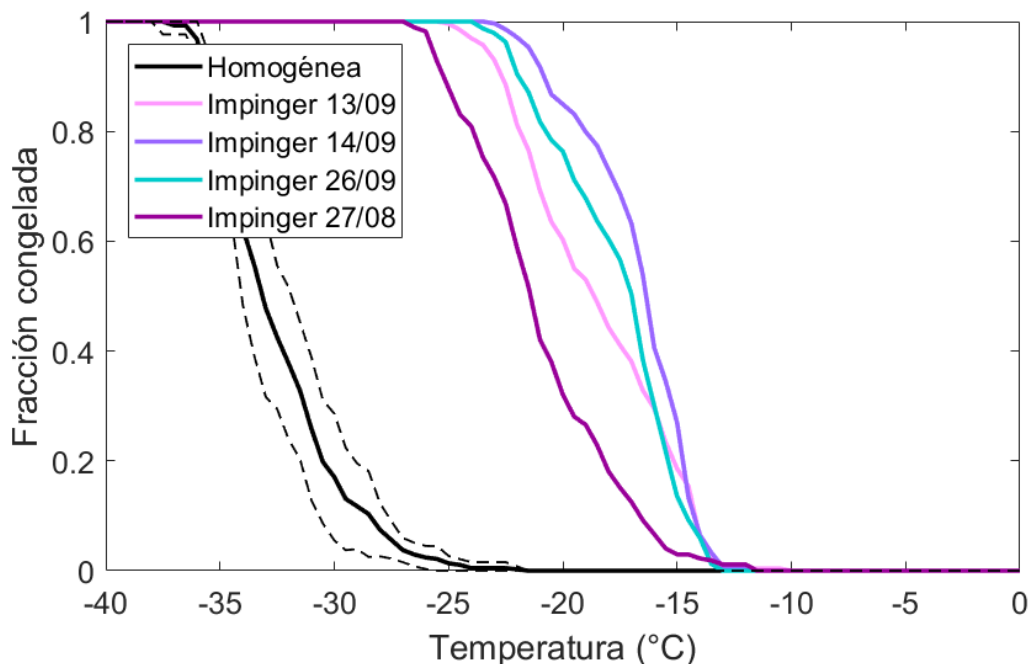


Figura 28. Curvas de fracción congelada (FF) para las muestras de aerosol atmosférico recolectadas por medio de un impinger en Altzomoni.

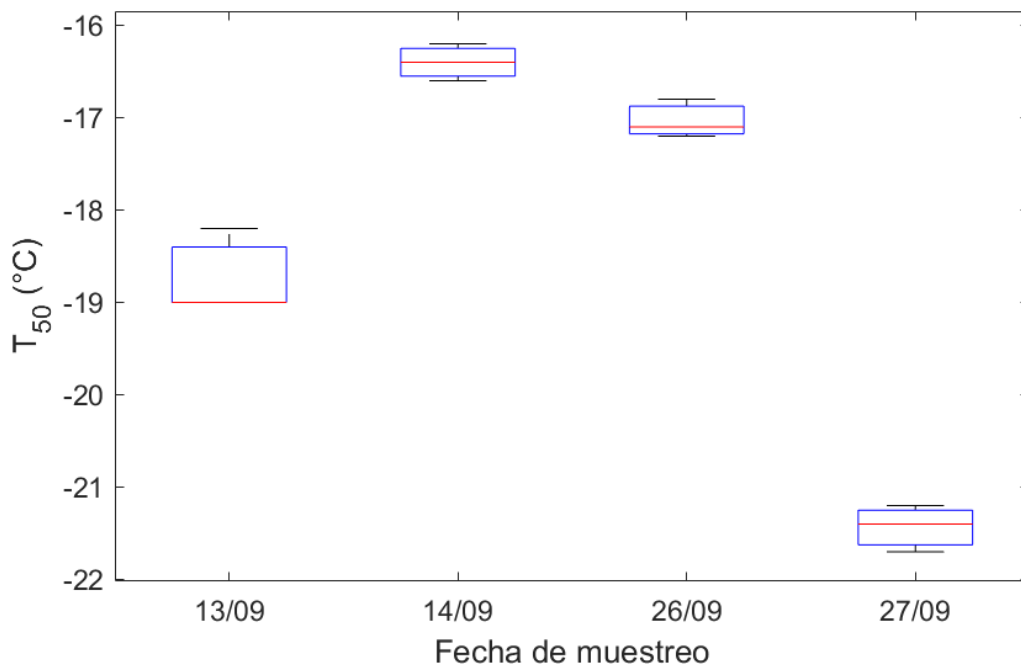


Figura 29. Boxplot comparativo de T_{50} para las muestras recolectadas con un impinger.

3.3. Análisis químico

En esta sección se muestran primero los resultados obtenidos de caracterización química, enlistando los elementos e iones mayoritarios en las muestras analizadas.

Posteriormente, una revisión bibliográfica acerca de las posibles fuentes de las partículas de aerosol de acuerdo a la composición química observada, con algunas conclusiones generales. Y finalmente una primera aproximación de la correlación de la eficiencia de los INPs presentes en las muestras con respecto a su composición química.

La caracterización química de las muestras de agua de nube, lluvia e impinger se realizó utilizando dos diferentes técnicas: ICP-OES e IC. Ambos análisis se realizaron en el laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias-UNAM, campus Juriquilla, Querétaro. Por medio de ICP-OES se obtuvieron las concentraciones de 30 elementos metálicos, no metálicos y metaloides; aunque solo se encontraron 17 elementos en las muestras analizadas. Mientras que por IC se analizaron siete aniones, de los cuales solo se encontraron presentes cinco. Se analizaron 11 muestras en total, que incluyen las cuatro muestras recolectadas con el impinger, cuatro muestras de los eventos de precipitación presentados (recolectadas con el colector de depósito húmedo) y solamente tres mezclas de agua de nube y lluvia. Esto debido al volumen de muestra disponible para los análisis, ya que se le dio prioridad a la realización del ensayo DFA.

Resultados obtenidos por ICP-OES:

Se detectó Na, Mg, K, Ca, Al, Ba, Si, Sr y S en todas las muestras analizadas. Mientras que otros elementos como B, Cu, Cr, Fe, Mn, P, Pb y Zn se encuentran solamente en uno o dos tipos de muestra (agua de nube, lluvia e impinger). La abundancia de estos elementos difiere también con el tipo de muestra, lo cual confirma que cada clasificación de muestra posee fuentes diferentes de partículas de aerosol. En las **Figuras 30, 31 y 32** se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica ICP-OES para las muestras de agua de nube, lluvia e impinger, respectivamente.

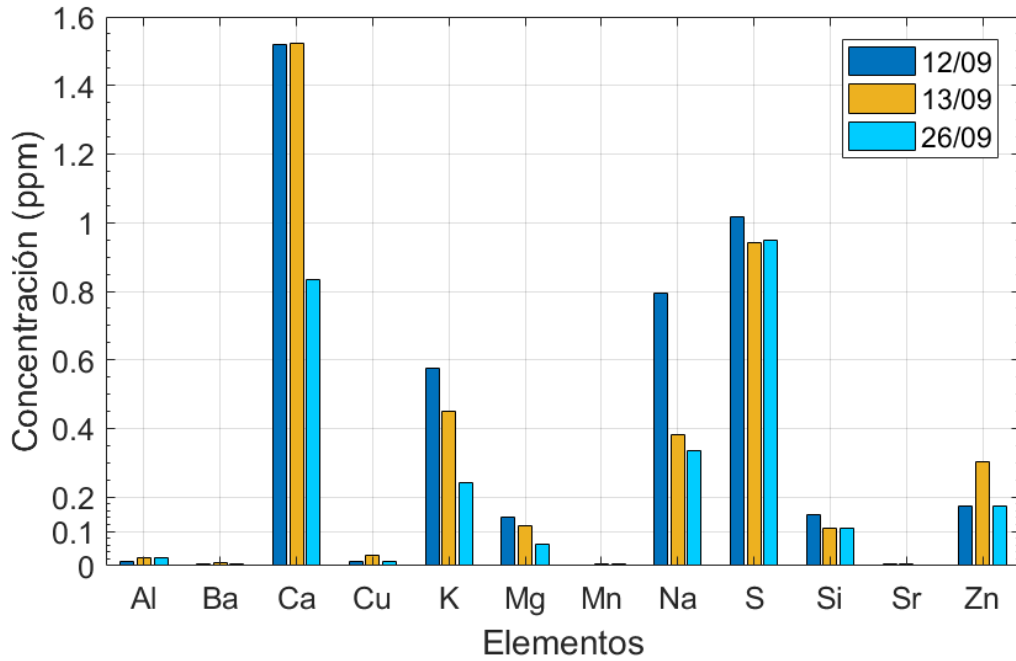


Figura 30. Concentraciones de elementos (ppm) presentes en las muestras analizadas de agua de nube + lluvia recolectadas en Altzomoni.

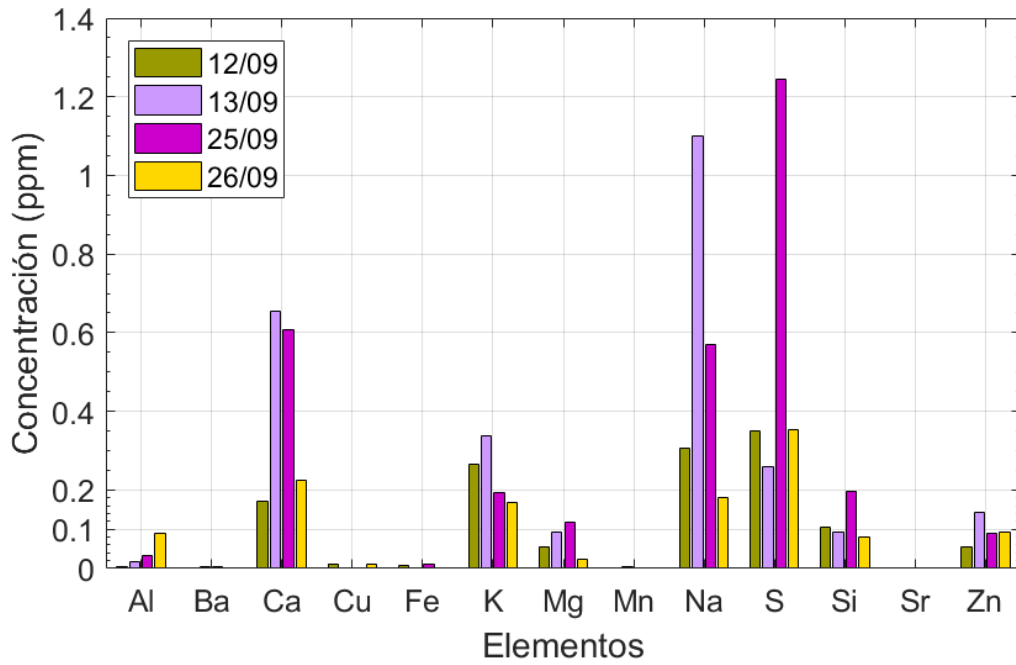


Figura 31. Concentraciones de elementos (ppm) presentes en las muestras analizadas de agua de lluvia recolectadas en Altzomoni.

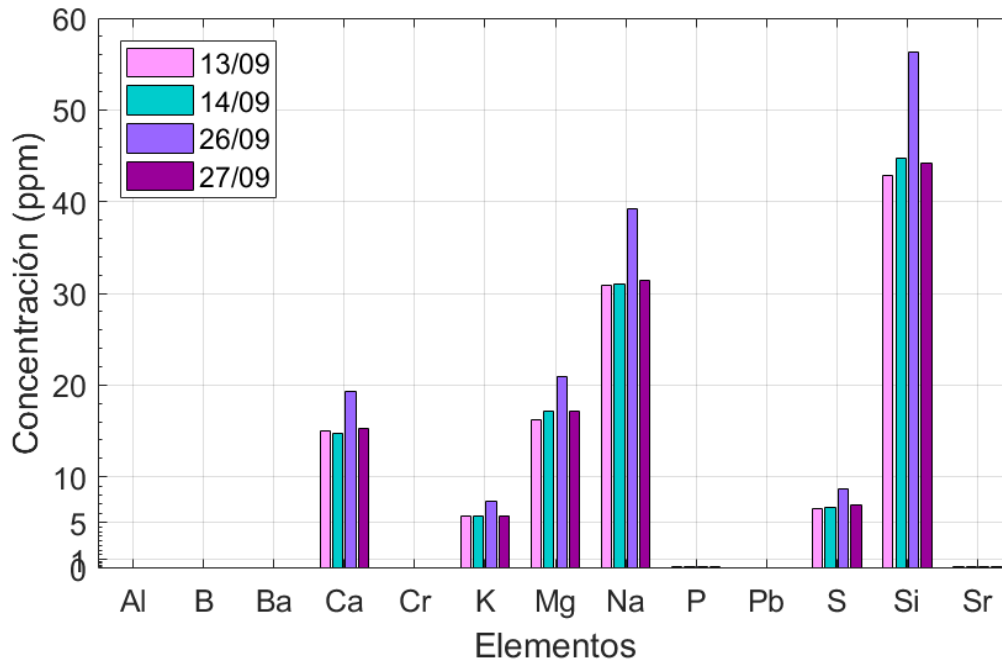


Figura 32. Concentraciones de elementos (ppm) presentes en las muestras analizadas de aerosol atmosférico recolectadas con un impinger en Altzomoni.

Como se puede ver en la **Figura 30** los elementos mayoritarios en el agua de nube + lluvia son Ca, S, Na, K, Zn y Si. En el caso del agua de lluvia, promediando las concentraciones de todas las muestras analizadas, se encuentra que $S > Na > Ca > K > Si > Zn$. Mientras que para las muestras de impinger las concentraciones más altas son de Si, Na, Mg, Ca, S y K. Donde el Si además de ser el más abundante, se encuentra por arriba de 40 ppm. Del mismo modo las concentraciones de los demás elementos mayoritarios en las muestras de impinger son más altas que en las muestras de nube o lluvia. Esto es probablemente debido al tiempo de muestreo; mientras que las muestras de agua nube y lluvia se recolectan durante eventos de corta duración de nubosidad o precipitación, respectivamente, el impinger se deja correr durante un tiempo prolongado (cinco horas). Además, las partículas de aerosol se concentran en el agua del depósito del impinger, ya que se conserva la misma agua que se coloca desde el inicio del muestreo.

Resultados obtenidos por IC:

Por otro lado, se encontraron las concentraciones de iones Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} , por medio de IC, donde los iones más abundantes en las muestras son Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Además, únicamente las muestras de impinger presentan iones PO_4^{3-} . En la **Figura 33** se muestra el gráfico correspondiente a los resultados obtenidos para las muestras de agua de nube, en la **Figura 34** los de agua de lluvia, y en la **Figura 35** los de las muestras recolectadas con el impinger.

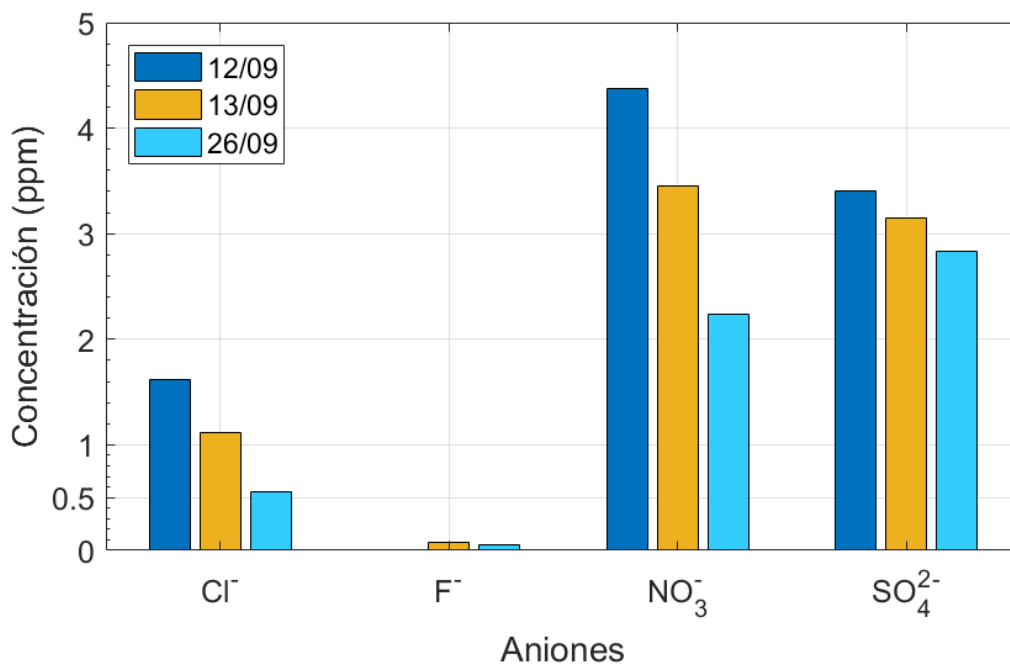


Figura 33. Concentraciones de aniones (ppm) presentes en las muestras analizadas de agua de nube recolectadas en Alzomoni.

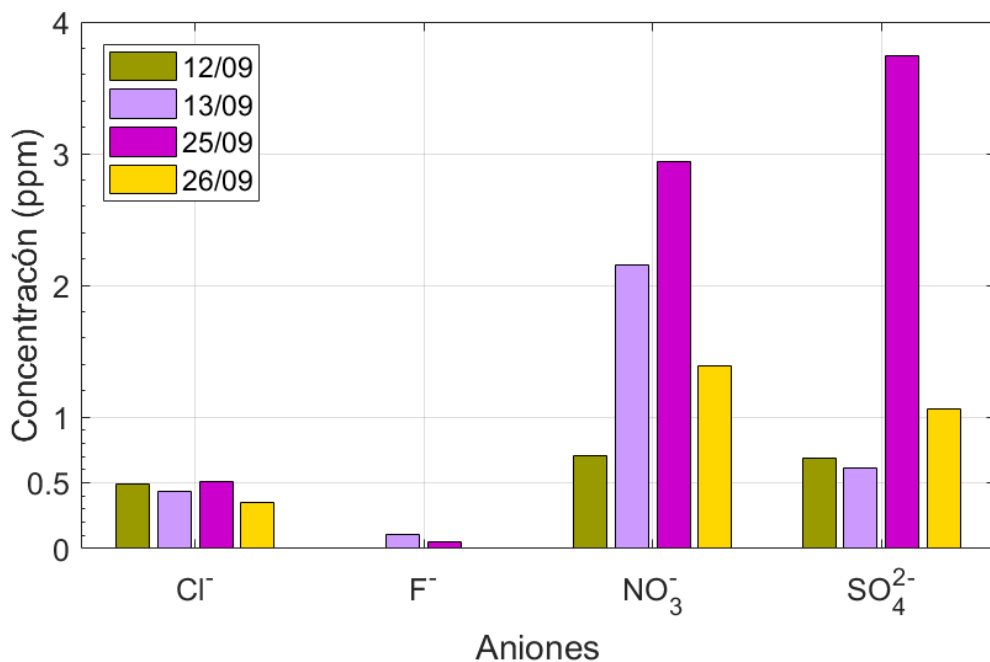


Figura 34. Concentraciones de aniones (ppm) presentes en las muestras analizadas de agua de lluvia recolectadas en Altzomoni.

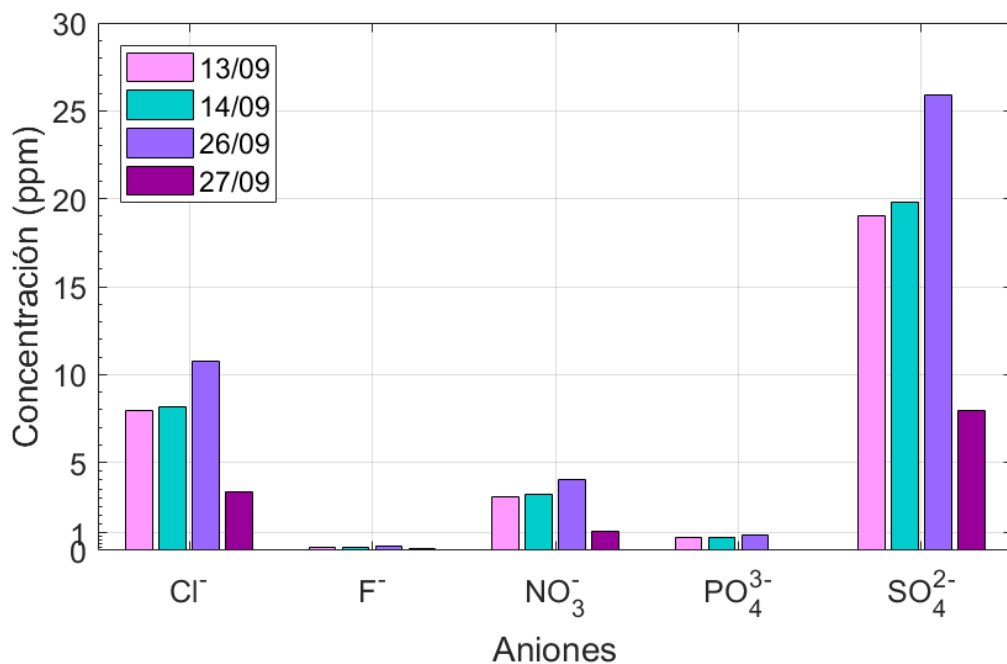


Figura 35. Concentraciones de aniones (ppm) presentes en las muestras analizadas de aerosol atmosférico recolectadas con un impinger en Altzomoni.

Posibles fuentes de emisión de los elementos e iones encontrados:

Aunque en orden diferente S, Ca, Na, K y Si, son elementos mayoritarios para las tres clasificaciones de muestra. De acuerdo a estudios, como los realizados por Miranda et al. (2005), la presencia de estos elementos, así como Al, Mg y Cl en el aerosol atmosférico está asociada a fuentes naturales como la erosión de suelos y minerales. Por otro lado, elementos como Cu, Pb, Ba, Cr, Fe, Mn, Cr y Zn se han reportado dentro de los metales originados por fuentes antropogénicas, especialmente por industrias (Molina et al., 2010; Querol et al., 2008; Adachi & Buseck, 2010). Otro elemento originado de actividades antropogénicas es el B, donde éste es utilizado como un trazador de la combustión de carbón (Fogg & Rahn, 1984).

Dado que el sitio de muestreo está ubicado cerca del volcán Popocatepetl (aún activo), se esperan altas concentraciones de S, sobre todo en las muestras de aerosol recolectadas con el impinger, por el transporte directo de la pluma del volcán hacia Alzomoni. En el caso de las muestras de agua de lluvia se observa que la recolectada el día 26 de septiembre presenta la más alta concentración de S. Al revisar las trayectorias obtenidas gracias al modelo HYSPLIT, se encuentra que al inicio y durante el evento de precipitación las masas de aire provienen del norte de Oaxaca, pasando por Puebla y Morelos, y llegan por el lado sureste del Estado de México, rodeando así el volcán Popocatepetl. De manera similar, se encuentran altas concentraciones de iones sulfatos. Dado que el volcán emite SO_2 , el cual tiene un tiempo de vida útil que va de días a un par de semanas. Principalmente éste reacciona con OH para formar H_2SO_4 o es removido de la atmósfera por nubes y aerosoles (Grutter et al., 2008).

Tanto los NO_x como los SO_x son contaminantes característicos de las grandes ciudades. De acuerdo con Baumgardner et al. (2009) Hidalgo produce el 60% de las emisiones de SO_x , el Estado de México emite la mayor cantidad de NO_x y Puebla tiene la mayor producción de $\text{PM}_{2.5}$. Todas estas emisiones son transportadas hasta el VdM donde generan impactos en la calidad del aire. Tanto los NO_x como los SO_x pueden ser disueltos en agua y descomponerse para formar

los respectivos ácidos. En el caso de los NO_x pueden convertirse tanto a ácido nítrico como ácido nitroso, sin embargo, también se analizaron iones NO₂⁻ y se encontró que en todas las muestras está debajo del límite de cuantificación.

Se detectó F⁻ en algunas muestras analizadas y en pequeñas cantidades. Las principales fuentes naturales de F en la atmósfera son volcanes, fumarolas, incendios forestales y aerosoles marinos; aunque también es utilizado en grandes cantidades por industrias, donde se emiten compuestos fluorados (Key et al., 1997).

Las concentraciones de iones y elementos de las muestras de impinger recolectadas antes y después de un evento de precipitación confirman el efecto de la remoción de partículas de aerosol por depósito húmedo. En todas las especies analizadas se observa que las concentraciones para el 26 de septiembre (antes de la lluvia) son mayores a las del 27 de septiembre (después de la lluvia). En el caso del ion PO₄³⁻ incluso, la concentración después del evento de precipitación está por debajo del límite de cuantificación. Tanto P como PO₄³⁻ solo se encuentran presentes en las muestras de aerosol recolectadas con el impinger. Dentro de las fuentes de fósforo en el aerosol atmosférico a nivel global, se encuentra el polvo mineral, quema de biomasa, volcanes, sal marina y emisiones por combustibles, donde la principal fuente es el polvo mineral (Anderson et al., 2010; Mahowald et al., 2008). De manera general posee baja solubilidad en agua y se encuentra biodisponible en formas iónicas (e.g., H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻). (Mahowald et al., 2008).

Gracias a toda esta información es posible inferir cual es la fuente mayoritaria de partículas de aerosol en el sitio de muestreo. La composición elemental mayoritaria muestra que la mayor fuente está asociada a la erosión de suelos y minerales. Esto es muy probablemente debido a la resuspensión de polvos en Altzomoni, dado que se registraron fuertes vientos durante las campañas de muestreo. Además, el efecto local de Altzomoni sobre la composición química también se ve reflejado en elementos como S por emisiones volcánicas. De acuerdo a las concentraciones de los iones metálicos asociados a fuentes industriales se puede decir que también es una fuente de emisión de INPs, pero no la más importante. Por otro lado, el análisis

de aniones demuestra el transporte de emisiones antropogénicas como los NOx y SOx hacia el Valle de México.

3.4. Correlación entre temperatura de congelación y composición química

Para medir la correlación entre la composición química de las muestras y la eficiencia en la nucleación de hielo se calcularon los coeficientes de Spearman para cada elemento o ion respecto a su T_{50} y T_0 (temperatura a la cual congeló la primera gota). Se eligió utilizar la correlación de Spearman debido a que las variables a analizar no cumplen con una distribución normal. En la **Figura 36** se muestran los coeficientes de correlación obtenidos indicando aquellos que son estadísticamente significativos.

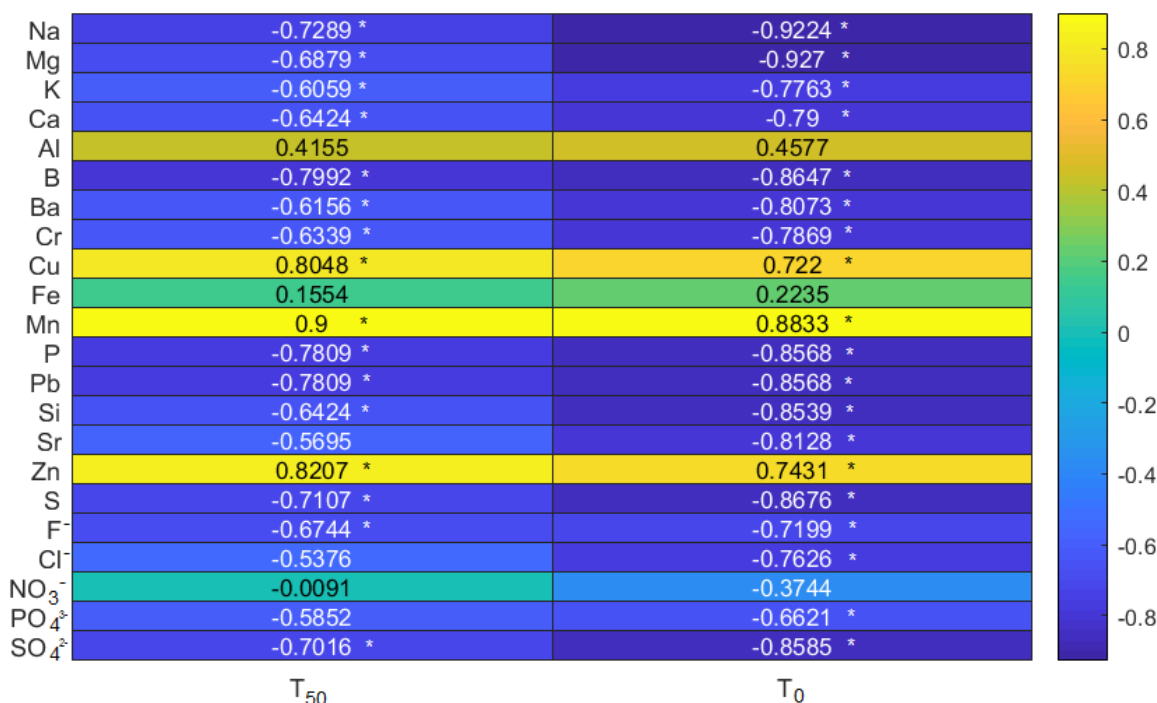


Figura 36. Coeficientes de correlación entre la composición química y la temperatura de congelación (T_{50} y T_0) considerando todas las muestras recolectadas en Altzomoni

* Valores estadísticamente significativos ($p < 0.05$).

Es importante resaltar que la composición química encontrada es solo de la fracción soluble de las muestras pues previo a su análisis, para ambos métodos (ICP-OES e IC), se filtraron las muestras para evitar que los equipos se pudieran dañar con impurezas. Además, como ya se mencionó anteriormente, en las muestras se tiene

una mezcla de partículas de aerosol (INPs, aerosol intestinal y partículas de aerosol suspendidas en la atmósfera). Por lo que los resultados obtenidos son una primera aproximación cualitativa acerca de como la composición química se puede relacionar con la eficiencia de nucleación de hielo. Los coeficientes de correlación dan una idea aproximada de los factores que pueden alterar la eficiencia de nucleación de las muestras, aunque no debe tomarse como decisivos, ya que hay que considerar otros procesos involucrados y realizar un estudio más amplio que involucre más muestras y temporadas.

Como se observa en la **Figura 36**, se obtuvo que Mn, Zn y Cu tienen una correlación positiva con T_{50} y T_0 . Estos provienen en particular de actividades industriales externas al sitio de muestreo, dado que Altzomoni es un área rural. Lo cual indica, cualitativamente, que las partículas que presentan tales metales y que son transportadas hasta el Valle de México pueden actuar como buenos núcleos de glaciación. Por otro lado, Na, Mg, K, Ca, B, Ba, Cr, P, Pb, Si, S, F^- , Cl^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} se correlacionan negativamente, donde los coeficientes de correlación son mayores para T_0 . Tales iones y metales provienen de diferentes fuentes, tanto antropogénicas como naturales, como ya se mencionó anteriormente. Se podría decir entonces, que la resuspensión de polvos y emisiones volcánicas provenientes de Altzomoni suprimen la formación de cristales de hielo. Para comprobar esta teoría es necesario realizar un estudio más profundo sobre las propiedades de las partículas que provienen exclusivamente de Altzomoni. Otro hallazgo importante es la correlación negativa con los iones SO_4^{2-} , los cuales provienen de emisiones antropogénicas de SO_x . Tal resultado es concordante con la literatura, pues al ser iones solubles en agua, no cumplen con el requisito de ser sólidos e insolubles para que exista una interfaz sólido-líquido en la cual se pueda generar el cristal de hielo (Pruppacher & Klett, 1997).

3.5. Análisis microbiológico

Se realizaron los cultivos de 16 de las 18 muestras recolectadas durante las tres campañas en el laboratorio de Aerobiología del Centro de Ciencias de la Atmósfera, omitiéndose dos muestras de agua de nube, debido a la cantidad de muestra

disponible. Dado que se obtuvieron eficiencias de nucleación (T_{50}) diferentes para las muestras de lluvia recolectadas por los dos métodos, se decidió inocular también las muestras recolectadas con el colector de depósito húmedo. En la **Tabla 8** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8. Cuenta total de Unidades Formadoras de Colonias (UFC) en 1 mL de muestra a las 48 h, en diferentes medios de cultivo. Agar Soya Trypticaseína (TSA), Agar Extracto de Malta (EMA) y Agar R2A.

Muestra	Fecha de muestreo	TSA UFC/mL	R2A UFC/mL	EMA UFC/mL
Nube + lluvia	12 - septiembre - 2019	20	30	74×10^1
Nube + lluvia	13 - septiembre - 2019	25	80×10^1	80×10^1
Nube	26 - septiembre - 2019	35	30	25×10^4
Nube + lluvia	26 - septiembre - 2019	0	0	15×10^1
Nube + lluvia	16 - octubre - 2019	21×10^1	30	12×10^2
Lluvia A*	12 - septiembre - 2019	67×10^1	70	0
Lluvia B*	12 - septiembre - 2019	17×10^3	30	61×10^4
Luvia A*	13 - septiembre - 2019	10×10^3	12×10^3	0
Lluvia B*	13 - septiembre - 2019	20	10	50×10^1
Luvia A*	25 - septiembre - 2019	10	30	11×10^4
Lluvia A*	26 - septiembre - 2019	16×10^3	30	0
Lluvia B*	26 - septiembre - 2019	0	15	30
Impinger	13 - septiembre - 2019	55×10^1	30	35
Impinger	14 - septiembre - 2019	0	0	15
Impinger	26 - septiembre - 2019	11×10^3	30	10
Impinger	27 - septiembre - 2019	10	10	0

* A y B hacen referencia a los distintos modos de recolección: A) colector de depósito húmedo automático; B) colector manual simple.

En general, no se observa una tendencia clara en las muestras, las concentraciones son muy variadas. Para las muestras de agua de nube se observa que las concentraciones más altas de UFC se obtuvieron en el medio de cultivo EMA. Para el impinger en 3 de las 4 muestras la mayor concentración de microorganismos se encuentra en TSA. Y en el caso de las muestras de agua de lluvia, sólo las muestras recolectadas con el colector manual simple muestran una tendencia con mayor concentración de UFC en EMA, mientras que las muestras recolectadas con el colector de depósito no muestran tendencia. Considerando todos los medios y muestras, la que presentó el mayor número de UFC fue la muestra de agua de lluvia B del día 12 de septiembre, con 61×10^4 UFC/mL en EMA. Esta muestra corresponde

al evento con mayor precipitación y fue también la más eficiente en nucleación de hielo, con una T_{50} de -9.7°C .

Posterior al conteo de colonias se aislaron ciertas colonias de bacterias dentro de los medios TSA y R2A, que se encontraron en gran cantidad y se repetían en distintas muestras. En el caso de las muestras cultivadas en EMA, a pesar de ser un medio para hongos filamentosos y levaduras, crecieron algunas bacterias que también se aislaron para su análisis. Se eligieron las muestras de agua de lluvia B del 12 de septiembre y la muestra A del 25 de septiembre, y la de nube mezclada con lluvia del 26 de septiembre; donde se observó un gran número de colonias. Se realizaron tinciones de Gram de aquellas colonias seleccionadas, y se obtuvo que la mayor parte estas fueron bacilos Gram negativos. De manera similar, las colonias aisladas de EMA fueron bacilos Gram negativos, confirmando así el crecimiento de bacterias en ese medio de cultivo. Por otra parte, las tinciones de Gram de las muestras de agua de lluvia A del 25 de septiembre y la muestra de agua de nube + lluvia del 26 de septiembre, mostraron el crecimiento levaduras y hongos filamentosos en los medios R₂A y TSA.

Los resultados de las tinciones de Gram son concordantes con la literatura, ya que se ha reportado que la mayoría de las bacterias que pueden actuar como núcleos de glaciación son Gram negativas (Prasanth et al., 2015; Šantl-Temkiv et al. 2015; Kassmannhuber, 2017).

3.6. Correlación entre temperatura de congelación y partículas biológicas

Se calcularon las correlaciones de Spearman para las cuentas de UFC de las muestras con respecto a la T_{50} y T_0 de cada una, para evaluar si hay una correlación entre el número de microorganismos presentes y la eficiencia de nucleación de hielo. Se realizaron las correlaciones utilizando la concentración total considerando los tres medios de cultivo (TSA, R2A y EMA), y por otra parte considerando la cuenta de cada medio por separado, para todas las muestras. En todos los casos, se obtuvieron coeficientes por debajo de 0.5, lo cual indica que no existe correlación entre las variables.

A pesar de que estadísticamente no haya correlación entre la eficiencia de nucleación de las muestras y los cultivos de microorganismos se realizó la prueba *heating test* para observar el efecto de las partículas biológicas en la nucleación de hielo. El *heating test* es un tratamiento térmico que busca destruir los sitios activos proteicos, al romper las proteínas INA unidas a la membrana bacteriana (Morris et al., 2014; Hill, 2014; Yadav, 2019). Se eligieron las 6 muestras más eficientes de acuerdo a la técnica DFA para la realización del *heating test*. Previo a tratar todas las muestras se eligió la más eficiente (agua de lluvia B del 12 de septiembre) para elegir el tipo de tratamiento térmico más adecuado. La primera prueba (*heating test*) consistió en calentar la muestra a 90°C durante 10 minutos a presión atmosférica ambiente. Para ello se utilizó una parrilla de calentamiento y un termómetro para verificar la temperatura. Para la segunda prueba (*extreme heating test*) se utilizó una autoclave, donde se calentó la muestra a 120°C durante 15 minutos a una presión interna de 103 kPa por encima de la presión atmosférica. En ambos casos, posterior a ser calentada, se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente y se analizó por triplicado en la técnica DFA. Se obtuvieron las curvas de FF para ambas pruebas (**Figura 37**), donde para ambos casos hubo un corrimiento hacia temperaturas más negativas, aunque no se observó una gran diferencia entre ambas curvas. Por lo tanto, se decidió continuar con el calentamiento durante 10 minutos a 90°C y a presión atmosférica ambiente para las demás muestras, ya que éste es un método más accesible.

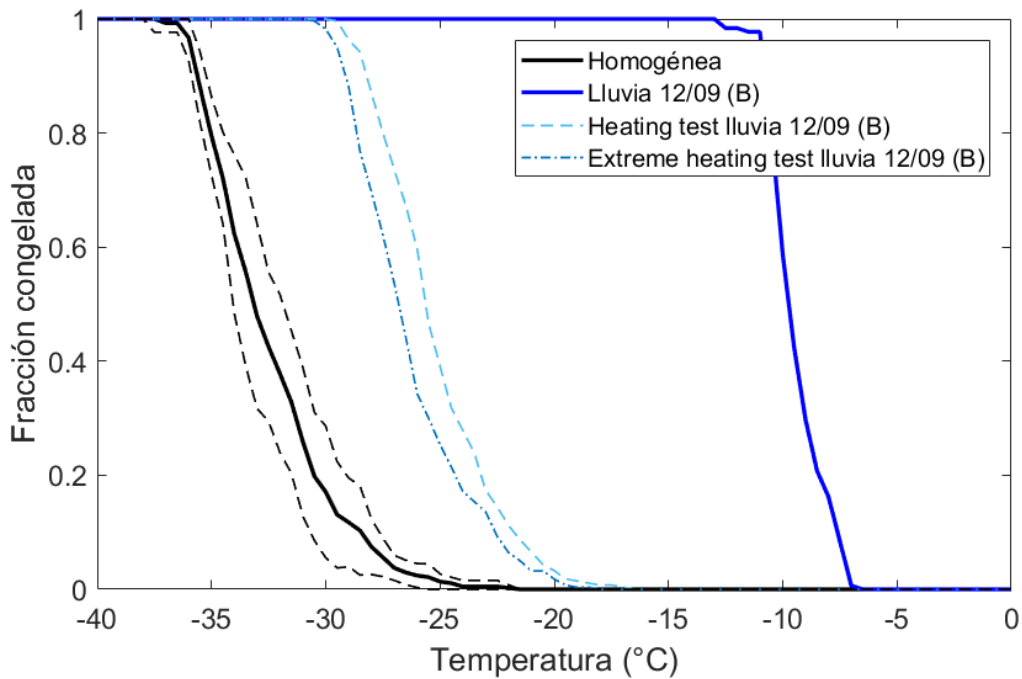


Figura 37. Comparación de las curvas de fracción congelada obtenidas luego de aplicar el heating test y el extreme heating test para la muestra de lluvia del 12 de septiembre de 2019 recolectada con el colector manual simple en Alzomoni.

La **Figura 38** muestra los promedios de los resultados obtenidos del heating test para las muestras analizadas. Como se puede ver, todas las muestras presentan una reducción en la eficiencia de nucleación de hielo, reduciendo su T_{50} en un rango de 8 a 17 °C (**Tabla 9**). La muestra más eficiente, que presentó el mayor conteo de UFC en los medios de cultivo, fue también aquella en la que se observó el mayor el efecto después de aplicar el heating test.

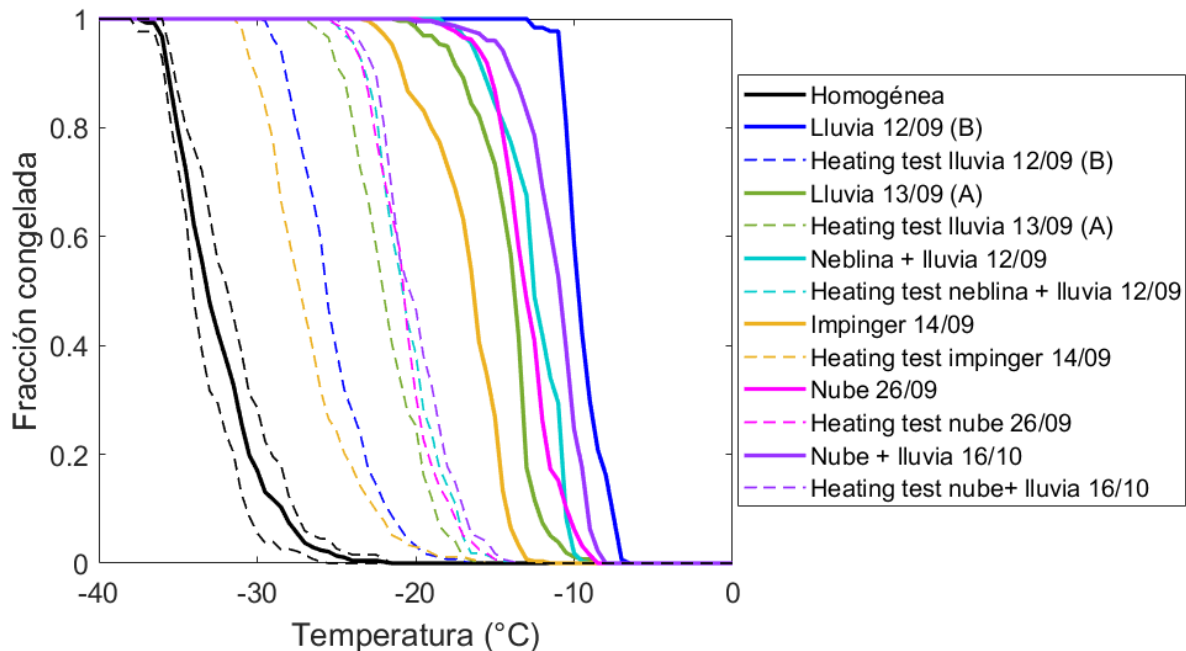


Figura 38. Curvas de fracción congelada de las muestras más eficientes recolectadas en Altzomoni antes y después del tratamiento térmico (heating test).

Tabla 9. Cambio en T_{50} después de la aplicación del heating test para muestras de agua de nube, lluvia e impinger.

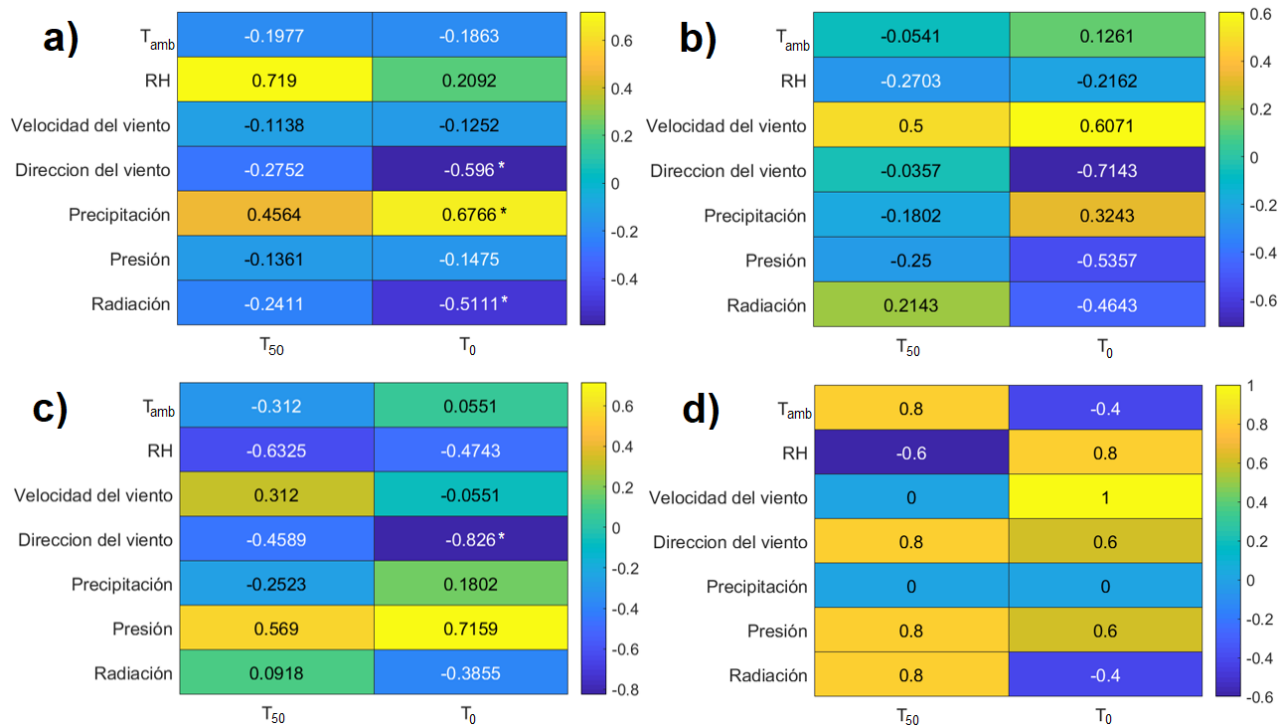
Muestra	Lluvia B 12/09/19		Lluvia A 13/09/19	Nube+lluvia 12/09/19	Impinger 14/09/19	Nube 26/09/19	Nube+lluvia 16/10/19
T_{50} (°C) Inicial	-9.7		-13.9	-12.5	-16.4	-13	-10.9
T_{50} (°C) Heating test	-25.6	-26.8	-22.1	-20.8	-27.4	-20.7	-20.5
ΔT (°C)	15.9	17.1	8.2	8.3	11	7.7	9.6

Gracias a esta prueba fue posible confirmar la importancia de las partículas de origen biológico en la nucleación de hielo. Después del tratamiento térmico las muestras aun presentaron un comportamiento heterogéneo en las curvas de FF probablemente debido a los compuestos inorgánicos presentes en las mismas. Es importante considerar que el porcentaje de microorganismos detectable con este método de cultivo es típicamente del 1% o menor, según lo reportado en la literatura (Lighthart, 2000; Burrows et al., 2009). Por lo tanto, el uso de este método para la cuantificación de los microorganismos presentes en las muestras no es concluyente por sí solo. Además, el porcentaje de bacterias que pueden actuar como núcleos de

glaciación es muy pequeño. El transporte de los biopartículas depende de diferentes factores atmosféricos, pero de manera general no viajan grandes distancias desde su punto de emisión (Fröhlic-Nowoisky et al., 2016). Estudios recientes de modelaje atmosférico concluyen que a nivel global el impacto del bioaerosol se encuentra dentro de los de menor importancia en los factores que desencadenan procesos de precipitación (Hoose et al., 2010). El efecto de las partículas biológicas está limitado a escalas regionales o locales, en lugares y momentos donde sean los suficientemente abundantes para influir en los patrones de precipitación (Andreae & Rosenfeld, 2008). Por estas razones, se concluye que los microorganismos que le confieren tal eficiencia de nucleación a las muestras recolectadas son generados localmente en Altzomoni, muy probablemente por la vegetación existente en el lugar.

3.7. Correlación entre temperatura de congelación y variables meteorológicas

Finalmente, se realizó la correlación de la temperatura de congelación con las variables meteorológicas medidas durante las campañas de muestreo. Para ver si alguna de las variables está relacionada con la eficiencia de los INPs de las muestras. Para ello se utilizaron los valores registrados durante el tiempo en el que fue tomada cada muestra. Se decidió obtener los coeficientes de correlación utilizando los datos de temperatura de congelación y variables meteorológicas de todas las muestras y de cada clasificación por separado para observar si existe mayor correlación con algún tipo de muestra. En la **Figura 39** se muestran los resultados obtenidos para cada caso.



*Figura 39. Coeficientes de correlación entre las variables meteorológicas medidas y la temperatura de congelación (T_{50} y T_0) considerando: a) todas las muestras recolectadas, b) muestras de agua de nube y agua de nube + llovizna, c) agua de lluvia recolectada por ambos métodos de muestreo y d) muestras de aerosol atmosférico recolectadas con un impinger
* Valores estadísticamente significativos ($p < 0.05$).*

Estadísticamente hablando, muy pocas de las correlaciones son significativas y de manera general las correlaciones más altas se obtienen con T_0 , excepto en el caso de las muestras de impinger. De acuerdo a los coeficientes obtenidos los factores que están relacionados con la eficiencia de nucleación de las muestras son la dirección del viento, precipitación y radiación. Es de esperar que la correlación entre la temperatura de congelación y la precipitación acumulada sea positiva, ya que las muestras de lluvia y las de nube enriquecidas con lluvia contienen de hecho a los INPs que fueron activados dentro de la nube y probablemente propiciaron la precipitación. Por otro lado, la correlación con respecto a la radiación solar es negativa, donde esta variable es de gran importancia en la abundancia de las biopartículas. De acuerdo a estudios, existe una variación en la concentración de microorganismos viables en la atmósfera relacionada con los ciclos diurnos. Se ha encontrado que existe un aumento desde la madrugada a medida que amanece, y

posteriormente un deceso en la concentración debido a las condiciones extremas de radiación al medio día (Lighthart & Sheaffer, 1994; Jones & Harrison, 2004).

Por último, la dirección del viento da un indicio de la dirección desde la cual las partículas de aerosol han sido transportadas. Los coeficientes de correlación de Spearman evalúan la asociación entre las variables analizadas, estos no indican una correlación lineal como el coeficiente de Pearson. Por ello en conjunto con la dirección del viento medida en la estación de monitoreo se analizaron las retro-trayectorias para cada muestra. Se observó que las más eficientes provienen del este y sureste, lo que indica que tienen origen en el estado de Puebla y atraviesan Tlaxcala. Como ya se mencionó, Puebla es el estado que produce más partículas de aerosol $PM_{2.5}$ (Baumgardner et al., 2009). Con lo cual es posible inferir que las partículas de aerosol que tienen origen en Puebla, causan efectos sobre la calidad del aire en el VdM y se encuentran dentro de las más eficientes como núcleos de glaciación, pudiendo regular los procesos de precipitación.

4. Conclusiones

- Por primera vez en México, fue posible coleccionar de manera satisfactoria muestras de agua de lluvia, de agua de nube, y de aerosol atmosférico durante la temporada de lluvias del 2019 en la estación de monitoreo atmosférico de Alzomoni. Datos que servirán para una base de datos para el estudio de la formación de nubes mixtas en México.
- Gracias a la obtención de las curvas de fracción congelada por medio de la técnica DFA fue posible evaluar las habilidades de cada muestra en la nucleación de hielo por inmersión. Donde se obtuvo que las muestras más eficientes pertenecen a la clasificación de agua de nube, con un valor promedio de T_{50} de -12.5°C . Por lo tanto, poseen partículas que tienen el potencial de actuar como INPs posteriormente.
- La colección de muestras de partículas de aerosol atmosférico antes y después de la lluvia, por medio de un impinger, permitió comprobar el efecto de la remoción de aerosol atmosférico por depósito húmedo. Se obtuvieron resultados concordantes, pues las muestras antes del evento de precipitación exhiben un mejor comportamiento como catalizadores de cristales de hielo y una mayor concentración de especies químicas y microorganismos. De tal manera que la atmosfera se “limpia” luego de un evento de precipitación.
- Las especies mayoritarias presentes en todas las muestras recolectadas son S, Ca, Na, K, Si, Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Las fuentes de origen relacionadas con estas especies son mayoritariamente la erosión de suelos y emisiones volcánicas, mostrando un efecto local de Alzomoni por la resuspensión de polvos y la cercanía con el volcán Popocatepetl. Así como el transporte de emisiones relacionadas con actividades antropogénicas por la emisión de NO_x y SO_x .
- Se obtuvieron los coeficientes de correlación de Spearman entre las especies químicas analizadas y la temperatura de congelación. Mn, Zn y Cu tienen una correlación positiva con los valores de T_{50} y T_0 de las muestras. Na, Mg, K, Ca, B, Ba, Cr, P, Pb, Si, S, F^- , Cl^- , PO_4^{3-} y SO_4^{2-} presentan las mejores

correlaciones negativas con T_0 . Tales datos proporcionan información cualitativa acerca de la influencia de la composición química en la eficiencia de los INPs. Teniendo un efecto negativo en la nucleación de hielo la presencia de polvos y emisiones volcánicas provenientes de Alzomoni. Y un efecto positivo por emisiones industriales desde sitios externos.

- De acuerdo a los datos recabados de dirección de viento en la estación de monitoreo y las retro-trayectorias calculadas por medio del modelo HYSPLIT, las masas de aire que llegan a Alzomoni provienen usualmente de Puebla. Por lo tanto, las partículas de aerosol que son transportadas hacia el VdM tienen origen mayoritariamente en Puebla. También se encontró que estas partículas están dentro de las más eficientes como núcleos de glaciación, por lo que pueden regular los patrones de precipitación del VdM.
- A partir de los cultivos de bacterias y hongos de las muestras recolectadas en Alzomoni se comprobó la existencia de microorganismos viables en las muestras colectadas. De igual manera, las tinciones de Gram realizadas indican que la mayor parte de ellos son bacilos Gram negativos. Esto concuerda con los estudios donde se ha reportado que las bacterias que actúan como núcleos de glaciación son Gram negativas.
- No existe una correlación estadística entre el número de UFC de las muestras con la T_{50} y T_0 . Sin embargo, luego del tratamiento térmico (heating test) se redujo la eficiencia de nucleación de todas las muestras, debido a la destrucción de los sitios activos de los microorganismos. Comprobando así que las biopartículas juegan un rol muy importante en la nucleación de hielo, siendo los INPs más eficientes.
- Dado que el sitio de muestreo es un lugar con amplia vegetación y al hecho de que el bioaerosol posee un efecto local, se concluye que los microorganismos que confieren tal eficiencia de nucleación de hielo a las muestras son producidos localmente en Alzomoni. Pudiendo, en ciertas condiciones, ser transportados hacia el VdM. Para un estudio más detallado se sugiere realizar mediciones en paralelo en Alzomoni y Ciudad de México para comprobar la llegada y viabilidad de los microorganismos.

5. Recomendaciones y trabajo a futuro

- Se recomienda ampliar el estudio, incluyendo la recolección de muestras de agua de nube y aerosol atmosférico en otras épocas del año. Lo anterior, con el fin de comparar las habilidades de nucleación de hielo y composición química en ausencia de eventos de precipitación y así compararlos directamente.
- Además, se podrían incluir otras técnicas para la caracterización química de las muestras ya que en el presente estudio no se consideraron las especies orgánicas, las cuales también pueden influir en la eficiencia de nucleación de hielo.
- Dada la importancia del bioaerosol en la regulación de los patrones de precipitación locales, se sugiere comparar la concentración de microorganismos en Alzomoni y Ciudad de México en paralelo. Así mismo, se sugiere aislarlos y preparar disoluciones que contengan exclusivamente ese microorganismo y evaluar la capacidad de catalizar la formación de cristales de hielo por la técnica DFA por separado. Con el fin de identificar a aquellos que son los más eficientes.
- En cuanto a la metodología empleada en la técnica DFA se podría mejorar la de detección del momento exacto en el congela cada pozo al utilizar una cámara más sensible y al iluminar cada pozo por separado.
- Es necesario también realizar una calibración del impinger para asegurar su correcto funcionamiento y adaptar el protocolo de muestreo para diferentes entornos (e.g., urbano, rural, marino, etc.).
- Por último, es necesario modificar el protocolo de limpieza de los recipientes de poliestireno empleados en el colector de depósito húmedo. De esta manera se puede garantizar que sea comparable con otros métodos de recolección, como el colector manual simple. Así permita realizar sin interferencias el análisis químico y biológico con un solo método de recolección de agua de lluvia.

6. Referencias

- Adachi, K., & Buseck, P. (2010). Hosted and Free-Floating Metal-Bearing Atmospheric Nanoparticles in Mexico City. *Environmental Science and Technology*, 44, 2299-2304.
- Alfarra, M. (2004). *Insights Into Atmospheric Organic Aerosols Using An Aerosol Mass Spectrometer* (PhD Thesis). University of Manchester, UK.
- Aliotta, F., Giaquinta, P. V., Ponterio, R. C., Prestipino, S., Saija, F., Salvato, G., & Vasi, C. (2014). Supercooled water escaping from metastability. *Scientific Reports*, 4, 1 - 5.
- Anderson, L. D., Faul, K. L., & Paytan, A. (2010). Phosphorus associations in aerosols: What can they tell us about P bioavailability? *Marine Chemistry*, 120, 44-56.
- Andreae, M., & Rosenfeld, D. (2008). Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89(1), 13-41.
- Ansmann, A., Tesche, M., Althausen, D., Müller, D., Seifert, P., Freudenthaler, V., . . . Dubovik, O. (2008). Influence of Saharan dust on cloud glaciation in southern Morocco during the Saharan Mineral Dust Experiment. *Journal of Geophysical Research*, 113.
- Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K. J., Carslaw, K. S., . . . Malkin, T. L. (2013). The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. *Nature*, 498, 355 - 358.
- Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Ochoa, C., Rappenglueck, B., Russell, L. M., & Arnott, P. (2009). Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5711 - 5727.
- Bigg, E. K., Soubeyrand, S., & Morris, C. E. (2015). Persistent after-effects of heavy rain on concentrations of ice nuclei and rainfall suggest a biological cause. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 2313-2326.
- Boss, C. B., & Fredeen, K. J. (2004). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (3ra ed.). USA: PerkinElmer.
- Boucher, O., D. Randall, P. Artaxo, C. Bretherton, G. Feingold, P. Forster, . . . X.Y. Zhang, 2013: *Clouds and Aerosols*. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge: Cambridge University Press.

- Boumans, P. W. (1979). Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy: *Analytical Chemistry*, 299, 337-361.
- Braham, R. R. (1959). How Does a Raindrop Grow? *Science*, 129(3342), 123-129.
- Burrows, S. M., Elbert, W., Lawrence, M. G., & Pöschl, U. (2009). Bacteria in the global atmosphere – Part 1: Review and synthesis of literature data for different ecosystems. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 9263-9280.
- Buseck, P. R., & Schwartz, S. E. (2014). 5.4 - Tropospheric Aerosols. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, 5, 95 - 137.
- Cascajo, M. (2017). *Morphology and dynamics of ice crystals and the effect of proteins* (Bachelors thesis). University of the Basque Country, Basque Country.
- Che, H. C., Zhang, X. Y., Wang, Y. Q., Zhang, L., Shen, X. J., Zhang, Y. M., . . . Wang, T. T. (2016). Characterization and parameterization of aerosol cloud condensation nuclei activation under different pollution conditions. *Scientific Reports*, 6.
- CCSP 2009: *Atmospheric Aerosol Properties and Climate Impacts, A Report by the U.S. Climate Change Science Program and the Subcommittee on Global Change Research*. [Mian Chin, Ralph A. Kahn, and Stephen E. Schwartz (eds.)]. National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., USA.
- CONANP-GIZ (2017) *Valoración de los Servicios Ecosistémicos del Parque Nacional Iztaccíhuat–Popocatepetl. Ciudad de México. Proyecto de Valoración de Servicios Ecosistémicos de Áreas Naturales Protegidas Federales de México: una herramienta innovadora para el financiamiento de biodiversidad y cambio climático (EcoValor MX)*. México, Ciudad de México.
- Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hoose, C., Jensen, E. J., Diao, M., Zondlo, M. A., . . . Murphy, D. M. (2013). Clarifying the Dominant Sources and Mechanisms of Cirrus Cloud Formation. *Science*, 340, 1320 - 1324.
- DeFelice, t. P., & Saxena, V. (1990). Mechanisms for the Operation of Three Cloudwater Collectors: Comparison of Mountain Top Results. *Atmospheric Research*, 25, 277 - 292.
- Fassel, V. A., & Kniseley, R. N. (1974). Inductively Coupled Plasmas. *Analytical Chemistry*, 46(13), 1155 A- 1163 A.
- Fogg, T. R., & Rahn, K. (1984). Boron as a tracer of aerosol from combustion of coal. *Geophysical Research Letters*, 1(9), 854-857.
- Fröhlich-Nowoisky, J., Kampf, C. J., Weber, B., Alex, H. J., Pöhlker, C., O., A. M., . . . Pöschl, U. (2016). Bioaerosols in the Earth system: Climate, health, and ecosystem interactions. *Atmospheric Research*, 182, 346-376.

- Grutter, M., Basaldud, R., Rivera, C., Haring, R., Junkerman, W., Caetano, E., & Delgado-Granados, H. (2008). SO₂ emissions from Popocatépetl volcano: emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 6655-6663.
- Gunn, R., & Phillips, B. B. (1957). An experimental investigation of the effect of air pollution on the initiation of rain. *Journal of Meteorology*, 14, 272 - 280.
- Haddad, P. R. (2001). Ion Chromatography Retrospective. *Analytical Chemistry*, 266 - 273.
- Hill, S. J. (2006). *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications* (2da ed.). Blackwell Publishing.
- Hill, T. C., Moffertt, B. F., DeMott, P. J., Georgakopoulos, D. G., Stump, W. L., & Franc, G. D. (2014). Measurement of Ice Nucleation-Active Bacteria on Plants and in Precipitation by Quantitative PCR. *Applied and Environmental Microbiology*, 80, 1256-1267.
- Hoose, C., Kristjánsson, J. E., & Burrows, S. M. (2010). How important is biological ice nucleation in clouds on global scale? *Environmental Research Letters*, 5, 024009.
- Hou, X., & Jones, B. T. (2000). Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 9468-6485.
- Irish, V. E., Elizondo, P., Chen, J., Chou, C., Charette, J., Lizotte, M., . . . Bertram, A. (2017). Ice-nucleating particles in Canadian Arctic sea-surface microlayer and bulk seawater. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17, 10583-10595.
- Iyyanki, V. M., & Valli, M. (2017). *Environmental Management: Science and Engineering for Industry*. Oxford: Elsevier.
- Jones, A. M., & Harrison, R. M. (2004). The effects of meteorological factors on atmospheric bioaerosol concentrations - a review. *Science of the Total Environment*, 326, 151-180.
- Juárez, J. I. (2018). *Determinación de las habilidades de la microcapa superficial del océano para la formación de cristales de hielo: Golfo de México vs. Pacífico Norte* (Tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Kanji, Z., Ladino, L., Wex, H., Boose, Y., Cziczo, M. B.-K., & Krämer, M. (2017). Ice Formation and Evolution in Clouds and Precipitation: Measurement and Modeling Challenges. *Meteorological Monographs*, 58, 1.1- 1.33.
- Kärcher (2018). Aspiradora con filtro de agua DS 5.800, manual de uso.
- Kassmannhuber, J., Mascha, R., Schöner, Witte, A., & Werner, L. (2017). Functional display of ice nucleation protein InaZ on the surface of bacterial ghosts. *Bioengineered*, 8(5), 488-500.

- Key, B. D., Howell, R. D., & Criddle, C. S. (1997). Fluorinated Organics in the Biosphere. *Environmental Science & Technology*, 31(9), 2445-2454.
- Korolev, A., McFarquhar, G., Field, P. R., Franklin, C., Lawon, P., Wang, Z., . . . Wendisch, M. (2017). Mixed-Phase Clouds: Progress and Challenges. *Meteorological Monographs*, 58, 5.1 - 5.50.
- Lamb, D., & Verlinde, J. (2011). *Physics and Chemistry of Clouds*. Cambridge: Cambridge University Press.
- LAUDA (2019). ECO COOLING THERMOSTATS LAUDA ECO RE 1050 Manual.
- LAUDA (2019). Heat Transfer Liquids KRYO 51 Specs.
- Levin, Z., & Cotton, W. R. (2009). *Aerosol Pollution Impact on Precipitation: A Scientific Review*. Dordrecht: Springer.
- Lighthart, B. (2000). Mini-review of the concentration variations found in the al fresco atmospheric bacterial populations. *Aerobiologia*, 16, 7-16.
- Lighthart, B., & Shaffer, B. T. (1994). Bacterial flux from chaparral into the atmosphere in mid-summer at a high desert location. *Atmospheric Environment*, 28(7), 1267-1274.
- Liu, Z., Omar, A., Vaughan, M., Hair, J., Kittaka, C., Hu, Y., . . . Pierce, R. (2007). CALIPSO lidar observations of the optical properties of Saharan dust: A case study of long-range transport. *Journal of Geophysical Research*, 113.
- Lohmann, U., Lüönd, F., & Mahrt, F. (2016). *An Introduction to Clouds: From Microscale to Climate*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., . . . Tsukuda, S. (2008). Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles*, 22, GB4026.
- Meggers, W. F. (1947). Principals and Principles of Spectrochemical Analysis. *Spectrochemical Acta*, 3, 5-17.
- Miranda, J., Barrera, V. A., Espinosa, A. A., Galindo, O. S., & Meinguier, J. (2005). PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City. *X-Ray Spectrometry*, 34, 315-319.
- Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., . . . Zvala, M. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 8697-8760.
- Morris, C. E., Conen, F., Huffman, J., Phillips, V., Pöschl, U., & D.C., S. (2014). Bioprecipitation: Feedbacks linking Earth history, ecosystem dynamics and land use through biological ice nucleators in the atmosphere. *Global Change Biology*, 14, C123-C125.

- Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoe, J., & Quaas, J. (2015). Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. *Geophysical Research Letters*, *42*, 6502 - 6509.
- N-CON Systems (2010). Atmospheric Deposition Sampler ADS/NTN Model 00-120-2 Product Overview.
- Padilla G., Hb., Belmont D., R., Torres B., M. C., Garcia M., R., & Baez P., A. (1996). A field comparison of cloud water collectos in a mountainous region under low wind speed conditions in Eastern Mexico. *Atmósfera*, *9*, 189-199.
- Pereira, D. L. (2019). *Concentration and composition of ice nucleating particles in rain water samples from Quito, Mexico City and Altzomoni* (Bachelor thesis). Yachay Tech University of Experimental Technological Research, Ecuador.
- Prasanth, M., Nachimuthu, R., Gothandam, K. M., Kathikeyan, S., & Shanthini, T. (2015). Pseudomonas Syringae: An Overview and its future as a "Rain Making Bacteria". *International Research Journal of Biological Sciences*, *4*, 70 - 77.
- Prospero, J. M. (1999). Long-term measurement of the transport of African mineral dust. *Journal of Geophysics Research*, *104*, 15.917 - 15.927.
- Pruppacher, H. R., & Klett, J. D. (1997). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. USA: Kluwer Academic Publishers.
- Querol, X., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., . . . Cárdenas, B. (2008). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *8*, 111-128.
- Ramírez, M. C. (2019). *Influencia del polvo mineral y la quema de biomasa en la formación de nubes mixtas en la península de Yucatán* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Rogers, R. R., & Yau, M. K. (1989). *A Short Course in Cloud Physics*. USA: Butterworth Heinmann.
- RUOA (2019). Observatorio Atmosférico Altzomoni (ALTZ), Ficha Técnica.
- Russell, L. M. (2015). Sea-spray particles cause freezing in clouds. *Nature*, *525*, 194 - 195.
- Šantl-Temkiv, T., Amato, P., Gosewinkel, U., Thyrraug, R., Charton, A., Chicot, B., . . . Löndahl, J. (2017). High-Flow-Rate Impinger for the Study of Concentration, Viability, Metabolic Activity, and Ice-Nucleation Activity of Airborne Bacteria. *Environmental Science and Technology*, *51*(19), 11224 - 11234.
- Šantl-Temkiv, T., Sahyoun, M., Finster, K., Hartmann, S., Augustin-Bauditz, S., Stratmann, F., . . . Karlson, U. G. (2015). Characterization of airborne ice-nucleation-active bacteria and bacterial fragments. *Atmospheric Environment*, *109*, 105 - 117.

- Schemenauer, R. S. (1986). Acidic Deposition to Forest: The 1985 Chemistry of High Elevation Fog (CHEF) project. *Atmosphere-Ocean*, 24(4), 303 - 328.
- SEMARNAT-CONANP. (2013). *Programa de Manejo Parque Nacional Iztaccíhuatl Popocatepetl*. México.
- Shupe, M. D., Daniel, J. S., De Boer, G., Eloranta, E. W., Kollias, P., Long, C. N., . . . Verlinde, J. (2008). A Focus on Mixed-Phase Clouds: The Status of Ground-Based Observational Methods. *American Meteorological Society*, 89, 1549 - 1562.
- Skarżyńska, K., Polkowska, Ż., & Namieśnik, J. (2005). Sampling of Atmospheric Precipitation and Deposits for Analysis of Atmospheric Pollution. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, 2006, 1 - 19.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. CENGAGE Learning.
- Small, H., Stevens, T. S., & Bauman, W. C. (1975). Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection. *Analytical Chemistry*, 47(11), 1801 - 1809.
- Smichowski, P., & Gómez, D. (2015). Spectroscopic and Chromatographic Techniques and Methodologies for the Determination of Metals, Metalloids and Ions in Atmospheric Aerosols. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 70, 239 - 266.
- Storelvmo, T., & Tan, I. (2015). The Wegener-Bergeron-Findeisen process – Its discovery and vital importance for weather and climate. *Meteorologische Zeitschrift*, 24(4), 455 - 461.
- Sun, J., & Ariya, P. A. (2005). Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CCN): A review. *Atmospheric Environment*, 40, 795-820.
- The COMET Program, Meteorology Education and Training (MetEd) (1998). *Forecasting Aviation Icing: Icing Type and Severity [Course]*. University Corporation for Atmospheric Research.
- Thermoscientific (2017). iCAP 7000 ICP-OES Product Specifications.
- Thermoscientific (2013). Dionex ICS-1100 Ion Chromatography System Operator's Manual.
- Tobo, Y. (2016). An improved approach for measuring immersion freezing in large droplets over wide temperature range. *Scientific Reports*, 6.
- Tomasi, C., Fuzzi, S., & Kokhanovsky, A. (2017). *Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Trenberth, K., Fasullo, J., and Kiehl, J. (2009), Earth's global energy budget, *B. Am. Meteorol. Soc.*, 90, 311–323.
- Twomey, S. (1977). The influence of pollution on the shortwave albedo of clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 34, 1149 - 1152.
- Wallace, J. M., & Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric Science: An Introductory Survey*. Canada: Elsevier.
- World Meteorological Organization (2017). International Cloud Atlas: Manual on the Observation of Clouds and Other Meteors (WMO-No.407).
- Yadav, S., Venezia, R. E., Paerl, R. W., & Petters, M. D. (2019). Characterization of Ice-Nucleating Particles Over Northern India. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 124.
- Zhang, D., Wang, Z., P., K., Vogelmann, A. M., Yang, K., & Luo, T. (2018). Ice particle production in mid-level stratiform mixed-phase clouds observed with collocated A-Train measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 4317 - 4326.

Anexo 1. Descripción de las técnicas de caracterización química

Espectrofotometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES):

La técnica ICP-OES se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para detectar y cuantificar los iones (espectrofotómetro de emisión óptica). Desde el punto de vista de su aplicación en la espectroquímica, el plasma se define como un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético (e.g., Fassel & Kniseley, 1974). Las funciones que tiene el plasma en la espectrometría de emisión son: atomizar la muestra para obtener el analito en átomos libres que permitan realizar su análisis cuantitativo, permitir una ionización parcial de los átomos del analito y la excitación de los iones y átomos hacia estados de mayor energía (Fassel & Kniseley, 1974; Hill, 2006). El ICP funciona usando un plasma de argón inducido por radiofrecuencia (RF), en el que se inyecta una muestra líquida atomizada. La muestra atomizada se dirige al canal central del plasma, donde en el núcleo del ICP se mantiene una temperatura de 10000 K, por lo que la muestra aerosolizada se vaporiza rápidamente. Los elementos analitos se liberan como átomos libres en estado gaseoso. La excitación por colisión dentro del plasma imparte energía adicional a los átomos, promoviéndolos a estados excitados. A menudo se dispone de suficiente energía para convertir los átomos en iones y, posteriormente, promover los iones en estados excitados. Tanto las especies atómicas como las iónicas excitadas pueden relajarse al estado fundamental mediante la emisión de un fotón (Hou & Jones, 2000). Estos fotones tienen energías características que están determinadas por los niveles de energía cuantizados de la estructura de átomos o iones, generándose así un espectro de emisión. Cada elemento tiene un espectro de emisión atómico de líneas características. Por lo tanto, la longitud de onda de los fotones se puede utilizar para identificar los elementos de los que se originaron. Además, el número total de fotones es directamente proporcional a la concentración del elemento de origen en la muestra (Hou & Jones, 2000; Meggers, 1947).

La **Figura A** es una representación general de las partes que conforman un equipo ICP-OES.

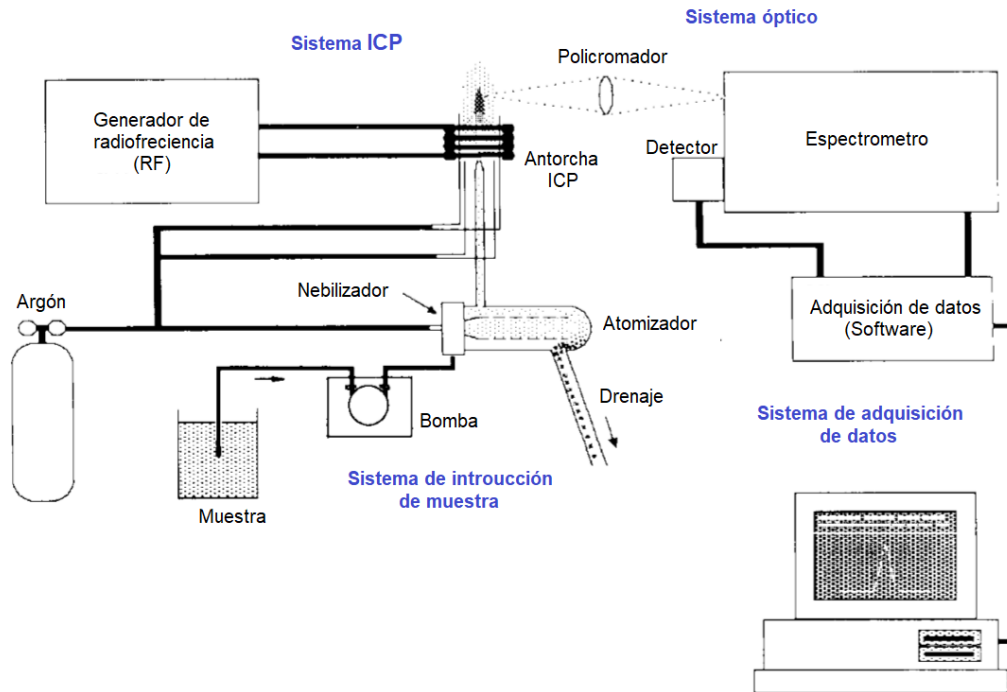


Figura A. Representación general de un equipo ICP-OES. (Modificado de Boss & Fredeen, 2004)

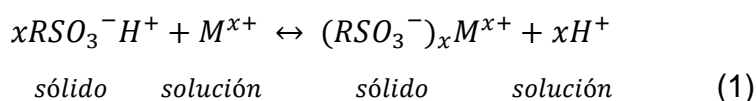
El sistema de introducción de muestra permite el transporte de la misma hacia el canal central del ICP como gas, vapor, aerosol de gotas finas o partículas sólidas. El equipo iCAP 7000 cuenta con una bomba peristáltica de 3 canales y 12 rodillos, con un sensor de drenaje. Luego de ser atomizada, la muestra pasa por la antorcha ICP donde los átomos o iones son llevados a niveles excitados, como se explicó anteriormente. Posteriormente pasan por el sistema óptico conformado por un espectrómetro echelle de alta resolución, con un policromador controlado termostáticamente a 0.1°C. El detector CID86 del dispositivo de inyección de carga (CID) permite la elección libre y continua de longitudes de onda en rangos UV y visible de 166 a 847 nm. El dispositivo CID está compuesto de obleas de silicio dopadas, que contienen una matriz bidimensional de elementos sensibles a la luz, llamados pixeles. Cuando la luz policromática pasa del plasma a través del espectrómetro óptico, se separa en longitudes de onda constituyentes y luego se enfoca en el detector. La luz alcanza la superficie del detector y los fotones liberan

electrones en el sustrato del detector que luego quedan atrapados en los sitios de píxeles; cada píxel es capaz de almacenar una cantidad de electrones. Finalmente, la señal se digitaliza en el sistema de adquisición de datos gracias a un software (Thermo Scientific iCAP 7000 Plus Series Manual, 2015).

Cromatografía de intercambio iónico (IC)

La cromatografía es una técnica en la que los componentes de una mezcla se separan basándose en diferencias de las velocidades a las cuales son acarreados por una *fase móvil* (gaseosa o líquida) a través de una *fase estacionaria fija*. La cromatografía de intercambio iónico cae dentro de la cromatografía líquida en columna, donde la fase estacionaria se mantiene dentro de un tubo delgado y la fase móvil (de naturaleza líquida) es forzada a través del tubo mediante presión o gravedad (Skoog et al., 2015).

En la cromatografía de intercambio iónico se usa una resina de intercambio iónico como fase estacionaria. Las resinas de intercambio iónico sintéticas son polímeros de alta masa molecular que contienen grandes números de un grupo funcional iónico por molécula. Las resinas de intercambio catiónico contienen grupos ácidos, mientras que las resinas de intercambio aniónico tienen grupos básicos (Skoog et al., 2015). Las resinas más comunes son las de tipo ácido fuerte que tienen grupos de ácido sulfónico ($-SO_3^- H^+$) y las de tipo base fuerte con grupos amino cuaternarios [$-N(CH_3)_3^+ OH^-$] unidos a la matriz polimérica (Haddad, 2001; Skoog et al., 2015). El principio básico por el cual las especies se separan al utilizar esta técnica es que los iones se adhieren a la resina de intercambio iónico de manera reversible. Para poder adsorber o desorber los iones a la resina se cambia el ambiente iónico al usar buffers de diferentes pH o diferente fuerza iónica, de esta manera las especies iónicas del buffer y de la muestra compiten por los sitios de unión (Skoog et al., 2015). Por ejemplo, para una resina de intercambio catiónico se establece el siguiente equilibrio:



Para realizar la cromatografía de intercambio iónico empleada se utilizaron detectores de conductividad, los cuales son altamente sensibles y universales para especies con carga. Para poder eluir (desorber) la mayor parte de iones del analito en un tiempo razonable son necesarias altas concentraciones de electrolito de elución. Como resultado, la conductividad de los componentes de la fase móvil tiende a atenuar la conductividad de los iones del analito, reduciendo la sensibilidad del detector (Small et al., 1975). Actualmente, con el desarrollo de nuevas tecnologías además de la resina de intercambio iónico inmediatamente después se emplea una columna supresora de eluyente. Cuando se utilizan ambas columnas la técnica cambia de nombre a cromatografía de iones (IC). La columna supresora está empacada con una segunda resina de intercambio iónico que convierte eficientemente los iones del disolvente que está eluyendo en una especie molecular de ionización limitada que no interfiere con la detección conductimétrica de los iones del analito (Haddad, 2001). En la **Figura B** se esquematiza el cromatógrafo utilizado en el presente trabajo. Y a continuación se describen las partes que conforman el equipo y sus funciones.

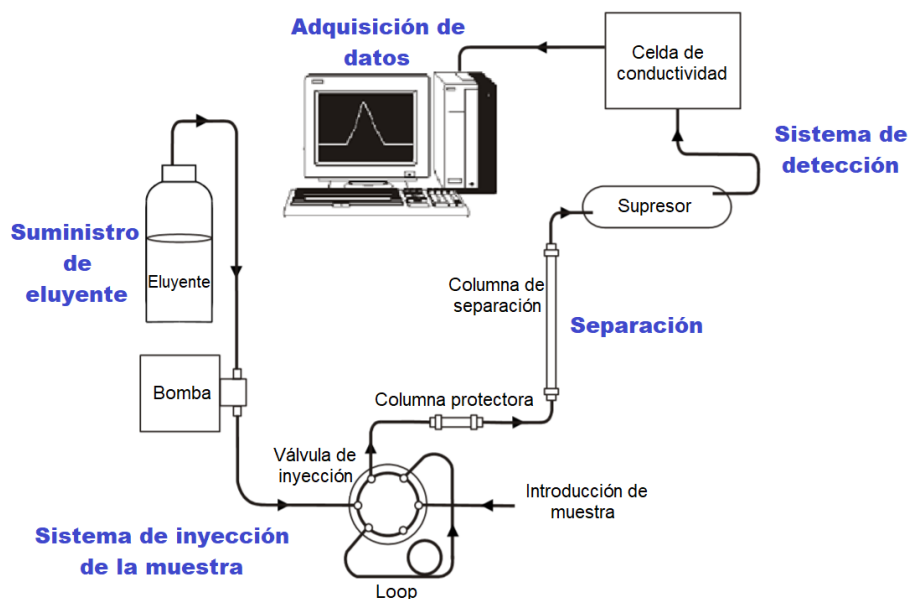


Figura B. Representación de la cromatografía iónica. (Modificado de ICS-1100 Ion Chromatography System Manual, 2003).

Suministro de eluyente:

El eluyente es el disolvente que se usa para transportar la muestra a través de la fase estacionaria. El cromatógrafo empleado es del tipo isocrático, es decir que la concentración y composición del eluyente permanece constante. Se utilizó una solución 8 mM de Na_2CO_3 /1 mM de NaHCO_3 a un flujo de 1 mL/min.

Sistema de inyección de la muestra:

La muestra es colocada en el loop y cuando se corre el análisis la muestra es inyectada en el flujo del eluyente. La bomba empuja la mezcla del eluyente más la muestra a través de las columnas de protección que elimina los posibles contaminantes antes de llegar a la columna de separación.

Separación:

Para la detección de las especies aniónicas se utilizó una columna Dionex IonPac AS14A. Con una temperatura de trabajo de 30°C.

Sistema de detección

Una vez que los iones abandonan la columna de separación fluyen a través del supresor que mejora selectivamente la detección de iones. El cromatógrafo cuenta con una celda de conductividad suprimida (a 10 μS SFS), que mide la conductividad eléctrica de cada ion (μS)

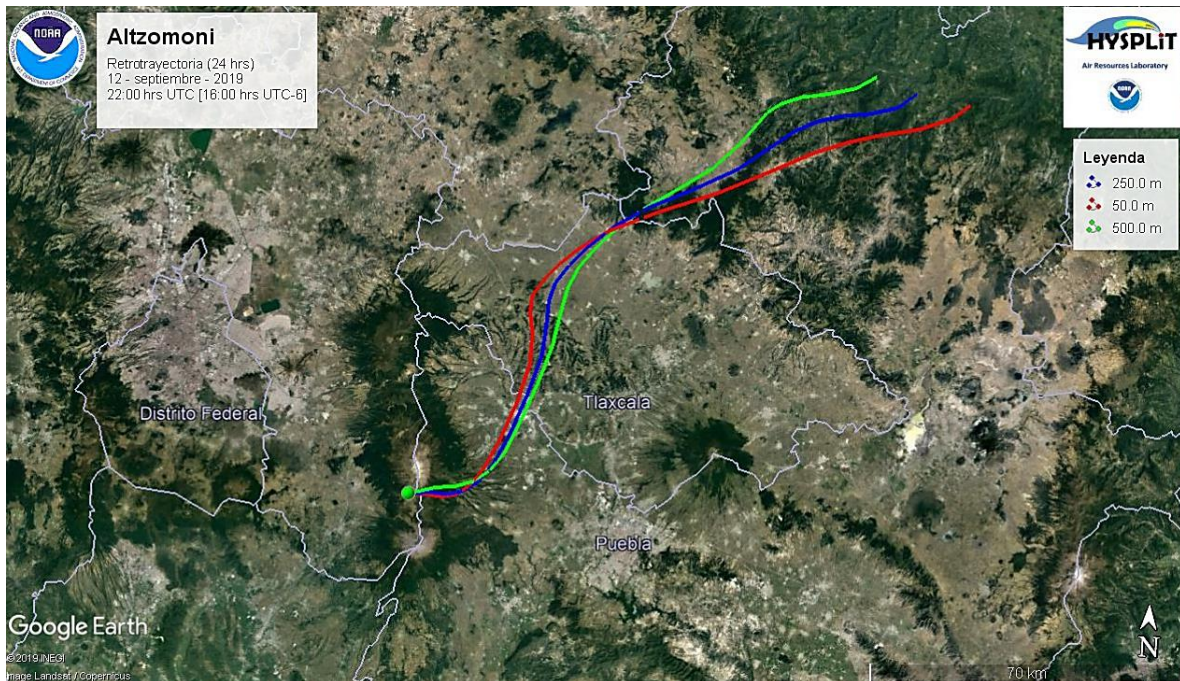
Adquisición de datos:

El sistema de recopilación de datos identifica los iones en función del tiempo de retención. Los resultados se muestran como un cromatograma y las concentraciones de los analitos iónicos se pueden obtener a partir de la integración del área de cada pico.

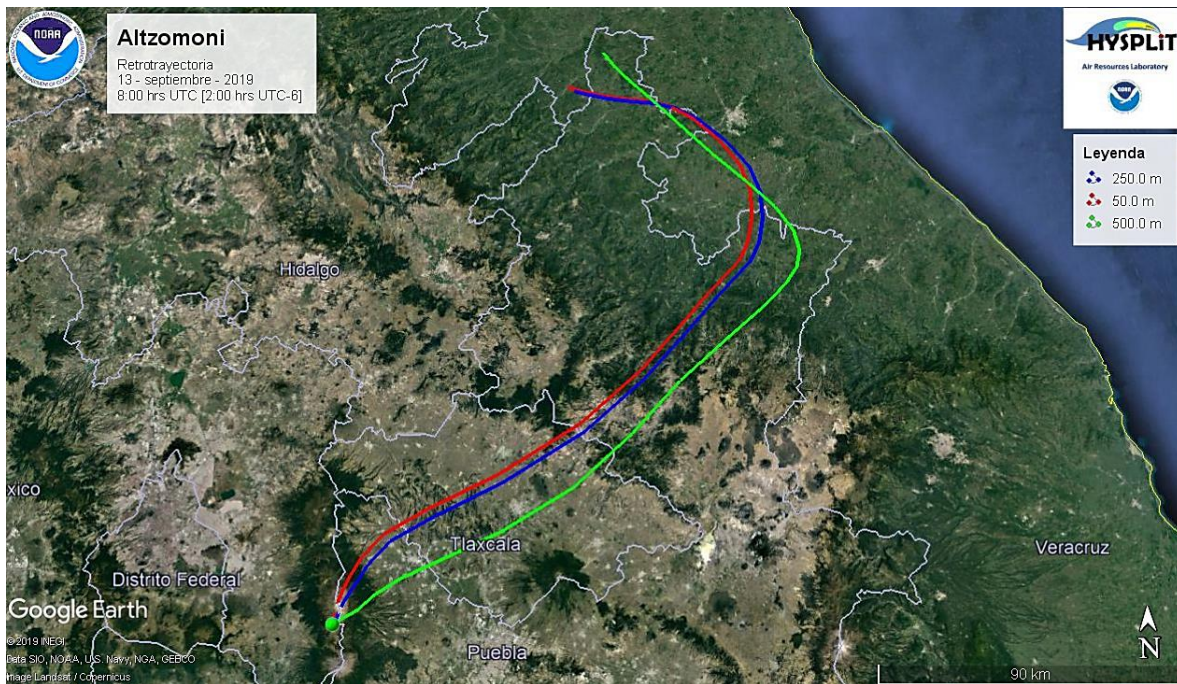
Anexo 2. Retrotrayectorias

Figura C. Retro-trayectorias calculadas para Altzomoni antes, durante y al final de la toma de cada muestra. La línea roja representa la retro-trayectoria para 50 m sobre el nivel del suelo, la azul 250m y la verde 500 m. Todas las retrotrayectorias fueron calculadas por 24 horas con al modelo HYSPLIT de la NOAA. **(a)** 12 de septiembre 20:00 hrs UTC. **(b)** 13 de septiembre 8:00 hrs UTC. **(c)** 13 de septiembre 17:00 hrs UTC. **(d)** 13 de septiembre 23:00 hrs UTC. **(e)** 14 de septiembre 1:00 hrs UTC. **(f)** 14 de septiembre 3:00 hrs UTC. **(g)** 14 de septiembre 12:00 hrs UTC. **(h)** 14 de septiembre 18:00 hrs UTC. **(i)** 14 de septiembre 20:00 hrs UTC. **(j)** 25 de septiembre 21 hrs UTC. **(k)** 26 de septiembre 0:00 hrs UTC. **(l)** 26 de septiembre 2:00 hrs UTC. **(m)** 26 de septiembre 16:00 hrs UTC. **(n)** 26 de septiembre 23:00 hrs UTC. **(o)** 27 de septiembre 2:00 hrs UTC. **(p)** 27 de septiembre 5:00 hrs UTC. **(q)** 27 de septiembre 13:00 hrs UTC. **(r)** 16 de octubre 6:00 hrs UTC. **(s)** 16 de octubre 11:00 hrs UTC. **(t)** 16 de octubre 14:00 hrs UTC.

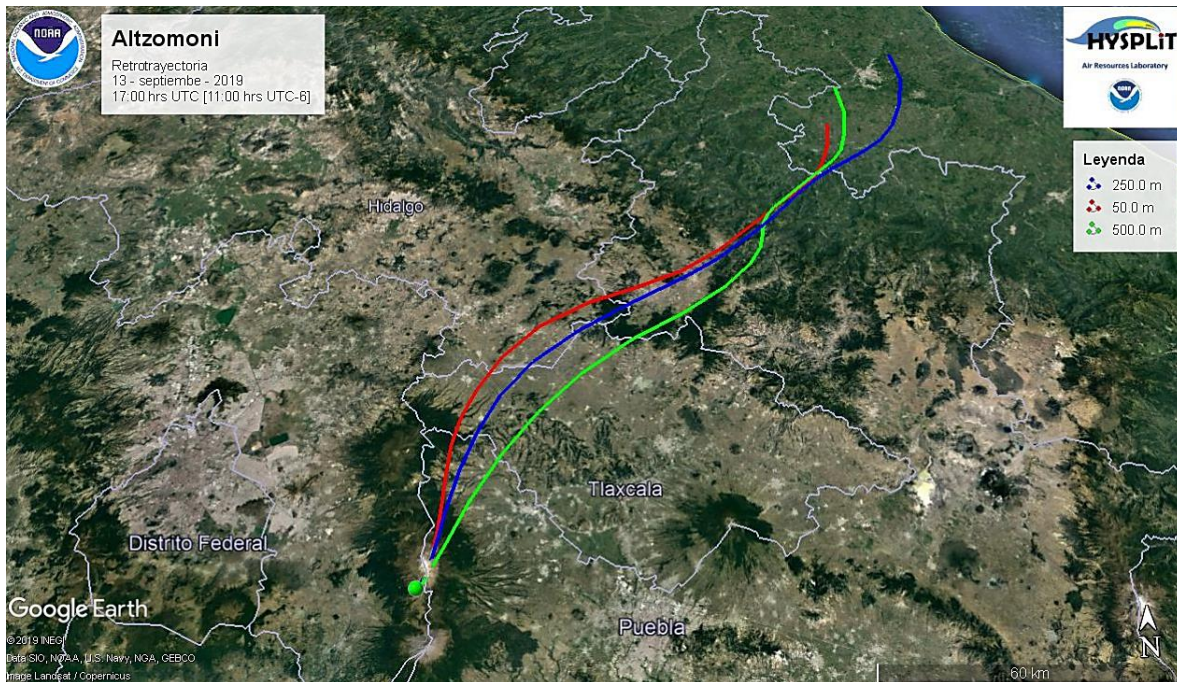
a)



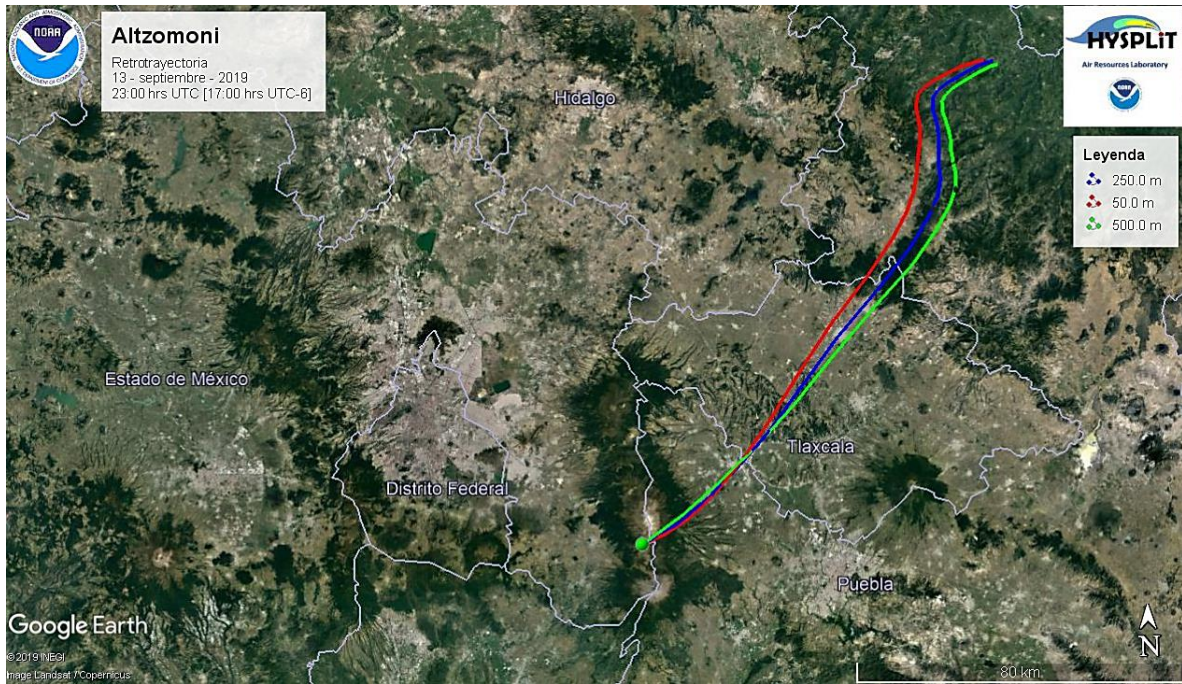
b)



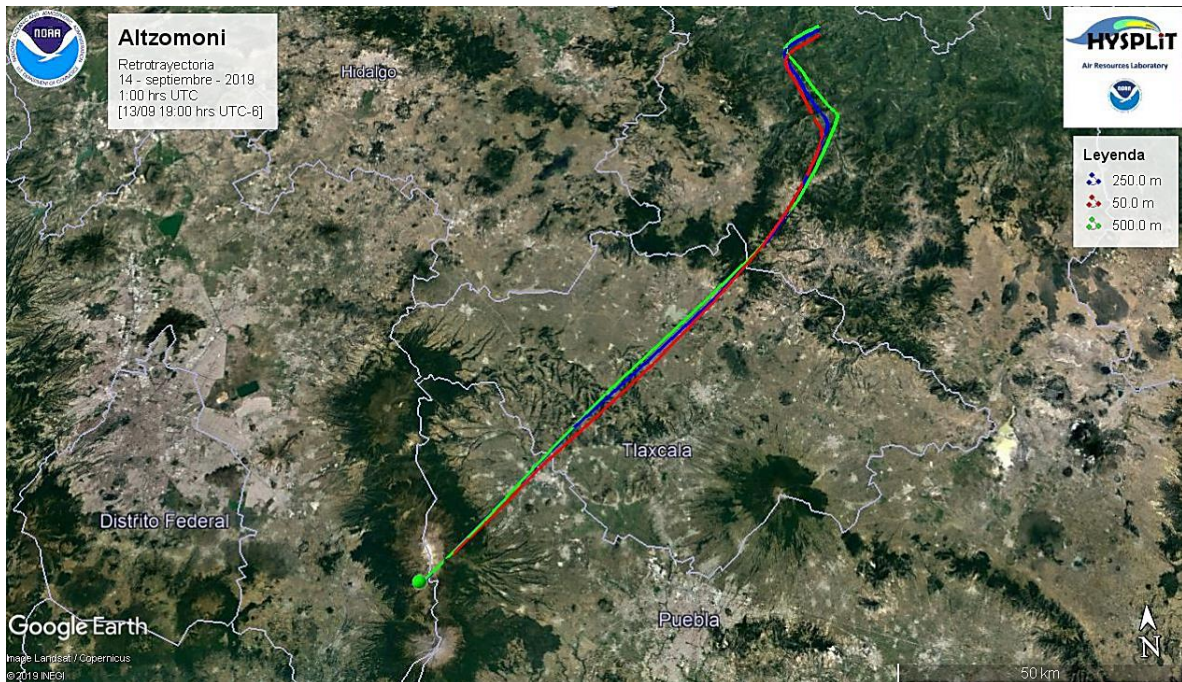
c)



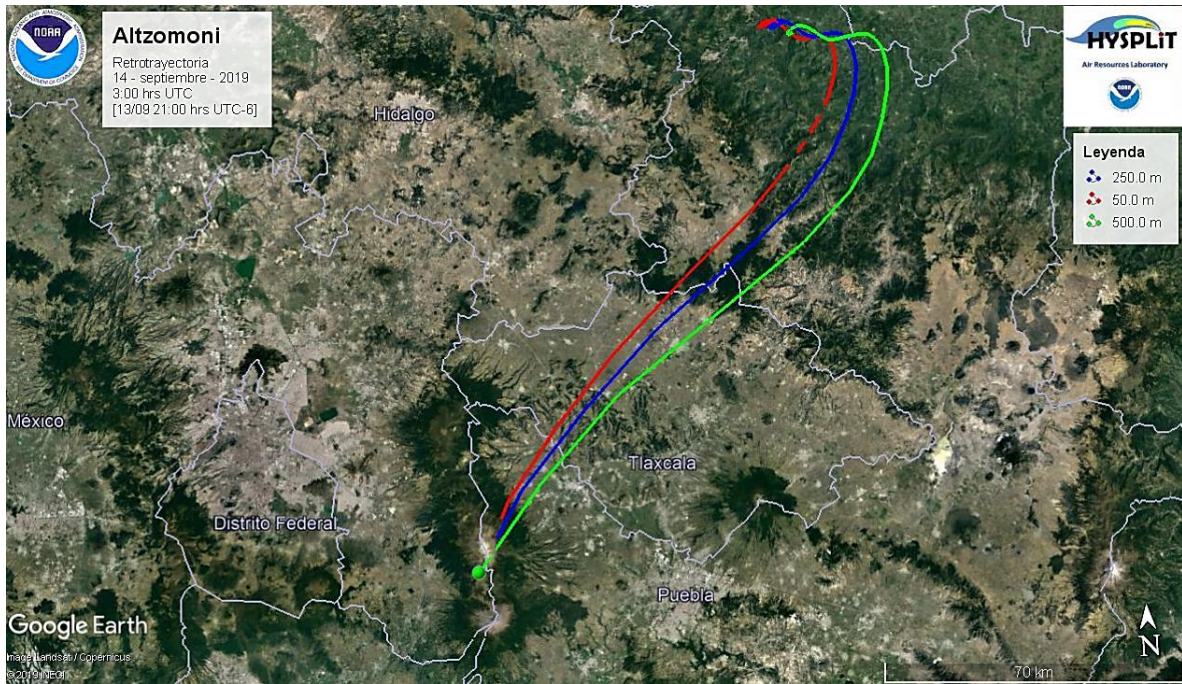
d)



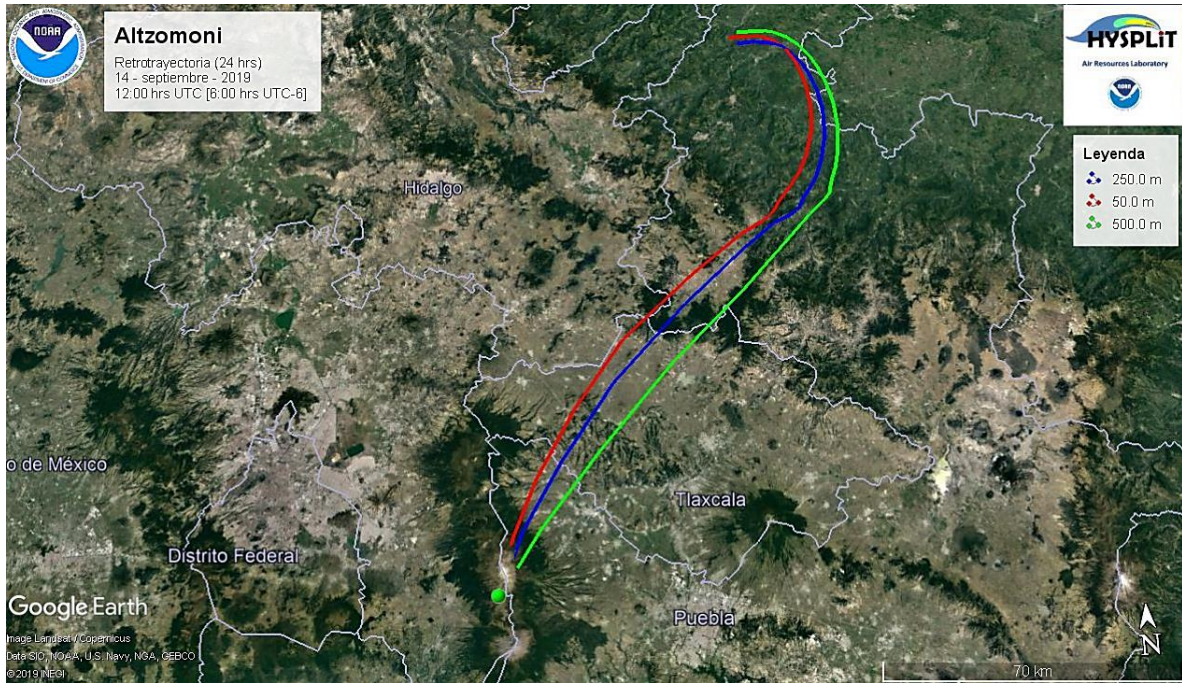
e)



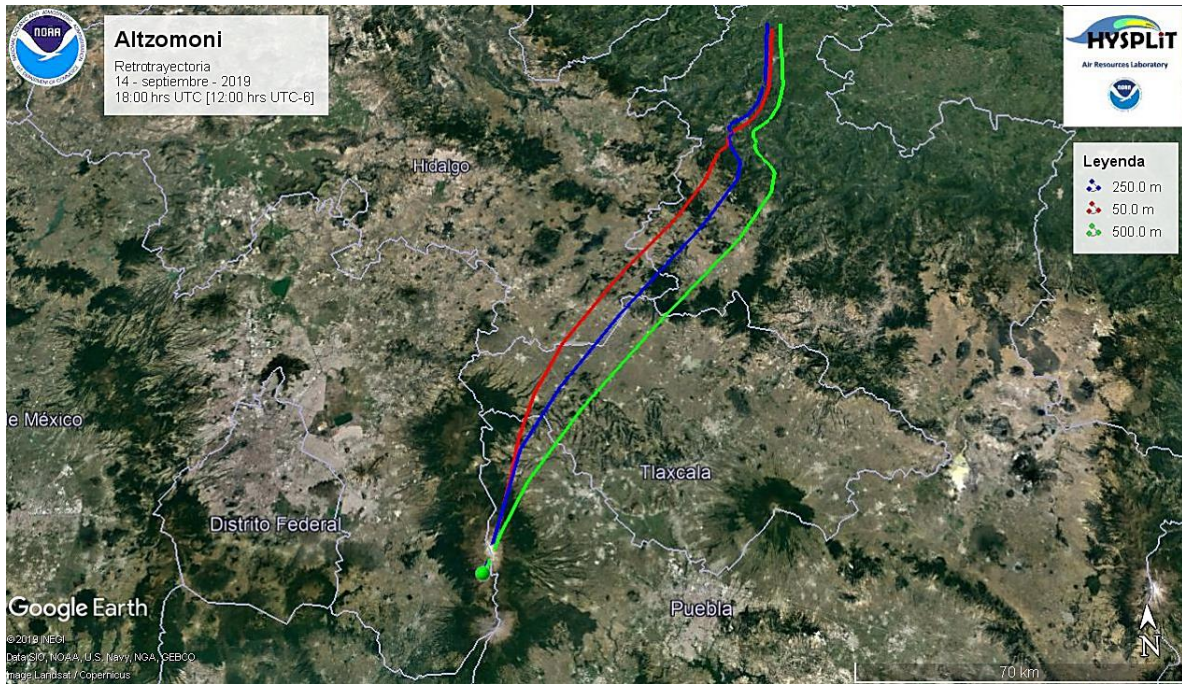
f)



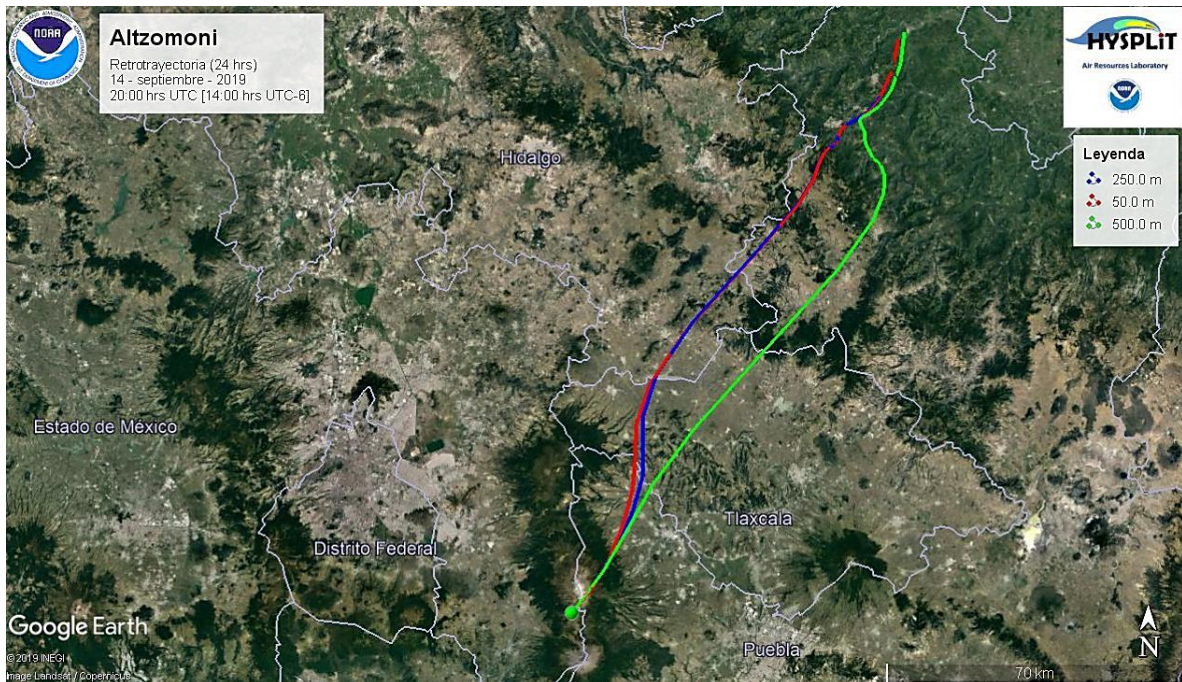
g)



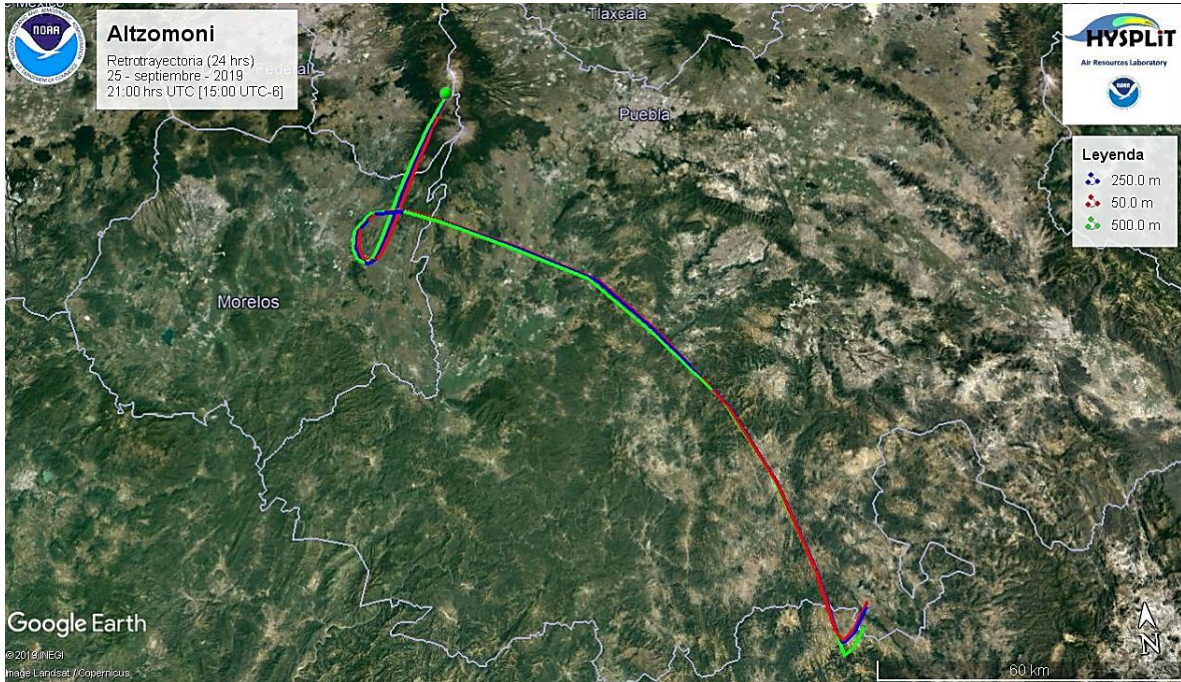
h)



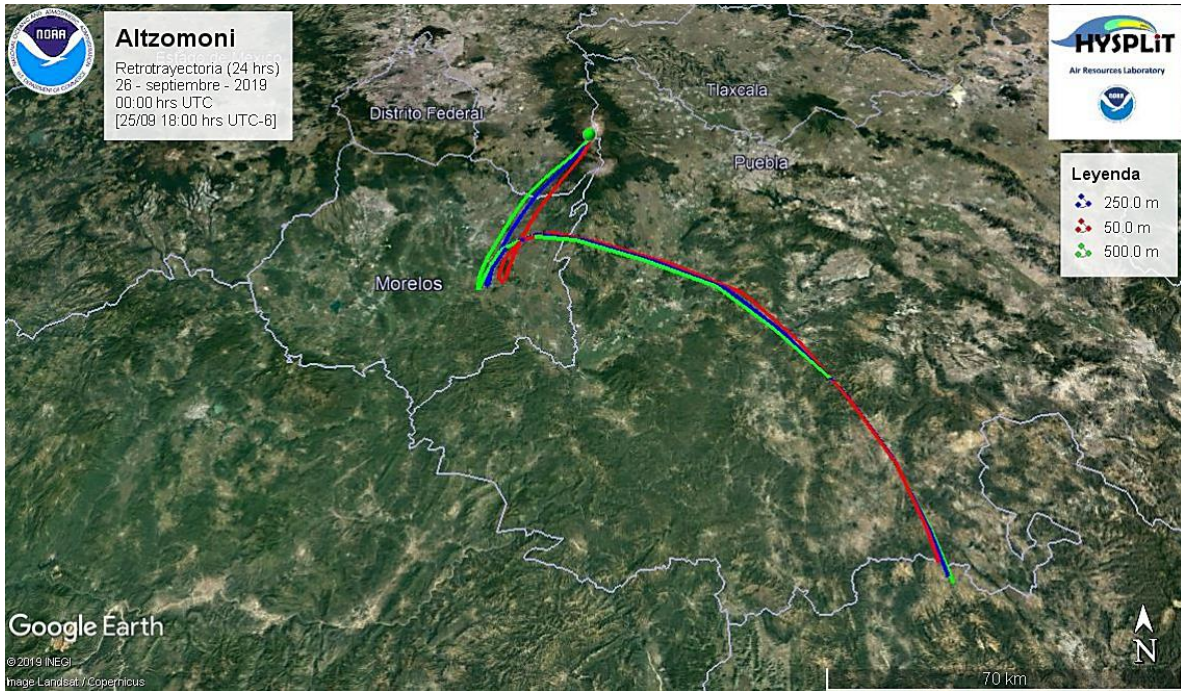
i)



j)



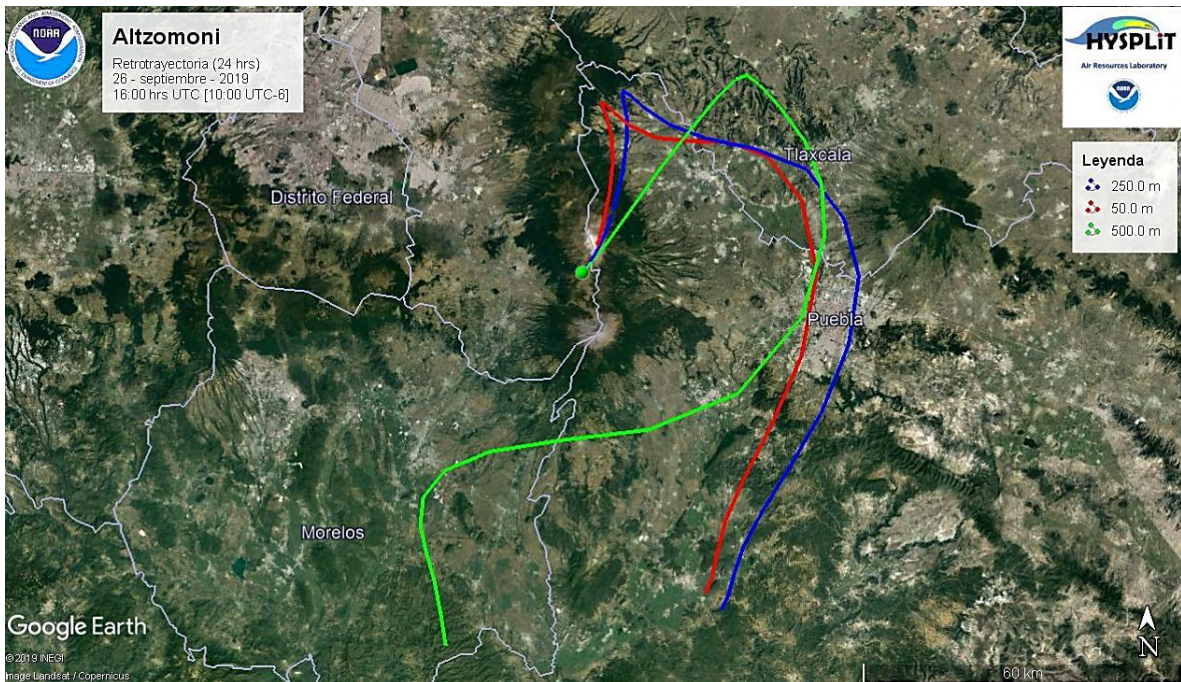
k)



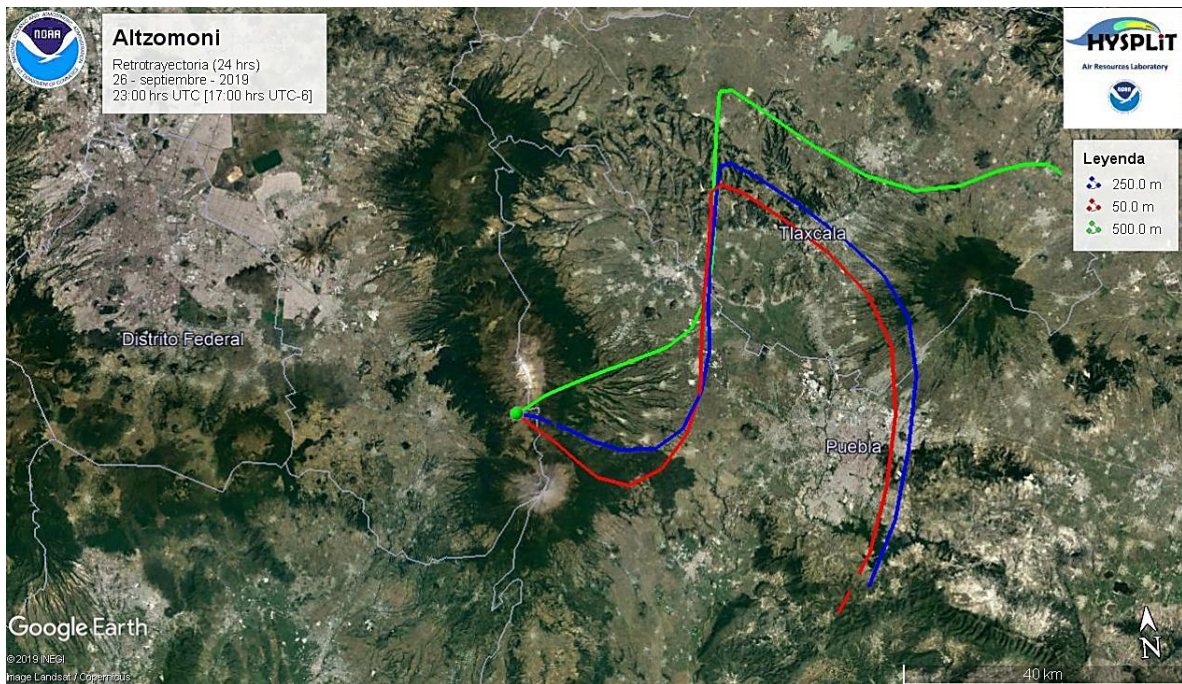
l)



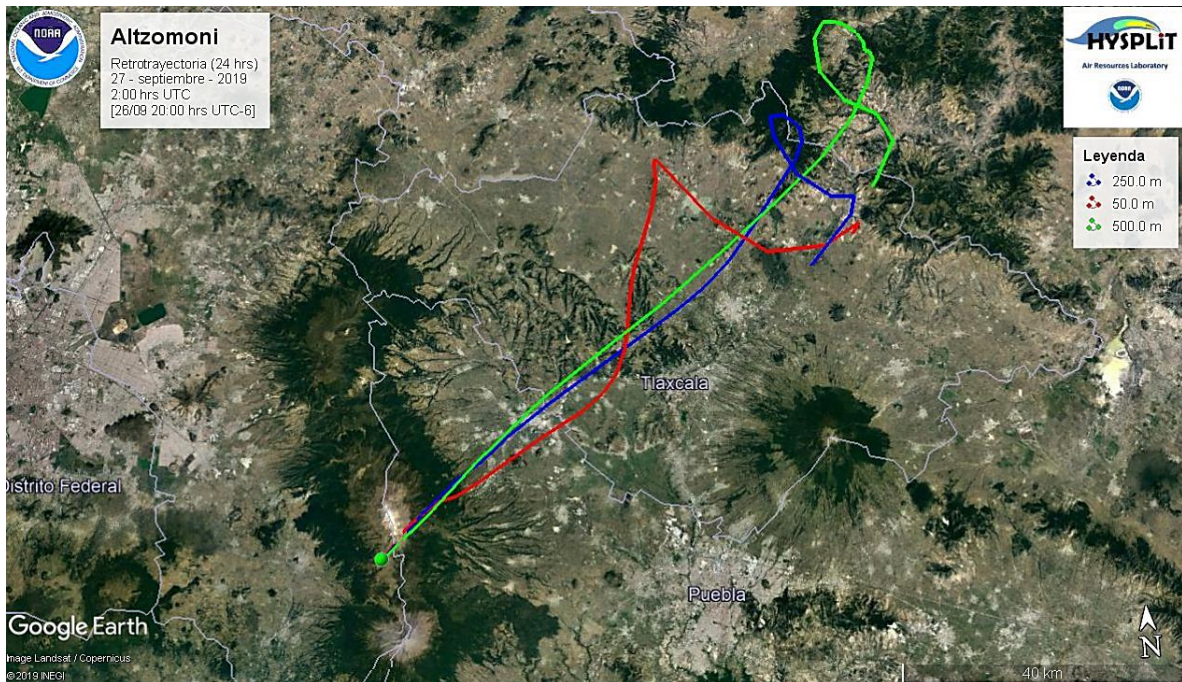
m)



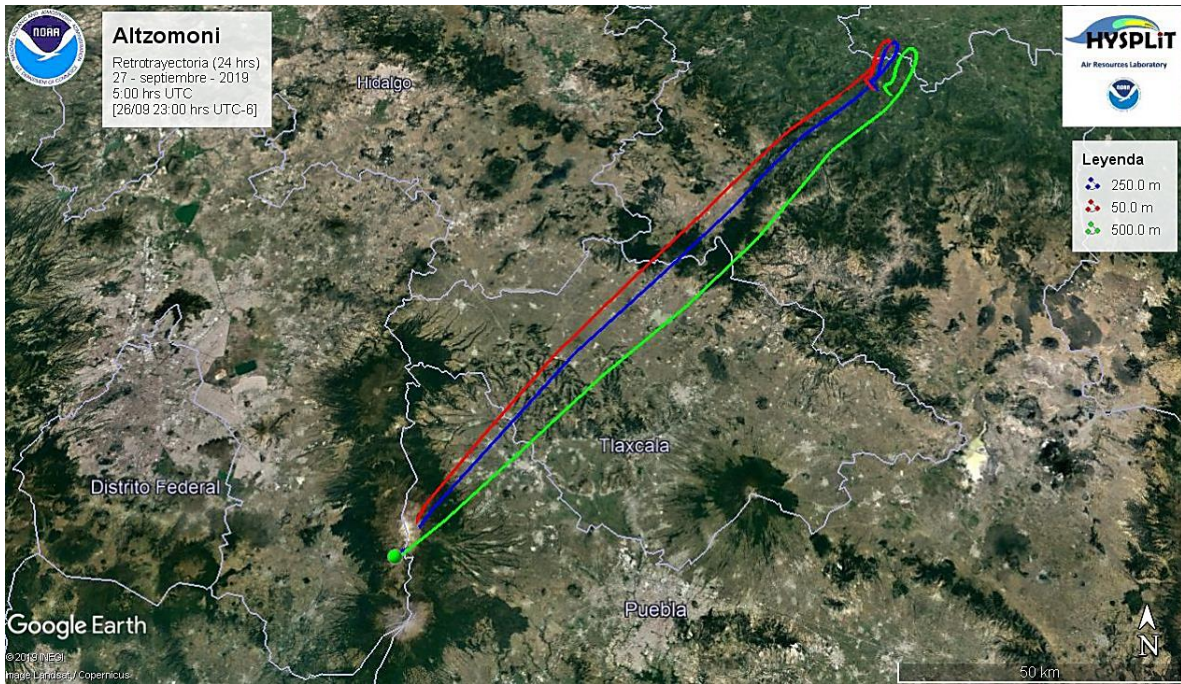
n)



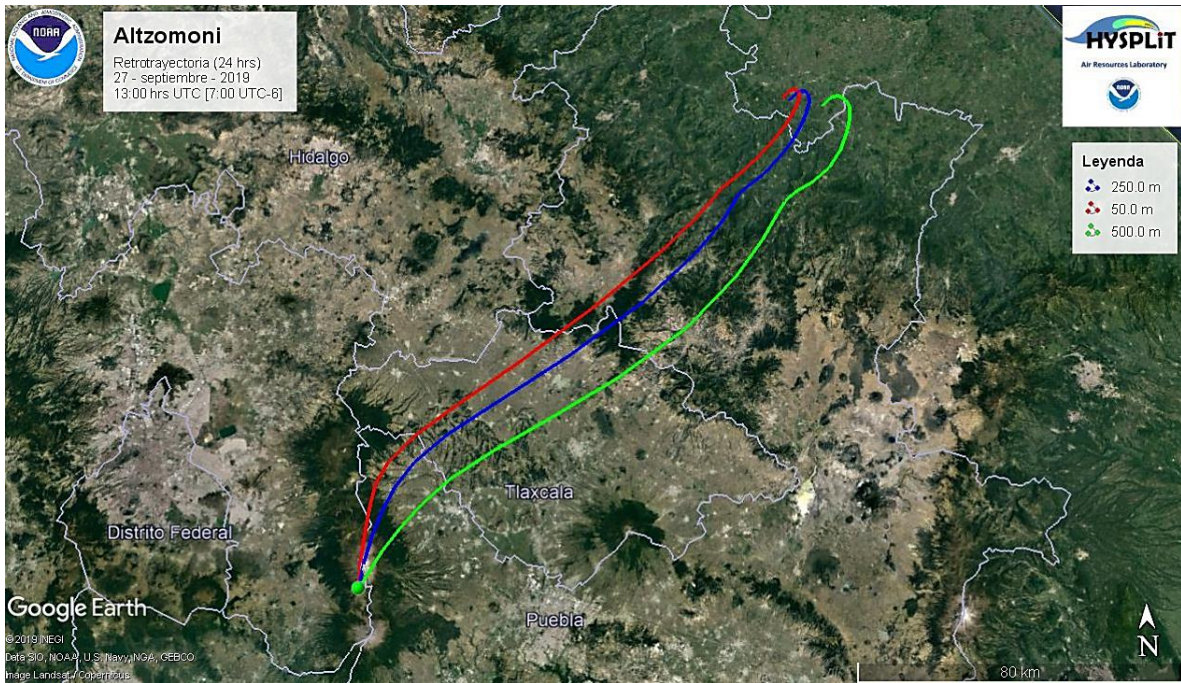
o)



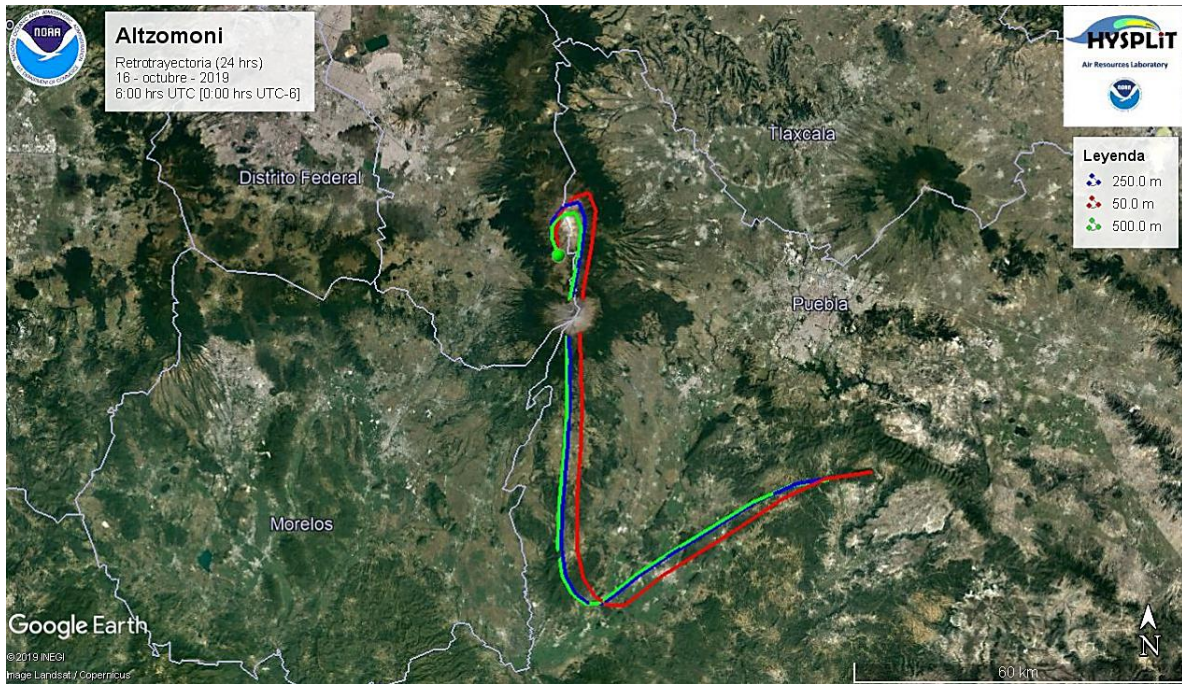
p)



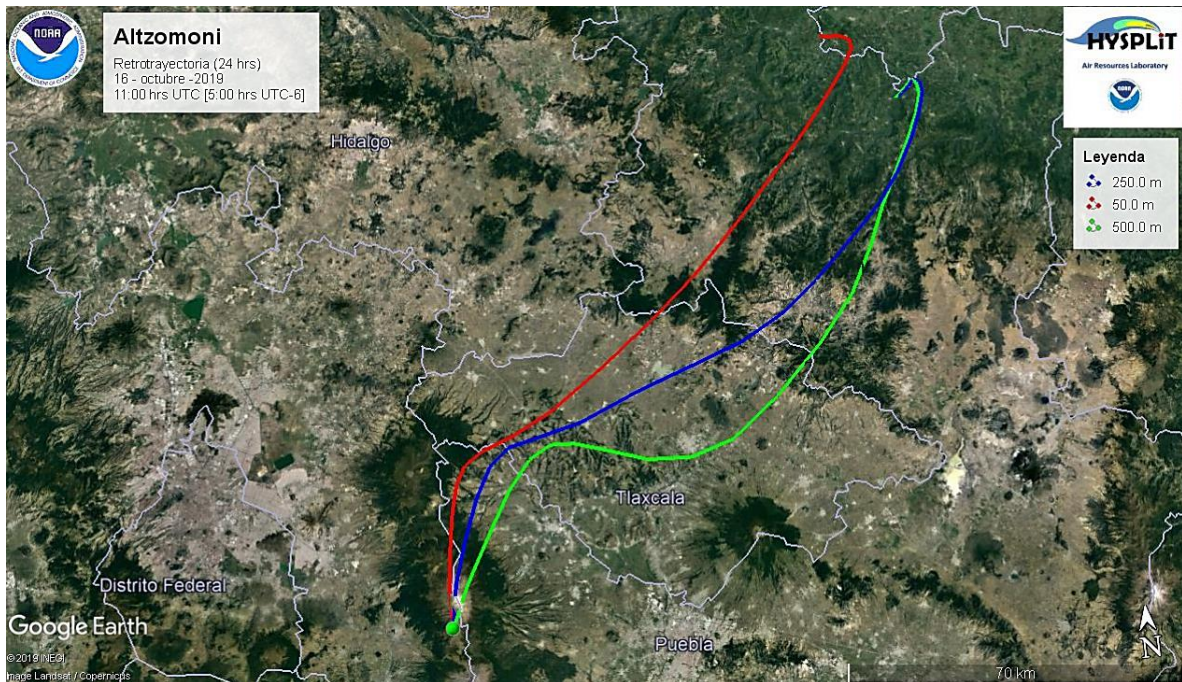
q)



r)



s)



t)

