

Universidad Nacional Autómona de México

Posgrado en Ciencias de la Tierra

Variabilidad de los núcleos de glaciación en la capa límite y la tropósfera libre en Altzomoni, y su influencia en la formación de nubes mixtas

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

PRESENTA:

Camila Rodríguez Gómez

Dr. Luis Antonio Ladino Moreno Centro de Ciencias de la Atmósfera

Dr. Fernando García-García- Centro de Ciencias de la Atmósfera Dr. Javier Miranda Martin del campo- Instituto de Física Dr. Oscar Peralta- Centro de Ciencias de la Atmósfera Dra. Dara Salcedo- Facultad de Ciencias

Ciudad de México, Julio 2021





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.

Código de Ética

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

Agradecimientos

- Al Dr. Luis Antonio Ladino Moreno por creer en mis capacidades durante toda mi estadía en su grupo de investigación, potenciar mis habilidades y ayudarme a corregir mis errores. Por motivar la reflexión científica. Y por darme la oportunidad de asistir a congresos nacionales e internacionales.
- A mi familia, que desde la distancia me ha impulsado siempre a seguir mis sueños y a emprender mis proyectos. A mi mamá por creer siempre en mis decisiones y por ser un apoyo emocional incalculable. A mi papá por ser la voz de la razón en momentos difíciles y por ser un gran ejemplo de fuerza. A mi gordo, por motivarme a ser un gran ejemplo para él y por sus grandes ideas.
- A mi novio, por estar ahí en cada etapa del proceso y apoyarme en los momentos más críticos. Por ser un pilar, un hogar y una fuente infinita de tranquilidad y esperanzas. Por sus enseñanzas de vida y palabras de aliento. A su familia, por quererme como parte de su núcleo, por refugiarme durante la pandemia y por el cariño incondicional que me han brindado. Por ser mi familia mexicana.
- A Andre y Karito por sus consejos, tardes de chicas, cariño y voz de aliento en todo
 el proceso de la maestría. Por ayudarme a crecer como persona y entender que la
 familia también son los amigos. A Orli y Dani por hacerme sentir parte de su hogar,
 por su ayuda siempre y por ser como mis hermanos en México.
- A Cami, José Martínez, Juli Mejia, Pipe y Gato por estar siempre presentes desde la virtualidad. Por su cariño, consejos y motivación desde una perspectiva diferente siempre.
- A Dianis y Mafe por hacer mejor mis días en la maestría. A Montse, Diego, Karla, Aldo, Joshua, José y Aimé por ser grandes compañeros del grupo de investigación y apoyarme con diferentes cosas en el proceso de esta tesis. A Alejo Jaramillo por ser la conexión para haber llegado aquí y por sus consejos en momentos de duda. Al grupo IMM por su apoyo constante, retroalimentación y motivación.
- Al Dr. Fernando y el Dr. Giovanni por sus valiosos consejos y retroalimentaciones durante las evaluaciones. A la Dra. Raga por ser un gran ejemplo a seguir como mujer en la ciencia, por su liderazgo del Grupo de Interacción Micro y Mesoescala, y por su apoyo durante este proceso. A ellos por sus recomendaciones y correcciones.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Posgrado de Ciencias de la Tierra por permitirme realizar mis estudios de posgrado. Al Centro de Ciencias

- de la Atmósfera (CCA) por su espacio para el desarrollo de mi formación académica e investigativa.
- Al apoyo financiero del proyecto de CONACyT (CONACyT CB-285023), fundamental para el desarrollo de este estudio. Al CONACyT por su apoyo económico en todo mi proceso de maestría.
- A la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA) por brindarnos los datos y el apoyo logístico para la permanencia en el observatorio atmosférico Altzomoni durante las campañas de medición.
- Al Dr. Harry Álvarez Ospina por su apoyo en las mediciones en campo. Al Dr. Harry Álvarez Ospina, a la Dra. Telma Gloria Castro, a la Química María Isabel Saavedra y al Dr. Oscar Augusto Peralta Rosales del CCA por su apoyo con la técnica de cromatografía de intercambio iónico. Al Dr. Javier Miranda y Juan Carlos Pineda por su apoyo con la técnica Fluorescencia de Rayos X. A las maestras Eva y Leti por su apoyo con el análisis de biopartículas y la preparación logística para los muestreos en campo.
- A Wilfrido Gutiérrez (Q.E.P.D.) y Manuel García del taller de electrónica del CCA, por su colaboración con el equipo DFT.
- A Sinsa Latam por la donación de la pasta lubricante KRYTOX.
- A la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), por el modelo HYSPLIT.

Resumen

La megalópolis de la Zona Metropolitana del Valle de México (MZMVM) es una de las zonas urbanas más pobladas de América del Norte, la cual emite gran cantidad de gases y partículas a la atmósfera provenientes de distintas fuentes de emisión. Estas partículas pueden actuar como núcleos de glaciación o INPs (*Ice Nucleating Particles*, por sus siglas en inglés) y catalizar la formación de hielo, uno de los componentes de las nubes mixtas. Para comprender mejor la influencia de las emisiones de la megalópolis en la formación de nubes mixtas en la región es importante entender la variabilidad, composición y fuentes de emisión de INPs a través de la recolección de muestras de aerosol atmosférico en diferentes épocas del año.

Las muestras se recolectaron en el observatorio atmosférico Altzomoni (~3,985 m.s.n.m. y 50 km ESE de la Ciudad de México), por estar expuesto a la capa límite de la MZMVM y a la tropósfera libre. Se analizó la concentración, distribución por tamaños y composición química de las partículas de aeroso en distintas épocas del año (quema de biomasa, sequía de medio verano y época de lluvias). Además, se tuvieron en cuenta diferentes variables meteorológicas que pudieran influir en la concentración de INPs, y se usó el modelo de retro-trayectorias HYSPLIT de la NOAA para entender las fuentes de emisión. Posteriormente, se cuantificó la concentración y variabilidad de INPs dentro de la capa límite y la tropósfera libre para entender la influencia de las emisiones de la megalópolis. Se realizó a través de la Técnica de Congelación de gotas o DFT (*Droplet Freezing Technique*, por sus siglas en inglés).

Se encontró que la concentración de partículas y la composición química y elemental del aerosol difiere en los distintos periodos de muestreo según la influencia de distintos fenómenos atmosféricos. Se comprobó que la concentración de partículas aumenta la concentración de INPs en la atmósfera cercana al observatorio Atmosférico. Además, que las partículas emitidas por la MZMVM inician el proceso de nucleación a temperaturas más cercanas a 0 °C, en comparación con las partículas dentro de la FT, siendo más eficientes en términos de temperatura. Finalmente, se encontró que la concentración de INPs respecto a la población total de partículas de aerosol es similar en todas las épocas de muestreo, y dentro de la capa límite y la tropósfera libre, y está muy influenciada por la concentración de partículas atmosféricas.

Tabla de contenido

1	Intr	oducci	ión	16
	1.1	Capa	Límite Atmosférica	16
		1.1.1	Capa Límite Atmosférica del Valle de México	17
	1.2	Aeroso	ol atmosférico	18
		1.2.1	Tamaño de las partículas de aerosol	19
		1.2.2	Procesos del aerosol atmosférico	21
		1.2.3	Aerosol en la Megalópolis de la Zona Metropolitana del Valle de	
			México (MZMVM)	22
		1.2.4	Influencia del aerosol en el sistema climático	24
		1.2.5	Influencia del aerosol en la formación de nubes	25
	1.3	Nubes	5	25
		1.3.1	Nubes Mixtas	26
		1.3.2	Microfísica de nubes mixtas	26
		1.3.3	Nucleación de hielo homogénea	26
		1.3.4	Nucleación de hielo heterogénea	26
		1.3.5	Nucleación por inmersión	28
		1.3.6	INPs	30
		1.3.7	INPs y su eficiencia en la nucleación por inmersión	31
	1.4	Motiva	ación y justificación	36
	1.5	Hipóte	esis	37
	1.6	Objeti	ivos	37
2		todolog		38
	2.1		de estudio	
			de muestreo	
	2.3	Camp	añas de muestreo	
		2.3.1	Disposición de equipos	
	2.4	Equip	os	
		2.4.1	MOUDI	41
		2.4.2	MiniVol	44
		2.4.3	DustTrak	45
		2.4.4	Contador de partículas totales	46
		2.4.5	Contador óptico de partículas	47
		2.4.6	Bioimpactador	48
		2.4.7	Estación meteorológica de la red de universitaria de observatorios	
			atmosféricos (RUOA)	49

	2.5	Métod	os	50
		2.5.1	Droplet freezing technique (DFT)	50
		2.5.2	Espectrometría por fluorescencia de Rayos X $\hfill \ldots \hfill \ldots \hfill \ldots$	55
		2.5.3	Cromatografía de intercambio iónico	55
3	Res	ultado	s y discusión	56
	3.1	Diferen	nciación de capas atmosféricas	56
		3.1.1	Altura de la ABL	57
	3.2	Anális	is meteorológico	59
		3.2.1	Retrotrayectorias de las masas de aire	62
	3.3	Conce	ntración de partículas	65
		3.3.1	Concentración de partículas totales	65
		3.3.2	Concentración de partículas por tamaños	67
		3.3.3	Concentración másica de partículas de $\mathrm{PM}_{2.5}$	70
	3.4	Compo	osición química	73
	3.5	Conce	ntración y variabilidad de INPs	78
		3.5.1	Fracción activada	83
	3.6	Relaci	ón entre INPs y otras variables	85
4	Con	clusio	nes	94
5	Rec	omend	laciones	96
6	Bib	liografi	ía	97
A	A Anexos 1			116
R	Pro	ductos		126

Lista de Figuras

1	Esquema del proceso de mezclado en la atmósfera cercano a la superficie terrestre, como función de la hora del día. Modificado de Finlayson-Pitts	
	and Pitts (2000)	16
2	Evolución diurna de la altura promedio de la ABL sobre el Valle de México	
	para promedios bimensuales, en ausencia de nubes. Modificado de García-	
	Franco et al. (2018)	17
3	Distribución espacial del espesor óptico del aerosol (AOD, por sus siglas en	
	inglés) a 550 nm, tomado del Sistema de Pronóstico Integrado del Centro	
	Europeo de Previsiones Meteorológicas a Mediano Plazo (ECMWF, por sus	
	siglas en inglés). Modificado de (Boucher et al., 2013)	18
4	Representación esquemática de los modos de distribución del aerosol. Figura	
	basada en Querol et al. (2001)	20
5	Variación diurna en la concentración numérica de partículas de aerosol en:	
	a) menores que 0.3 $\mu\mathrm{m},$ b) entre 0.3 $\mu\mathrm{m}$ y 1.0 $\mu\mathrm{m}$ y c) mayores que 5 $\mu\mathrm{m},$	
	normalizadas a condiciones de presión y temperatura estándar. Modificado	
	de Baumgardner et al. (2009)	23
6	Esquema de las interacciones aerosol-radiación y aerosol-nube. Modificado	
	de Boucher et al. (2013)	24
7	Representación esquemática de las formas de nucleación primaria del hielo.	
	Modificado de Chou (2011)	27
8	Representación esquemática de la nucleación por inmersión. Modificado de	
	Yakobi-Hancock (2014)	28
9	Resumen de la concentración de INPs en función de la temperatura de nu-	
	cleación de hielo en estudios de campo. Las unidades de concentración de	
	INPs son en condiciones estándar (1013 mbar y 0 °C). Modificado de Kanji	
	et al. (2017)	31
10	Entidades que conforman la megalópolis de la ZMVM (Comisión Ambiental	
	de la Megalópolis, 2018)	38
11	Ubicación del observatorio atmosférico Altzomoni. Modificada de: Google	
	Earth, 2019	39
12	a) rotador, etapas y manómetros del MOUDI. b) impactador de cascada del	
	MOUDI y sujetador del cubreobjeto de vidrio para cada etapa	42
13	Partículas de aerosol impactadas en los cubreobjetos de vidrio en las etapas	
	6y 7 del MOUDI, correspondientes al muestreo del 16/05/19, entre las 12:00	
	h y las 15:00 h	44

14	Minivol [™] TAS, Airmetrics	45
15	DustTrak 8535 (TSI, 2020)	46
16	Esquema de funcionamiento del Contador de Partículas por Condensación.	
	$To mado \ de \ http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instrument$	47
17	Display principal del Lasair III (PMS, 2013)	48
18	Bioimpactador. a) Parte exterior del equipo. b) Detalle de la entrada del	
	equipo, base sujetadora para cajas Petri y caja Petri con medio R2A	48
19	Configuración del UNAM-DFT con sus componentes principales. Modifi-	
	cado de Córdoba et al. (2020)	50
20	Diagrama esquemático del DFT para la medición de INPs: a) Base de la	
	celda de flujo con la ranura para el cubreobjetos de vidrio; b) cuerpo de	
	la celda de flujo; c) corte de la celda de flujo alineada con el objetivo del	
	microscopio. Modificado de Mason et al. (2015a)	51
21	Detalle en microscopio de los experimentos realizados con la DFT. a) De-	
	talle de las partículas recolectadas en la etapa 2. b) Gotas en proceso de	
	crecimiento sobre las partículas de aerosol. c) Gota luego del proceso de	
	secado y listas para congelar. d) Gotas congeladas completamente	52
22	Diagrama esquemático del sistema de válvulas y nitrógeno que controlan el	
	paso de aire seco y húmedo a la celda de flujo. Adaptado de Ramirez Romero	
	$(2019) \ldots \ldots$	53
23	Altura promedio de la ABL de la MZMVM para cada época de muestreo.	
	La línea horizontal gris representa la altura de Altzomoni respecto al nivel	
	del Valle de México. Las áreas sombreadas representan la altura máxima y	
	mínima que alcanza la ABL	58
24	Evolución de la ABL del Valle de México visto desde Altzomoni. a) Altura	
	de la ABL a las 8:00 h, b) Altura de la ABL a las 11:00 h, c) Altura de la	
	ABL a las 14:00 h	59
25	Rosas de viento para cada época de muestreo	61
26	Retrotrayectorias representativas de las masas de aire de la ABL que llegan	
	al observatorio atmosférico Altzomoni. La línea roja representa la retro-	
	trayectoria a 50 m sobre el nivel del suelo, la azul a 250 m y la verde a	
	500 m. Todas las retrotrayectorias fueron calculadas por 72 h con el modelo	
	HYSPLIT de la NOAA. a) QB-13 abril 2019 21:00 h UTC, b) QBC-12 mayo	
	2019 21:00 h UTC, c) SMV-28 julio 2019 21:00 h UTC, d) LL-12 septiembre	
	2018 21:00 h UTC, e) FF-6 febrero 2020 21:00 h UTC. Retrotrayectorias	
	calculadas por el programa desarrollado por Stein et al. (2015)	63

27	Retrotrayectorias representativas de las masas de aire de la FT que llegan	
	al observatorio atmosférico Altzomoni. La línea roja representa la retro-	
	trayectoria a 50 m sobre el nivel del suelo, la azul a 250 m y la verde a	
	500 m. Todas las retrotrayectorias fueron calculadas por 72 h con el modelo	
	HYSPLIT de la NOAA. a) QB-13 abril 2019 09:00 h UTC, b) QBC-12 mayo	
	2019 09:00 h UTC, c) SMV-28 julio 2019 09:00 h UTC, d) LL-12 septiembre	
	$2018\ 09{:}00\ \mathrm{h}\ \mathrm{UTC},\mathrm{e})$ FF-6 febrero $2020\ 09{:}00\ \mathrm{h}\ \mathrm{UTC}.$ TRetrotrayectorias	
	calculadas por el programa desarrollado por Stein et al. (2015)	64
28	Concentración numérica horaria promedio de partículas de aerosol para cada	
	época de muestreo	65
29	Diagrama de cajas y bigotes de la concentración de partículas totales para	
	cada época de muestreo en Altzomoni diferenciadas entre la ABL y la FT.	
	El límite inferior y superior de cada caja representan los percentiles $25 \ \mathrm{y} \ 75$	
	de la concentración numérica de partículas para cada época de muestreo. La	
	mediana de la concentración numérica es representada por la línea negra en	
	la mitad de cada caja, y la concentración numérica promedio por el punto	
	gris. El bigote superior e inferior en cada caja indican los valores máximos	
	y mínimos sin considerar los valores atípicos, respectivamente. Los puntos	
	negros representan los valores atípicos	66
30	Concentración de partículas por tamaño según la época de muestreo. a)	
	Concentración numérica de partículas dentro de la FT, b) Concentración	
	numérica de partículas dentro de la ABL. El límite inferior y superior de	
	cada caja representan los percentiles 25 y 75 de la concentración numérica	
	de partículas para cada época de muestreo. La mediana de la concentración	
	numérica es representada por la línea negra en la mitad de cada caja, y la	
	concentración numérica promedio por el punto gris. El bigote superior e in-	
	ferior en cada caja indican los valores máximos y mínimos, respectivamente.	
	Los puntos negros representan los valores atípicos.	69
31	Concentración másica de partículas de $\mathrm{PM}_{2.5}$ para cada una de las épocas	
	de muestreo. a) partículas dentro de la FT, b) partículas dentro de la ABL.	
	El límite inferior y superior de cada caja representan los percentiles 25 y 75	
	de la concentración numérica de partículas para cada época de muestreo. La	
	mediana de la concentración numérica es representada por la línea negra en	
	la mitad de cada caja, y la concentración numérica promedio por el punto	
	gris. El bigote superior e inferior en cada caja indican los valores máximos y	
	mínimos, respectivamente. Los puntos negros representan los valores atípicos.	72

32	Concentración másica de iones para particulas de PM_{10} en los distintos días	
	de muestreo	74
33	Concentración másica de elementos para partículas de PM_{10} en los distintos	
	días de muestreo	76
34	Fracción de gotas congeladas en la época LL dentro de la ABL y la FT según	
	su temperatura. La línea horizontal gris representa visualmente el 50 % de	
	gotas congeladas. Tamaño de partículas de aerosol por etapas: E2 (5.6-10	
	μ m), E3 (3.2-5.6 μ m), E4 (1.8-3.2 μ m), y E5 (1.0-1.8 μ m)	79
35	Concentración de INPs dentro de la FT y la ABL a distintas temperaturas:	
	a) -15 °C, b) -20 °C, c) -25 °C y d) -30 °C. La barra roja representa la concen	
	tración de INPs para QB (abril), amarilla para QBC (mayo), la dorada para	
	SMV (julio) y la azul para LL (septiembre). Las líneas grises representan la	
	desviación estándar de las muestras.	81
36	Fracción activada de partículas de aerosol dentro de la FT y la ABL a	
	distintas temperaturas: a) -15 °C, b) -20 °C, c) -25 °C y d) -30 °C. La barra	
	roja representa la concentración de INPs para QB (abril), amarilla para	
	QBC (mayo), la dorada para SMV (julio) y la azul para LL (septiembre).	
	Las líneas grises representan la desviación estándar de las muestras	84
37	Correlaciones entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y la	
	concentración de partículas de diferentes tamaños teniendo en cuenta todos	
	los muestreos. Las correalaciones se calcularon con 29 resultados	87
38	Correlaciones entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y la	
	concentración de partículas de diferentes tamaños. La Figura de la derecha	
	representa las correlaciones para los muestreos dentro de la FT y la izquierda,	
	para la ABL	88
39	Correlación entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y las	
	distintas variables meteorológicas, teniendo en cuenta todos los muestreos.	
	Las correlaciones se calcularon con 29 resultados	90
40	Correlación entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y las	
	distintas variables meteorológicas, teniendo en cuenta los muestreos dentro	
	de la FT	91
41	Correlación entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y las	
	distintas variables meteorológicas, teniendo en cuenta los muestreos dentro	
	de la ABL	92
42	Correlación entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y la	
	concentración de distintos iones y elementos, teniendo en cuenta todos los	
	muestreos	93

A.1	Altura de la capa limite medida por el cellometro en la epoca QBC. La linea	
	gris representa la altura del observatorio atmosférico Altzomoni	116
A.2	Concentración numérica horaria promedio de partículas de aerosol para cada	
	época de muestreo. El área sombreada representa la desviación estándar de	
	la concentración horaria de partículas para cada época de muestreo.	116
A.3	Altura geopotencial promedio a 600 hPa. Tomado de Kalnay et al. (1996) $$.	117
A.4	Incendios del 11 al 17 de abril de 2019 en la región de estudio. Los puntos ro-	
	jos indican los incendios activos en estos días. Las áreas verdes representan	
	zonas de protección. El diamante amarillo indica la ubicación del observa-	
	torio atmosférico Altzomoni. Mapa tomado de NASA Fire Information for	
	Resource Management (NASA FIRMS)	117
A.5	Incendios del 11 al 15 de mayo de 2019 en la región de estudio. Los puntos	
	rojos indican los incendios activos en estos días. Las áreas verdes representan	
	zonas de protección. El diamante amarillo indica la ubicación del observa-	
	torio atmosférico Altzomoni. Mapa tomado de NASA Fire Information for	
	Resource Management (NASA FIRMS)	118
A.6	Área quemada en el mes de abril (amarillo) y mayo (rojo) en el centro de	
	México. Las áreas verdes representan zonas de protección. Mapa tomado	
	de NASA Fire Information for Resource Management (NASA FIRMS)	118
A.7	Concentración relativa (en porcentaje) de iones en los distintos días de	
	muestreo	119
A.8	Concentración relativa (en porcentaje) de elementos en los distintos días de	
	muestreo	119
A.9	Valores p de la correlación entre la concentración de partículas y la concen-	
	tración de INPs a distintas temperaturas, para muestreos dentro de la FT	
	y la ABL, respectivamente.	120
A.10	Valores p de la correlación entre la concentración de partículas y la concen-	
	tración de INPs a distintas temperaturas, para todos los muestreos	121
A.11	Valores p de la correlación entre variables meteorológicas y la concentración	
	de INPs a distintas temperaturas, para muestreos dentro de la FT. $$	122
A.12	Valores p de la correlación entre variables meteorológicas y la concentración	
	de INPs a distintas temperaturas, para muestreos dentro de la ABL. $$	123
A.13	Valores p de la correlación entre variables meteorológicas y la concentración	
	de INPs a distintas temperaturas, para todos los muestreos	124
A.14	Valores p de la correlación entre la concentración de iones y elementos y la	
	concentración de INPs a distintas temperaturas, para todos los muestreos	125

Lista de Tablas

1	Fechas 2019-2020 de las campañas de muestreo en las distintas épocas del	
	año	41
2	Número de etapa del MOUDI y diámetro del aerosol impactado en cada una.	43
3	Instrumentos de monitoreo para variables meteorológicas, ubicados en el	
	observatorio atmosférico Altzomoni, RUOA	49
4	Promedio de las variables meteorológicas dentro de la FT y la ABL para	
	cada época de muestreo. Las siglas dentro de la tabla corresponden a:	
	VV (velocidad del viento), DV (dirección del viento), T (temperatura), HR	
	(humedad relativa), RS (radiación solar), P (presión atmosférica) y PPT	
	(precipitación). *En el caso de la precipitación se calcula el valor acumulado	
	para cada campaña.	60
5	T_{0} y T_{50} promedio para las distintas épocas de muestreo dependiendo de la	
	capa atmosférica. Los valores luego de \pm indican la desviación estándar de	
	las temperaturas	80
6	Concentración promedio de INPs dentro de la FT y la ABL para cada época	
	de muestreo, a distintas temperaturas	82
7	Promedio de la fracción activada de partículas de aerosol dentro de la FT y	
	la ABL para cada época de muestreo, a distintas temperaturas	85
8	Incertidumbre ($\mu g m^{-3}$) de la concentración de iones en los diferentes días	
	de muestreo	120
9	Incertidumbre ($\mu g m^{-3}$) de la concentración de elementos en los diferentes	
	días de muestreo	125

Lista de Acrónimos

ABL Dinámica e interacción del aerosol en la atmósfera

AIDA Atmospheric boundary layer /capa límite atmosférica

AMS American Meteorological Society

AOD Aerosol optical depth/ espesor óptico del aerosol

ATD Arizona test dust

BC Black carbon/ carbono negro

BINARY Matriz de nucleación de hielo de Bielefeld

CO Monóxido de carbono

 \mathbf{CO}_2 Dióxido de carbono

CCA Centro de Ciencias de la Atmósfera

CCN Cloud condensation nuclei/ núcleo de condensación de nube

CFDC Cámara de difusión de flujo continuo

CPC Condensation particle counter/ contador de partículas por condensación

CS Etapa fría

CSU-IS Colorado State University-espectrómetro del modo de inmersión

DFA Droplet freezing assay/ prueba de congelamiento de gota

DFT Droplet freezing technique/ técnica de congelamiento de gota

DSC Calorímetro diferencial de barrido

DV Dirección del viento

ECMWF European Centre for Medium-Range Weather Forecasts

EDB Balance electrodinámico

EMA Extracto de malta de agar

FINCH Cámara rápida de nucleación de hielo

FT Free troposphere/ tropósfera libre

GYM Extracto de levadura y agar modificado

HR Humedad relativa

HRi Humedad relativa respecto al hielo

HYSPLIT Trayectoria integrada lagrangiana híbrida de una sola partícula

IMCA Cámara de enfriamiento en modo inmersión

INA Ice nucleation-active

INP Ice nucleating particle/ núcleo de glaciación

LACIS Simulador de la interacción aerosol-nube de Leipzig

LL Época de lluvias

MICC Cámara de nubes de hielo de Manchester

MILAGRO Iniciativa Megaciudad: Observaciones de investigación locales y globales

MODIS Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer

MZMVM Megalópolis de la zona metropolitana del Valle de México

NASA National Aeronautics and Space Administration

NASA FIRMS NASA Fire Information for Resource Management

NH₃ Amoniaco

NOx Óxidos de nitrógeno

NOAA Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica

O₃ Ozono

OH Radical hidroxilo

OPC Optical Particle Counter/ contador óptico de partículas

P Presión atmosférica

PIMCA Cámara de enfriamiento portátil del modo inmersión

PINC Cámara de nucleación de hielo portátil

PM Particulate matter/ material particulado

 $PM_{2.5}$ Material particulado menor que 2.5 micrones

 PM_{10} Material particulado menor que 10 micrones

QB Quema de biomasa

QBC Quema de biomasa-Contingencia

RL Residual layer/ capa residual

SMV Sequía de Medio Verano

SPIN Espectrómetro de núcleos de hielo

SOA Secondary organic aerosol/ aerosol orgánico secundario

SOx Óxidos de azufre

 \mathbf{SO}_2 Dióxido de azufre

RL Residual layer/ capa residual

RS Radiación solar

RUOA Red universitaria de observatorios atmosféricos

T Temperatura

 \mathbf{TSA} Agar de soya

TSP Total suspended particles/ partículas suspendidas totales

UNAM Universidad Nacional Autónoma de México

UNAM-MOUDI-DFT UNAM-Micro-Orifice Uniform-Deposit Impactor-Droplet Freezing Technique

US-EPA United States Environmental Protection Agency

VOCs Volatile organic compounds/ compuestos orgánicos volátiles

VV Velocidad del viento

WT Túnel de viento

 \mathbf{XRF} Fluorescencia de Rayos X

ZCIT Zona de Convergencia InterTropical

ZINC Cámara de nucleación de hielo de Zurich

1 Introducción

1.1 Capa Límite Atmosférica

La atmósfera terrestre se divide en diferentes capas (i.e., Tropósfera, Estratósfera, Mesósfera y Termósfera) dependiendo del perfil de temperatura de cada capa (Wallace and Hobbs, 2006). La capa de la atmósfera más cercana a la superficie, la tropósfera, presenta un gradiente térmico negativo y se divide en dos subcapas principales: la Capa Límite Atmosférica (ABL, por sus siglas en inglés) y la tropósfera libre (FT, por sus siglas en inglés). La ABL tiene influencia de la superficie terrestre, y se define como la altura en la cual los contaminantes son diluidos por convección o turbulencia mecánica en periodos de tiempo de una hora (Seibert, 2000; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Contrario a esto, la FT no sufre la influencia de los efectos de fricción superficial, teniendo características dinámicas diferentes a la ABL (AMS, 2012b). La FT se ubica sobre la ABL debido a un proceso de inversión térmica entre ellas, como se muestra en la Figura 1. Adicionalmente, se forma la Capa Residual (RL, por sus siglas en inglés) que contiene el aerosol mezclado en la ABL durante el día pero que no se mezcló rápidamente durante la noche (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

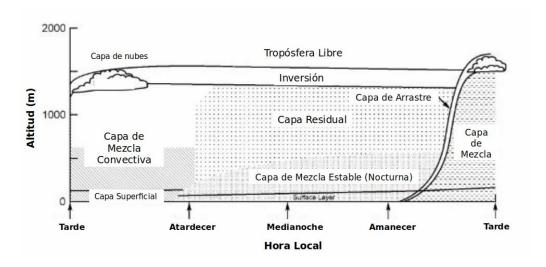


Figura 1: Esquema del proceso de mezclado en la atmósfera cercano a la superficie terrestre, como función de la hora del día. Modificado de Finlayson-Pitts and Pitts (2000).

La ABL interactúa con la superficie terrestre a través del mezclado turbulento, que permite la dilución del aerosol terrestre durante el día (Wallace and Hobbs, 2006). Según la turbulencia, puede tener tres fases: inestable, estable y neutral. La ABL es inestable cuando la superficie terrestre presenta temperaturas mayores que la del aire circundante (e.g., días soleados con poco viento), permitiendo una convección vigorosa a lo largo del día (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Se considera estable cuando la superficie es más fría

que el aire (e.g., noches claras), inhibiendo la convección de la capa; y neutral cuando hay convección forzada (Wallace and Hobbs, 2006).

La altura de la ABL varía en respuesta a los cambios de temperatura en la superficie debido al calentamiento radiativo (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000), variando entre unos cientos de metros a 4 km de espesor, con alturas promedio de 1 km a 2 km (Wallace and Hobbs, 2006). Esta variación tiene carácter estacional y diurno, y determina la altura a la cual pueden llegar los gases y el aerosol atmosférico emitido por diversas fuentes (García-Franco et al., 2018).

1.1.1 Capa Límite Atmosférica del Valle de México

La ABL del Valle de México presenta un ciclo diurno unimodal similar para todos los meses del año, como se observa en la Figura 2. Las alturas máximas que presenta la capa son de 3 km sobre el nivel del Valle de México (5250 m.s.n.m.) para los meses cálidos y secos, y de 2.6 km (4850 m.s.n.m.) en la época de lluvias (García-Franco et al., 2018). La medición de los perfiles de viento atmosférico determinan que en algunas ocasiones la ABL del Valle de México supera los 3 km sobre el Valle (Baumgardner et al., 2009). De marzo a junio, la ABL comienza a elevarse más temprano (i.e., 9:00 h am), mientras que de noviembre a febrero su elevación comienza después de las 10:00 h am (García-Franco et al., 2018).

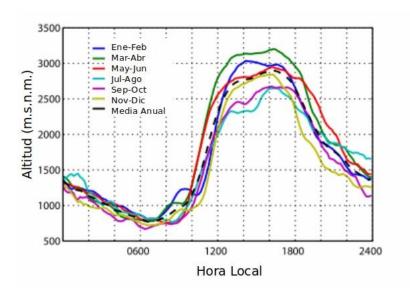


Figura 2: Evolución diurna de la altura promedio de la ABL sobre el Valle de México para promedios bimensuales, en ausencia de nubes. Modificado de García-Franco et al. (2018).

La ABL del Valle de México suele elevarse desde los 200-300 m en la mañana hasta los 4 km en la tarde temprana, con una mayor tasa de expansión entre las 11:00 h am y la 1:30 pm, excediendo los 600 m por hora (Whiteman et al., 2000). La tasa de elevación de la

ABL disminuye en la tarde temprana por la entrada de aire frío a la cuenca, comenzando el proceso de compresión de la ABL (Whiteman et al., 2000). Su evolución está sujeta a patrones de circulación diurnos regionales que se desarrollan entre el del Altiplano Mexicano y las áreas costeras más frías, separando la ABL de estas masas de aire (Whiteman et al., 2000). Las características de la ABL y de la cuenca del Valle de México inhiben la dispersión de la polución (Whiteman et al., 2000), generando altas concentraciones de gases contaminantes y aerosol dentro de la ABL (Raga et al., 1999).

1.2 Aerosol atmosférico

Según la definición de la American Meteorological Society (AMS) un aerosol atmosférico es un sistema coloidal compuesto de partículas sólidas o líquidas que se dispersan en un fluido; en este caso, el aire (AMS, 2016). Son originados a través de dos formas: emisión primaria de partículas y por formación secundaria a través de procesos físicos o reacciones químicas de diversos precursores gaseosos (Boucher et al., 2013). El aerosol primario puede ser emitido por fuentes naturales (e.g., erupciones volcánicas, desiertos, océanos, vegetación, entre otros) y antropogénicas (e.g., practicas agrícolas, deforestación, quema de biomasa, procesos industriales, transporte, entre otros) (Kanji et al., 2017). Estas fuentes de emisión, y la cercanía con las mismas, modifican la concentración del aerosol en una zona específica (Andreae and Rosenfeld, 2008; Boucher et al., 2013), como se muestra en la Figura 3.

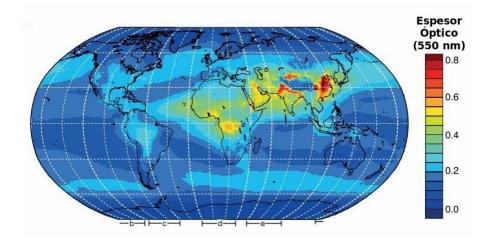


Figura 3: Distribución espacial del espesor óptico del aerosol (AOD, por sus siglas en inglés) a 550 nm, tomado del Sistema de Pronóstico Integrado del Centro Europeo de Previsiones Meteorológicas a Mediano Plazo (ECMWF, por sus siglas en inglés). Modificado de (Boucher et al., 2013).

El tiempo de vida de las partículas determina la concentración de dichas partículas a lo largo del planeta (Andreae and Rosenfeld, 2008), residiendo de minutos a semanas en la atmósfera dependiendo de su tamaño, altura que alcanza la partícula y la meteo-

rología (Boucher et al., 2013; Haywood, 2016). Las partículas se ubican principalmente en los primeros 1 km a 2 km de la atmósfera en la mayoría de regiones del planeta, dada su emisión directa desde la superficie a la ABL (Boucher et al., 2013; Osborne and Haywood, 2005), predominando en los núcleos urbanos por la cantidad de fuentes emisoras. En promedio, el tiempo de vida de una partícula de aerosol en la atmósfera es mayor conforme las partículas alcanzan mayores quetitudes en la atmósfera. Las partículas residen por una semana dentro de la ABL, mientras que en la FT pueden estar dos semanas, en promedio (Lohmann et al., 2016).

Una forma de categorizar las partículas de aerosol es a través de su naturaleza u origen: polvos minerales y provenientes de desiertos, metales y óxidos, partículas orgánicas y vidriosas, biopartículas, partículas de quema de biomasa y combustión, partículas volcánicas y sales cristalinas, aerosol urbano y semiurbano, aerosol marino, entre otros (Kanji et al., 2017; Boucher, 2015). Dependiendo de la fuente de emisión el tamaño de las partículas varía, como se explica en la siguiente Sección.

1.2.1 Tamaño de las partículas de aerosol

El tamaño de las partículas de aerosol se puede extraer de diferentes maneras. Los utilizados en esta tesis son: el tamaño aerodinámico, que depende de la forma, densidad y tamaño de la partícula, obtenido a través de impactadores de cascada; y el tamaño óptico, que es determinado por la cantidad de luz que dispersa la partícula, dependiendo del índice de refracción, forma y tamaño de ésta (McMurry, 2000). También existe la clasificación electrostática de las partículas que depende su forma y su tamaño, y se llama tamaño de movilidad eléctrica.

Las partículas de aerosol tienen tamaños que varían de $0.001~\mu\text{m}-100~\mu\text{m}$ (Haywood, 2016), dependiendo de la composición química de la partícula y su origen (Boucher, 2015). Las partículas más pequeñas se producen a través de la conversión de gas a partícula, mientras que las de mayor tamaño se generan por erosión a causa del viento. El aerosol se puede clasificar en tres modas principales, según su diámetro aerodinámico: Fino o Aitken (i.e., $<0.1~\mu\text{m}$), Acumulación (i.e., $0.1-1.0~\mu\text{m}$) y Grueso (i.e., $>1.0~\mu\text{m}$) (Boucher, 2015). Cada moda corresponde a un máximo relativo en la función de tamaños del aerosol (Boucher, 2015), como se muestra en la Figura 4. La distribución de concentración del aerosol cambia según se tenga en cuenta el número de partículas, su área superficial o volumen de las partículas. Como se aprecia en la Figura 4, la moda Aitken domina en numero de partículas, el modo Acumulación en área superficial de las partículas y el modo Grueso en el volumen de estas (Boucher, 2015).

El aerosol atmosférico se considera polidisperso debido a que exhibe distintos rangos de tamaño, donde la composición química y el grado de mezcla varían según sus dimensiones (Boucher, 2015). La distribución típica del aerosol abarca varios ordenes de magnitud del diámetro de partículas, teniendo mayor concentración numérica de ellas en los tamaños menores (Lohmann et al., 2016). La distribución de tamaños de las partículas se desplaza hacia diámetros más grandes cuando el aerosol tiene procesos de mezcla con materiales solubles dado que en las partículas pueden condensarse gases o coagularse entre ellas (Sección 1.2.2). En la tropósfera, las partículas más pequeñas y más grandes (moda Aitken y Gruesas) tienen tiempos de residencia de horas a días, mientras que las de tamaño medio pueden estar suspendidas de días a 1-2 semanas (modo Acumulación) (Boucher, 2015).

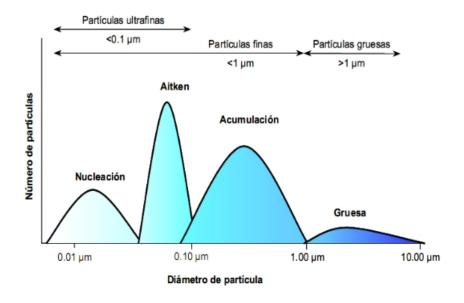


Figura 4: Representación esquemática de los modos de distribución del aerosol. Figura basada en Querol et al. (2001)

Las partículas de polvo de desiertos varían entre $0.1~\mu m$ a varias decenas de micrómetros, al igual que el aerosol marino (Boucher, 2015). Por otro lado, las partículas emitidas por los volcanes pueden ir desde $1.0~\mu m$ a milímetros (Boucher, 2015). El aerosol en ambientes urbanos varía entre cuatro órdenes de magnitud, de $0.001~\mu m$ a $10~\mu m$ de diámetro (Johansson et al., 2007). El carbono negro (BC, por sus siglas en inglés) varía dependiendo de la fuente de emisión pero su tamaño típico es de $0.1~\mu m$. Las biopartículas suelen ir de $1.0~\mu m$ a $100~\mu m$ para el caso del polen, esporas y bacterias grandes; mientras que las bacterias pequeñas y los virus suelen ser menores que $1.0~\mu m$. Sus exudados o fragmentos suelen ser del orden de algunas decenas de micrómetros (Kanji et al., 2017).

1.2.2 Procesos del aerosol atmosférico

El aerosol en la ABL es dispersado horizontal y verticalmente por procesos turbulentos y de convección, que permiten el mezclado de las diferentes sustancias emitidas (Seibert, 2000). Su concentración disminuye con la altura siendo mucho mayor en la ABL en contraste con la FT (Boucher, 2015). No obstante, el aerosol puede ser elevado hasta la FT, donde permanece una mayor cantidad de tiempo dada la menor cantidad de procesos de mezcla y los sumideros significativos (Boucher, 2015). Las partículas en la FT son transportadas junto con las corrientes de circulación global debido a sus tiempos de residencia largos en esta capa (Wallace and Hobbs, 2006), permitiendo su desplazamiento hacia diferentes regiones.

En la atmósfera, el aerosol puede sufrir dos procesos importantes además del transporte: envejecimiento y remoción. El primero se presenta cuando se condensan especies solubles en forma de vapor sobre una partícula o se coagulan varias partículas solubles (Boucher et al., 2013; Lohmann et al., 2016). Este proceso ocurre por el tiempo de residencia de las partículas en la atmósfera y permite la formación de un recubrimiento sobre el aerosol (Boucher et al., 2013). Esta película puede cambiar la solubilidad de las partículas en agua hasta convertirlas en hidrofílicas (Boucher, 2015), las propiedades de absorción de radiación solar (Shiraiwa et al., 2010; Conrad and Johnson, 2019; Boucher et al., 2013; Schwarz et al., 2008), la composición química (Knopf et al., 2018; Boucher et al., 2013), su tamaño y densidad (Rudich et al., 2007; Ochoa et al., 2012), sus propiedades como nucleadores de gotas de nube y cristales de hielo (Lohmann and Feichter, 2004; Boose et al., 2016; Wex et al., 2014), las reacciones químicas de las partículas y la biodisponibilidad para la vegetación (Boucher, 2015), entre otros. De esta forma, el envejecimiento permite nuevas interacciones y efectos del aerosol en la atmósfera y sobre el sistema climático.

Por otro lado, la remoción del aerosol de la tropósfera se presenta a través de dos mecanismos principales: el depósito seco y el húmedo. El depósito húmedo involucra el barrido de partículas y gases por hidrometeoros, nubes y precipitación, siendo el mayor mecanismo de remoción de aerosol (Wallace and Hobbs, 2006; Lohmann et al., 2016). En el depósito seco se presenta la colección directa de gases y partículas por la vegetación y la superficie terrestre o acuática, la difusión y el transporte convectivo, siendo procesos lentos y continuos (Wallace and Hobbs, 2006; Pöschl, 2005).

Ambos tipos de depósito afectan de forma diferente a cada tamaño y especie de partículas, siendo predominante el depósito seco en aerosol de gran tamaño, y el húmedo en especies higroscópicas (Boucher et al., 2013). Además de estos mecanismos, otras formas de

remoción involucran la transformación de especies químicas y conversión de gas a partícula (Wallace and Hobbs, 2006).

Para la Ciudad de México, autores como Knopf et al. (2010); Ochoa et al. (2012); Moffet et al. (2010) han estudiado los cambios en las propiedades del aerosol cuando se presentan procesos de envejecimiento. Las partículas entre 0.1 μ m a 1.0 μ m, emitidas por la megalópolis, no presentan cambios sustanciales en su crecimiento luego de seis horas de envejecimiento (Ochoa et al., 2012). El recubrimiento de estas partículas se forma a través de la interacción con gases orgánicos a través de procesos fotoquímicos (Knopf et al., 2010).

La remoción o sus efectos en la concentración de partículas han sido estudiadas por Baumgardner et al. (2009); Molina et al. (2010); Velasco et al. (2008); Gilardoni et al. (2009). Los estudios mencionados previamente han encontrando que la concentración de partículas menores que 1.0 μ m decrece rápidamente, dado que hay remoción por depósito seco o crecimiento de estas por condensación o coagulación. A su vez, se presenta remoción por transporte o depósito húmedo de aerosol orgánico cuando hay episodios de viento superior a 2 m s⁻¹ o HR cercana a 100 %, respectivamente (Gilardoni et al., 2009). Por otro lado, Molina et al. (2010) explican que en la expansión de la ABL en horas de la tarde diluye gases reactivos que son removidos en su reacción con el radical hidroxilo (OH), mientras que en el estudio de Velasco et al. (2008) encuentran que el ozono (O₃) superficial es removido por depósito húmedo en horas de la noche.

1.2.3 Aerosol en la Megalópolis de la Zona Metropolitana del Valle de México (MZMVM)

El aerosol emitido por la MZMVM tiene como origen fuentes comerciales, residenciales e industriales debido a la configuración territorial de la zona. En la mañana se presentan mayores concentraciones de material particulado (PM, por sus siglas en inglés), posiblemente por una inversión térmica de la ABL y el tráfico urbano en estas horas del día (Chow et al., 2002). La mayor parte del PM emitido está compuesto de carbón, sulfatos y nitratos (Chow et al., 2002; Molina et al., 2010; DeCarlo et al., 2008). El material particulado menor que 2.5 micrones (PM_{2.5}, por sus siglas en inglés) contiene principalmente material orgánico, material mineral y sulfatos en distintos porcentajes, mientras que el material particulado mayor que 2.5 micrones y menor que 10 micrones (PM_{grueso}) tiene una composición mayor al 60 % de material mineral (Chow et al., 2002; Querol et al., 2007; Molina et al., 2010). Estos resultados también fueron encontrados dentro de los estudios de Vega et al. (1997) y Miranda et al. (2005), en la década de los 90, donde las fuentes principales de PM son la gasolina de autos, el aerosol orgánico secundario (SOA) y el

material mineral del suelo. Para el caso del $PM_{2.5}$ el 60 % de la masa es proveniente de vehículos y SOA, mientras que para las partículas totales suspendidad (TSP), el 50 % es de material mineral (Vega et al., 1997).

En 1999, la MZMVM emitía en total 5.6×10^6 Mt año⁻¹ de CO, NO_x, SO_x, compuestos orgánicos volátiles (VOCs), PM_{2.5}, PM₁₀ y NH₃ (Baumgardner et al., 2009). Para el 2006, la concentración de PM_{2.5} y PM₁₀ en las zonas urbanas de la MZMVM era de 24 μ g m⁻³-46 μ g m⁻³ y 50 μ g m⁻³-56.0 μ g m⁻³, respectivamente (Molina et al., 2010). Según el inventario de emisiones de la MZMVM, en el 2015 se emitían 93,500 t año⁻¹ de PM₁₀, 68,638 t año⁻¹ de PM_{2.5}, 2.1 x10⁶ de t año⁻¹ de CO y 108 x10⁶ de t año⁻¹ de CO₂, provenientes de fuentes industriales, transporte motorizado y otras fuentes dispersas (SEMARNAT, 2017).

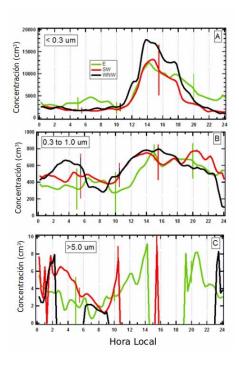


Figura 5: Variación diurna en la concentración numérica de partículas de aerosol en: a) menores que 0.3 μ m, b) entre 0.3 μ m y 1.0 μ m y c) mayores que 5 μ m, normalizadas a condiciones de presión y temperatura estándar. Modificado de Baumgardner et al. (2009).

Baumgardner et al. (2009) estudió el comportamiento y la composición del PM en el observatorio atmosférico Altzomoni, encontrando un ciclo diurno en la concentración de partículas menores que 1.0 μ m, mostrado en la Figura 5. Este ciclo se relaciona con el crecimiento de la ABL de la megalópolis. El estudio manifiesta que las partículas menores que 0.3 μ m pueden formarse a partir de nuevas partículas y de precursores gaseosos. Otro estudio que muestra este comportamiento es el de Caudillo et al. (2020). Por otro lado, que las partículas en modo acumulación son partículas que aumentaron su tamaño por proce-

sos de envejecimiento en la atmósfera (Baumgardner et al., 2009). Las partículas de modo grueso solo se manifiestan cuando los vientos son moderadamente fuertes, antes y después de que el observatorio atmosférico está inmerso dentro de la ABL. Esto sugiere que existe una emisión local de aerosol de los caminos circundantes al observatorio (Baumgardner et al., 2009).

Adicional a las emisiones de la MZMVM, ésta tiene influencia de las emisiones gaseosas de SO₂ y CO provenientes del volcán Popocatépetl, que se convierten en sulfatos a través de procesos químicos acuosos o por adsorción a partículas preexistentes (Raga et al., 1999). Estas emisiones pueden afectar a la ciudad de Puebla, el Valle de México o Cuautla y Cuernavaca según la dirección de los vientos (Grutter et al., 2008). Además, las partículas provenientes de la quema de biomasa son importantes en la región, aumentando la cantidad de carbono orgánico, levoglucosan y potasio soluble (Tzompa-Sosa et al., 2017).

1.2.4 Influencia del aerosol en el sistema climático

El aerosol atmosférico es determinante en el sistema climático ya que puede tener interacciones con procesos biogeoquímicos, el ciclo del agua en la tierra (Boucher et al., 2013); así como una influencia directa en las distintas capas terrestres (e.g., atmósfera, biosfera, océano y criósfera), siendo fundamental para los procesos físicos y químicos que se dan dentro de las capas y entre ellas.

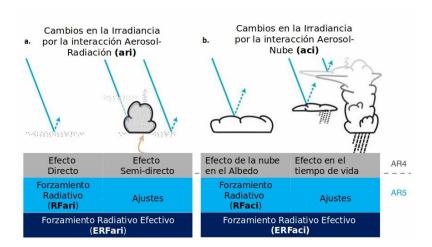


Figura 6: Esquema de las interacciones aerosol-radiación y aerosol-nube. Modificado de Boucher et al. (2013).

Parte de los efectos que tiene sobre el sistema terrestre son los radiativos; que pueden ser directos, semidirectos o indirectos (Lohmann and Feichter, 2004; Harries et al., 2005). Dentro de los efectos directos están la absorción y dispersión de radiación solar y terrestre,

que modifica el balance de energía terrestre y promueve el enfriamiento o calentamiento de la Tierra (Haywood, 2016; Boucher, 2015; Boucher et al., 2013), como se muestra en la Figura 6a. Los efectos indirectos se relacionan con la interacción del aerosol con las nubes y la modificación de las propiedades radiativas de las mismas (Penner et al., 2001), sus propiedades microfísicas, tiempo de vida, y su albedo (Lohmann et al., 2016). El detalle de los distintos efectos indirectos se esquematiza en la figura 6b.

1.2.5 Influencia del aerosol en la formación de nubes

Adicionalmente a sus efectos radiativos, algunas partículas de aerosol pueden actuar como núcleos de condensación de nube (CCN) o núcleos de glaciación (INP) (Boucher et al., 2013), pudiendo afectar la formación de nubes y la precipitación (Lohmann and Feichter, 2004; Vali et al., 2015). Al incrementar la cantidad de CCNs o INPs y por consecuencia el número de gotas de nube y cristales de hielo, se modifican la vida media de la nube, la distribución de tamaños de las gotas de nube y cristales de hielo, la tasa de precipitación y su albedo (Lohmann et al., 2016).

1.3 Nubes

Una nube, según la definición de la AMS (AMS, 2012a), es un agregado visible de gotitas de agua o partículas de hielo suspendidas en la atmósfera. Las nubes se forman principalmente por mecanismos de expansión adiabática, que permiten la disminución de la temperatura y el aumento de la saturación respecto al agua de las parcelas de aire por ascenso vertical en la atmósfera (Lamb and Verlinde, 2011). Los mecanismos principales de enfriamiento de las parcelas de aire son: convección por calentamiento diferencial de la superficie terrestre, convergencia o choque de dos masas de aire de distinta temperatura y densidad; y ascenso topográfico o forzado por barreras orográficas (Wallace and Hobbs, 2006). Estos mecanismos permiten la nucleación o activación de partículas de aerosol presentes en la atmósfera sobresaturada y su conversión a gotas de nube o cristales de hielo (Boucher et al., 2013). Al alcanzar un tamaño suficiente, pueden caer a la superficie como hidrometeoros (e.g., copos de nieve, granizo, gotas de lluvia, gotas de llovizna) (Boucher et al., 2013).

Según el tipo de hidrometeoros que componen la nube, estas se clasifican en tres fases: Nubes calientes (gotas de agua), nubes mixtas (gotas de agua superenfriada y cristales de hielo) y nubes frías (cristales de hielo) (Matus and L'Ecuyer, 2017; Lohmann et al., 2016). Los dos últimos tipos de nubes son muy importantes para el sistema climático debido a que proporcionan la mayor cantidad de precipitación continental, sobre todo en la Zona de Convergencia Intertropical (ZCIT) (Mülmenstädt et al., 2015). Por lo tanto, las nubes frías y las nubes mixtas tienen influencia directa en las distintas actividades humanas, el

ciclo hidrológico global y el balance radiativo. A continuación se amplía la descripción e importancia particular de las nubes mixtas.

1.3.1 Nubes Mixtas

Como se mencionó anteriormente, las nubes mixtas contienen gotitas de nube superenfriada y cristales de hielo que se forman a partir de la nucleación (Mülmenstädt et al., 2015). Las nubes mixtas se encuentran a temperaturas entre los 0 °C hasta -38 °C, límite de la nucleación de hielo homogénea del agua (Lohmann et al., 2016). Las nubes mixtas se presentan con mayor frecuencia entre -20 °C a -25 °C, con un 80 % de ocurrencia, mientras que a temperaturas entre -10 °C a -15 °C se presentan con un porcentaje de ocurrencia mayor al 50 % (Henneberger et al., 2013).

1.3.2 Microfísica de nubes mixtas

La nucleación denota una transición de fase desde un estado molecular menos ordenado a uno más ordenado (Lohmann et al., 2016); en este caso, pasando de vapor de agua a gotas de agua líquida o cristales de hielo, y de agua líquida a cristales de hielo. Existen dos tipos de nucleación de hielo principales: la homogénea y la heterogénea.

1.3.3 Nucleación de hielo homogénea

La nucleación de hielo homogénea se presenta cuando una gotita de nube líquida superenfriada se congela sin la ayuda de un INP que catalice el proceso (Wallace and Hobbs, 2006; Lohmann et al., 2016). Este proceso se presenta típicamente a temperaturas menores que -38 °C y humedades relativas respecto al hielo (HR_i) mayores que 140 %, para tamaños de gotitas del orden de 10 μ m (Pruppacher and Klett, 2010), siendo un mecanismo importante en la tropósfera alta donde se pueden encontrar dichas condiciones (Pruppacher et al., 1998; Heymsfield et al., 2017). La temperatura de nucleación de hielo homogénea depende del tamaño de gota, presentándose menores temperaturas de nucleación de hielo homogénea para tamaños de gota menores. Esta puede variar de -40 °C (radio de gota = 0.33 μ m) a -38 °C (radio de gota = 3 μ m) (Koop, 2004).

1.3.4 Nucleación de hielo heterogénea

La nucleación de hielo heterogénea es dominante en las nubes mixtas y contrario a la homogénea, se presenta cuando el cambio de fase de vapor de agua a un estado sólido, se da con ayuda de un aerosol, a temperaturas mayores que -38 °C y HR_i menores que 140 %. Para la formación de cristales de hielo existen cuatro tipos de nucleación de hielo heterogénea, mostrados esquemáticamente en la Figura 7: congelamiento por inmersión,

congelamiento por contacto, nucleación por depósito y congelamiento por condensación (Vali et al., 2015). Esto ocurre dado que el aerosol permite la nucleación de hielo por diferentes mecanismos dependiendo de las condiciones de temperatura y sobresaturación respecto al hielo en la nube y su tiempo de vida (Lohmann et al., 2016).

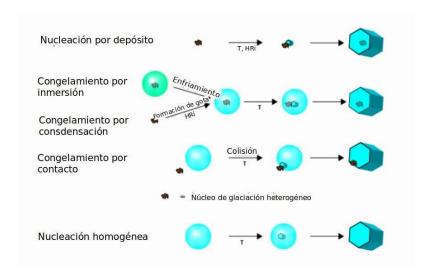


Figura 7: Representación esquemática de las formas de nucleación primaria del hielo. Modificado de Chou (2011).

La nucleación por condensación se presenta cuando se condensa vapor de agua en la superficie de un INP, formando un gotita que se congela inmediatamente (Lohmann et al., 2016). El congelamiento por contacto se presenta cuando un INP colisiona con una gotita de nube superenfriada y en la interfaz entre la partícula, el agua y aire se forma un embrión del cristal de hielo (Lohmann et al., 2016; Kanji et al., 2017). La nucleación por depósito se refiere al proceso en el cual se deposita vapor de agua en un INP y forma un cristal, al haber condiciones de $\mathrm{HR}_i > 100~\%$ (Lohmann et al., 2016), no existiendo fase líquida en este proceso de nucleación de hielo (Kanji et al., 2017). La nucleación por inmersión se explicará con más detalle en el apartado siguiente.

Como lo menciona Vali et al. (2015), la nucleación por depósito y el congelamiento por condensación no están comprobados en la naturaleza y su definición es meramente teórica y experimental. Además, la nucleación por condensación y el congelamiento por inmersión se tratan en la misma categoría de nucleación por ser difíciles de distinguir de forma experimental (Hoose and Möhler, 2012; Murray et al., 2012; Niedermeier et al., 2010; Hoose et al., 2010). Diversas observaciones de las nubes mixtas sugieren que el hielo se forma en escalas de tiempo largas, en presencia de una fase líquida previa (Ervens and Feingold, 2012), sugiriendo que el modo de nucleación de hielo más importante es el congelamiento por inmersión (Ansmann et al., 2008; de Boer et al., 2011; Westbrook and

Illingworth, 2013; Broadley et al., 2012).

1.3.5 Nucleación por inmersión

La nucleación por inmersión ocurre cuando una partícula de aerosol está inmersa en una gotita de nube y cataliza su congelamiento cuando disminuye la temperatura, formando un cristal de hielo (Kanji et al., 2017). El proceso está representado en la Figura 8.

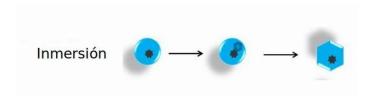


Figura 8: Representación esquemática de la nucleación por inmersión. Modificado de Yakobi-Hancock (2014).

Análisis de nucleación por inmersión: Cámaras de nube

Diferentes técnicas de análisis se han utilizado para estudiar la nucleación por inmersión; entre ellas, las cámaras y celdas de nube, mediciones directas desde la superficie terrestre y con el uso de aviones, mediciones indirectas con satélites y radares, y los modelos climáticos. Una de las técnicas más utilizadas y diversas son las cámaras de nube, diseñadas para estudiar uno o más mecanismos de nucleación de hielo. Permiten simular en un laboratorio o en campo las condiciones termodinámicas de la atmósfera, controlando una o más variables. Dentro de las cámaras de nube que estudian la nucleación por inmersión se encuentran: dinámica e interacción del aerosol en la atmósfera (AIDA), simulador de la interacción aerosol-nube de Leipzig (LACIS), cámara de nucleación de hielo de Zurich (ZINC), cámara de enfriamiento en modo inmersión (IMCA), Cámara de nubes de hielo de Manchester (MICC), túnel de viento (WT), cámara de nucleación de hielo portátil (PINC), cámara de enfriamiento portátil del modo inmersión (PIMCA), espectrómetro de núcleos de hielo (SPIN), cámara de difusión de flujo continuo (CFDC) y cámara rápida de nucleación de hielo (FINCH). Por otro lado, las celdas son: técnica de congelación de gotitas (DFT), balance electrodinámico (EDB), calorímetro diferencial de barrido (DSC), Colorado State University—espectrómetro del modo de inmersión (CSU-IS), etapa fría (CS), matriz de nucleación de hielo de Bielefeld (BINARY) y ensayo de congelación de gotas (DFA) (Cziczo et al., 2017). El tamaño, el diseño y portabilidad varían entre las distintas cámaras.

Dentro de las cámaras más grandes se encuentran la AIDA (Möhler et al., 2003), LACIS (Hartmann et al., 2011) y MICC (Connolly et al., 2012), las cuales superan los 7 m de altura. En el caso de AIDA y MICC se generan las condiciones de supersaturación a través

del bombeo mecánico que genera un enfriamiento por expansión adiabático del aire dentro de la cámara (Möhler et al., 2006; Connolly et al., 2012). Por otro lado, la cámara LACIS combina procesos de difusión de calor y vapor para alcanzar la sobresaturación respecto al hielo (Hartmann et al., 2011).

Las cámaras o celdas de menor tamaño permiten el estudio de las nubes en un espacio más reducido y algunas de ellas son completamente portátiles. Algunas de las usadas más importantes son el EDB (Hoffmann et al., 2013), CSU-CFDC (Rogers et al., 2001), IMCA (Lüönd et al., 2010), CS (Durant and Shaw, 2005) y BINARY (Budke and Koop, 2015).

El EDB permite que una gotita de nube y partículas de aerosol leviten dentro de una cámara. La interacción entre ambas dentro de la cámara permite que la gotita colecte partículas de aerosol, las cuales permitirán el congelamiento posterior de la gotita al disminuir la tmeperatura dentro de la cámara (Hoffmann et al., 2013). La CSU-CFDC es una cámara con un espacio anular entre dos cilindros, que permite cambios en la supersaturación respecto al hielo entre los cilindros al cambiar la temperatura dentro la cámara (Rogers et al., 2001). En la región saturada se forman gotas y cristales de hielo, que crecen hasta pasar a la región no saturada respecto al agua, donde las gotas se evaporan. Esto, con el fin de exagerar la diferencia entre los cristales formados (i.e., 3 μ m) y los residuos de gotas de nube más pequeños (i.e., 0.5 μ m) y poder detectar los cristales mayores que este tamaño (Rogers et al., 2001). El ensamble de la cámara permite el control de la temperatura de los dos cilindros y supersaturación de forma independiente.

Las cámaras ZINC e IMCA están acopladas entre sí para el estudio de la nucleación por inmersión (Lüönd et al., 2010). Estas, mejoran el modelo de la CSU-CFDC, pasando de una geometría cilíndrica a un ensamble de platos planos paralelos, mejorando la humectabilidad del equipo y evitando la formación falsa de núcleos de hielo (Stetzer et al., 2008). Dentro de las técnicas más portátiles que funcionan con un principio de operación similar está el SPIN (descrita por Garimella et al. (2016)) y la PINC, construida para el uso en aviones (Chou et al., 2011). A ésta última, se le añadió la PIMCA para la medición del congelamiento por inmersión donde se garantiza que solo una partícula de aerosol está inmersa en cada gota de nube (Kohn et al., 2016).

Otro tipo de técnicas (i.e., BINARY y DFA) estudia la nucleación por inmersión a través de la formación de gotas de nube en compartimentos individuales. La cámara BINARY es un aparato óptico para medir el congelamiento de gotas de nube de 1.0 μ L, ubicadas en un cubre objetos de vidrio hidrofóbico con un separador entre ellas, para

prevenir el crecimiento de cristales de hielo a expensas de gotas superenfriadas (i.e., Proceso Weneger-Bergeron-Findeisen). Las gotas contienen una solución del INP a estudiar con agua doblemente destilada, y son ubicadas en los compartimentos con ayuda de una micropipeta (Budke and Koop, 2015). Adicionalmente se utiliza la técnica DFT para el congelamiento por inmersión, la cuál será detallada más adelante ya que es la utilizada en esta tesis.

1.3.6 INPs

Un INP es una partícula de aerosol que disminuye la barrera de energía para la formación de un cristal de hielo, catalizando el proceso de nucleación de hielo a temperaturas mayores que -38 °C y HR_i menores que 140 % (Kanji et al., 2017). Los diferentes tipos de partículas de aerosol atmosférico catalizan el cambio de fase a distintas temperaturas. Según las propiedades fisicoquímicas del aerosol, la eficiencia o temperatura de nucleación de hielo es diferente (Kanji et al., 2017). La eficiencia está determinada por un conjunto de propiedades del aerosol, explicadas a continuación.

La insolubilidad o estado sólido del aerosol es necesario para que se presenten sitios activos, que permiten que inicie el proceso de nucleación de hielo con mayor rapidez y con la necesidad de un menor número de moléculas de agua (Lohmann et al., 2016). Los sitios activos pueden ser ser grietas, imperfecciones, poros, cavidades o escalones en la partícula (Marcolli, 2014). La probabilidad de ocurrencia de estas imperfecciones dependerá del área superficial de la partícula (Kanji et al., 2017; Welti et al., 2009). El tamaño es otra característica importante de los INPs ya que la probabilidad de encontrar sitios activos aumenta conforme aumenta el tamaño de la partícula; por lo que las partículas pequeñas (<500 nm) son menos efectivas en su actuación como INPs (Niedermeier et al., 2015).

Otra característica importante de los INPs es la capacidad de formación de puentes de hidrógeno con moléculas de agua, lo cual ayuda a la retención de moléculas de agua en la superficie de la partícula (Kanji et al., 2008). Esta característica se evidencia en los fragmentos de partículas biológicas, donde las macromoléculas de la membrana celular son las responsables de promover la nucleación de hielo (Kanji et al., 2017). Adicionalmente, la estructura cristalina de los INPs puede tener afinidad con la forma hexagonal del hielo e inducir la formación y orientación de cristales (Kanji et al., 2017), modelando el plano del cristal de hielo (Glatz and Sarupria, 2018); esta propiedad se llama epitaxia. No existe consenso en la comunidad científica sobre la importancia de todas las propiedades y la determinación de qué propiedad es más o menos relevante para que un aerosol sea un INP eficiente (Kanji et al., 2017).

1.3.7 INPs y su eficiencia en la nucleación por inmersión

Las partículas de aerosol que tienen la capacidad de ser INPs son poco comunes, teniendo concentraciones de menos de una en un millón de partículas de aerosol (Andreae and Rosenfeld, 2008). En la Figura 9, Kanji et al. (2017) compila diversos estudios de campo de distintos tipos de INPs. Se puede observar que las partículas biológicas (color verde) inician el proceso de nucleación de hielo a temperaturas más cercanas a 0°C (comenzando en -5 °C y llegando hasta -25 °C). La temperatura de nucleación de las partículas marinas es comparable con las biológicas a pesar de tener una menor concentración de INPs. Por otro lado, el polvo mineral (amarillo, naranja) nuclea hielo entre -10 °C a -40 °C, mientras que las partículas de quema de biomasa (círculos rojos) y las suburbanas (diamantes café) nuclean a temperaturas inferiores a los -20 °C.

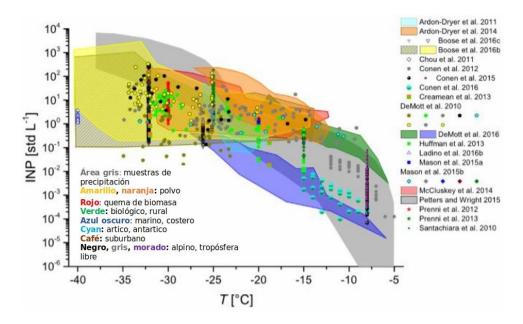


Figura 9: Resumen de la concentración de INPs en función de la temperatura de nucleación de hielo en estudios de campo. Las unidades de concentración de INPs son en condiciones estándar (1013 mbar y 0 °C). Modificado de Kanji et al. (2017).

Con base en los objetivos de esta tesis se presenta un compendio de la eficiencia de nucleación por inmersión de diferentes tipos de aerosol.

Polvos minerales

Las partículas de polvo mineral son consideradas como los INPs más importantes por su habilidad de nucleación de hielo y su concentración en la atmósfera por las altas tasas de emisión, de los desiertos, suelos áridos, volcanes y suelos agrícolas (Kanji et al., 2017), calculadas entre 90 Mt y 2,000 Mt por año (Webb and Pierre, 2018). Dadas las diferentes fuentes de emisión y composición, la eficiencia en la nucleación por inmersión varía. En

general para la nucleación por inmersión, las partículas de polvo mineral nuclean a -21,5 °C aproximadamente, pero pueden actuar como INPs a temperaturas más altas o más bajas según la fracción que contengan de K-feldespato, el tamaño de la partícula y su concentración en la gota de nube (Kanji et al., 2017).

Los minerales de feldespato dominan la nucleación por inmersión en condiciones de nube mixta, a pesar de ser un componente minoritario del polvo emitido en regiones áridas (Atkinson et al., 2013; Zolles et al., 2015). Estos nuclean a temperaturas de -15 °C para el K-feldespato y -18 °C para el Na/Ca-feldespato (Atkinson et al., 2013). Temperaturas similares fueron encontradas por Peckhaus et al. (2016) para diferentes polvos minerales ricos en ambos tipos de feldespato. Este mismo comportamiento es descrito por Augustin et al. (2013), encontrando que el K-feldespato influencia de forma directa el comportamiento de diferentes polvos minerales, incluido el Arizona Test Dust (ATD).

Según los estudios de Niedermeier et al. (2010), la eficiencia de nucleación por inmersión del ATD, con partículas de 300 nm puras o recubiertas con distintos ácidos, se presenta en un rango de temperatura entre -34 °C y -40 °C. Los resultados presentados indican que las partículas sin recubrimientos son más eficientes dado que sus sitios activos no están modificados u obstruidos por el recubrimiento (Niedermeier et al., 2010). La concentración de ATD en las gotas de nube también es importante en la nucleación de hielo. En el estudio de Marcolli et al. (2007), se encuentra que el ATD congela gotas superenfriadas desde -17 °C hasta temperaturas de -36 °C, dependiendo de su concentración. Estas partículas pueden influenciar en la concentración de INPs en regiones alejadas a su fuente de emisión, como es el caso de la Península de Yucatán, donde el polvo mineral proveniente de África promueve la nucleación por inmersión a temperaturas tan altas como -9 °C (Córdoba et al., 2020).

El estudio de Arnold et al. (1998) demuestra que entre el 64 % y el 68 % de la composición de arenas del Sahara en el Caribe y en muestras colectadas en el Pacífico Norte son Ilita NX. Los resultados de Broadley et al. (2012) indican que la Ilita nuclea por inmersión entre los -27 °C y los -38 °C, incrementando la eficiencia de nucleación de hielo conforme aumenta el área superficial de las partícula. Otro importante mineral que ha sido estudiado es la Caolinita, la cual nuclea por inmersión a temperaturas promedio de -33 °C a -35 °C, promoviendo el proceso de nucleación por inmersión a temperaturas tan altas como -25 °C (Welti et al., 2012; Lüönd et al., 2010).

Jahl et al. (2021) encontraron que el envejecimiento de las partículas de polvo mineral recubiertas puede generar que los recubrimientos se remuevan, y se incremente la densidad

de sitios activos en las partículas, promoviendo la nucleación por inmersión. Adicionalmente, encontraron que la actividad nucleadora del polvo mineral no cambia significativamente cuando es recubierto con SOA proveniente del α -pineno.

Quema de Biomasa, Hollín y ceniza

Las partículas provenientes de quema de biomasa se presentan por procesos de combustión, con 77 Tg año⁻¹ de PM_{2.5} emitidos globalmente, en promedio (Andreae, 2019). Estas pueden jugar un papel importante en la formación de nubes frías y mixtas, dada su gran concentración en la atmósfera. A pesar de ello, no todas las partículas de quema de biomasa son eficientes en la nucleación por inmersión debido a su composición química, que depende de la forma de combustión, el tipo de vegetación u origen de la combustión y su envejecimiento (Hoose and Möhler, 2012; Fornea et al., 2009). Recientemente, Jahl et al. (2021) encontraron que es posible que algunas partículas de hollín emitidas por quema de biomasa (QB) actúen como INPs a temperaturas más altas (T> -35 °C), comparadas con las del hollín proveniente de combustibles fósiles, debido a su susceptibilidad para oxidarse. El mismo estudio encuentra que la actividad nucleadora de las partículas de QB depende en gran medida de la composición del combustible, las condiciones de combustión, la dilución de las partículas y las condiciones atmosféricas que rodean las plumas de QB; factores que son importantes en el análisis de la habilidad nucleadora de hielo de partículas de QB envejecidas.

Uno de los tipos de partículas de quema de biomasa que se produce por quema de combustibles fósiles es el hollín o BC, el cual tiene una amplia variación en su eficiencia de nucleación de hielo (Fornea et al., 2009) y puede representar hasta el 64 % de las partículas provenientes de quema de biomasa (McCluskey et al., 2014). A pesar de ello, un estudio reciente encontró que el BC de incendios forestales contribuye hasta en un 10 % en la concentración de INPs (Jahl et al., 2021). Popovicheva et al. (2008), estudió la capacidad nucleadora de diferentes tipos de BC, encontrando que ésta depende principalmente del comportamiento del hollín en el agua. Las características que modifican este comportamiento son la densidad, el tamaño y la capacidad de retención de vapor de agua de la partícula. Según su estudio, el hollín más eficiente es el que tiene alta porosidad, está aglomerado y homogéneamente distribuido. Por el contrario, el menos eficiente corresponde al hollín hidrofóbico. Otro determinante de la eficiencia del hollín es su envejecimiento y posibles recubrimientos. Ambas propiedades cambian la HR_i a la cual nuclean (Kanji et al., 2017). El estudio de Córdoba et al. (2020) encontró que partículas provenientes de la QB de Centroamérica y México actúan como INPs por inmersión a temperaturas por debajo de los -19 °C, siendo los INPs con menor eficiencia encontrados en la Península de Yucatán. La ceniza proveniente de la QB o de fuentes industriales puede contribuir a la nucleación de hielo por inmersión a distintas temperaturas, dependiendo de su composición química, morfología y tamaño (Umo et al., 2019). La habilidad nucleadora de las cenizas se puede comparar en algunos casos con la del material mineral proveniente de los desiertos o de los suelos agrícolas (Umo et al., 2019; Grawe et al., 2018; Umo et al., 2015). Las partículas de ceniza provenientes de carbón nuclean hielo por inmersión a temperaturas por debajo de -26 °C, con comportamientos comparables al polvo mineral (Grawe et al., 2018). Por otro lado, Umo et al. (2015) encontraron que la ceniza proveniente de diversas fuentes (doméstica, madera y de carbón) comienza el proceso de nucleación por inmersión a temperaturas tan altas como -12 °C, con una mayor eficiencia de nucleación entre -17 °C y -27 °C.

Aerosol Orgánico Secundario

Otro tipo importante de partículas emitidas por los centros urbanos debido a la quema de combustibles es el SOA, resultantes de la conversión gas-partícula de VOC's (Kanji et al., 2017). Considerar la eficiencia de nucleación de hielo del SOA es de gran importancia debido a las altas emisiones de SOA y la variación en su composición, sobre todo en zonas urbanas. El estudio de Wang et al. (2012) indica que SOA nuclea a temperaturas inferiores a -31 °C. Además, los autores encuentran que al aumentar el nivel de oxidación del SOA, aumenta la higroscopicidad de las partículas y por lo tanto, su eficiencia de nucleación de hielo. Por su parte, en el artículo de Ignatius et al. (2016) se muestra que el SOA viscoso derivado del naftaleno, nuclea por inmersión entre -35 °C y -40 °C, con HR_i entre 125 % y 155 %. El estudio de Knopf et al. (2010) encontró que el SOA proveniente de las emisiones antropogénicas de la Ciudad de México promueven el proceso de nucleación, principalmente a través de la nucleación por depósito, a temperaturas por debajo de los -38 °C y RH_i superiores a 115 %.

Ceniza volcánica

El efecto nucleante de la ceniza volcánica ha sido estudiado en eventos de expulsión de ceniza de distintos volcanes en el mundo, teniendo diversos resultados dependiendo la composición del material expulsado, y el contenido de K-feldespato Schill et al. (2015). El estudio de Fornea et al. (2009) indica que la temperatura de congelamiento por inmersión de partículas provenientes del Monte St. Helens es de -18.3 °C, en promedio. Por su parte, el estudio de Durant et al. (2008) indica congelamiento por inmersión a los -22 °C en promedio, para muestras de distintos volcanes en el mundo con distintos tipos de lava. Los resultados presentados por Durant et al. (2008), coinciden con estudios más recientes

realizados por Gibbs et al. (2015) en el volcán Minoan, Grecia. Adicionalmente, Schill et al. (2015) estudiaron la nucleación por inmersión de la ceniza de tres volcanes diferentes ubicados en Guatemala, Montserrat y Nueva Zelanda, encontrando que el material expulsado de solo uno de ellos (Taupo, Nueva Zelanda) promueve la nucleación por inmersión. Esta ocurre a temperaturas por debajo de los -26 °C.

Bioaerosol

El bioaerosol son las partículas de origen biológico (e.g., bacterias, hongos, polen, virus, líquenes, exudados y fragmentos de plantas) que se generan a partir de fuentes naturales como océanos, vegetación, suelos, lagos y organismos vivos (Kanji et al., 2017). Al igual que otras partículas, pueden nuclear hielo dependiendo de la combinación de características para ser un buen INP y de su concentración en la atmósfera. Los estudios se han enfocado en la efectividad de los fragmentos biológicos, pero se ha encontrado que los exudados también pueden nuclear en condiciones de nubes mixtas (Wilson et al., 2015).

Dentro de las biopartículas más estudiadas está el SnomaxTM como producto industrial utilizado para la producción artificial de nieve, que contiene la bacteria *Pseudomonas syringae*. La actividad nucleadora del Snomax se ve determinada por los complejos de proteínas de la membrana exterior de las bacterias (Pandey et al., 2016; Hartmann et al., 2013). El SnomaxTM tiene habilidad de nucleación de hielo entre -6.6 °C y -9.5 °C según el tamaño de la gota formada sobre la biopartícula (Hartmann et al., 2013). Por otro lado, el estudio de Wex et al. (2015) indica que la actividad nucleadora del Snomax comienza a partir de los -2 °C, con un incremento en el congelamiento entre los -6 °C y los -8 °C, dependiendo del tamaño del INP. Además, este estudio encuentra que todas los complejos proteicos activos en las bacterias se encuentran completamente congelados a -12 °C (Wex et al., 2015).

Al igual que el SnomaxTM, la actividad nucleadora del polen se ve determinada por sus macromoléculas nucleadoras de hielo activas (INA). En los experimentos de Augustin et al. (2013) se determinó la eficiencia de nucleación de hielo de dos tipos de polen con distintos orígenes, demostrando que pueden existir diversos tipos de macromoléculas INA. En los experimentos de nucleación por inmersión se encuentra que el polen proveniente de República Checa y de Suecia comienza a nuclear entre -19 °C y -17 °C, respectivamente, con la diferencia que en este segundo polen se presentan dos modos de actividad nucleadora (entre -17 °C a -20 °C, y entre -20 °C a -27 °C).

Knopf et al. (2011) estudiaron la nucleación de hielo por diatomeas marinas en distintas

partes de la región oceánica. El estudio encontró que las diatomeas enteras y sus fragmentos nuclean por inmersión a temperaturas superiores a los -33 °C. A su vez, Wilson et al. (2015) estudiaron el efecto del aerosol marino, específicamente los exudados y células de la diatomea *Thalassiosira pseudonana*, en la formación de INPs, encontrando que su actividad nucleadora comienza a los -28 °C.

1.4 Motivación y justificación

Para mejorar el entendimiento de los procesos de interacción aerosol-nube, se planea responder la siguiente pregunta: ¿El aerosol emitido por la MZMVM es más eficiente en la formación de nubes mixtas que las partículas transportadas desde grandes distancias hacia megalópolis?. Para ello, se deben conocer algunas de las características fisicoquímicas (i.e., tamaño y composición química) de las partículas de aerosol recolectadas en el observatorio atmosférico Altzomoni y la eficiencia de estas para actuar como INPs. La altitud del observatorio (i.e., 3,985 m.s.n.m.) permite medir el aerosol dentro de la ABL proveniente de los núcleos urbanos cercanos al observatorio, y el aerosol dentro de la FT, dado que el observatorio está inmerso durante 1/3 del día (i.e., desde el medio día hasta horas de la tarde) dentro de la ABL (Baumgardner et al., 2009). Adicionalmente, Altzomoni se ve influenciada por aerosol proveniente de las quemas de biomasa alrededor del observatorio (Molina et al., 2010), pero no por otro tipo de fuentes locales de contaminantes antropogénicos, debido a su ubicación dentro del parque nacional Izta-Popo-Zoquiapan (Baumgardner et al., 2009). Cabe resaltar que la eficiencia se define en este caso como la temperatura a la que inicia el proceso de nucleación. En este caso, el aerosol emitido es más eficiente si comienza su proceso de nucleación a temperaturas más cercanas a 0°C.

Actualmente, solo existen dos estudios sobre INPs en el Valle de México, realizados por Knopf et al. (2010) y Pereira et al. (2021). El estudio de Knopf et al. (2010) concluye que las partículas de aerosol emitidas por el Valle tienen una baja eficiencia de nucleación de hielo debido a su composición química y origen. Estas partículas son de origen antropogénico, compuestas de SOA y polvo o sulfatos recubiertos por material orgánico. Además, el estudio indica que hay una producción de seis cristales de hielo por litro de aire en el Valle en condiciones de nubes cirrus (e.g., T<-38 °C). Por otro lado, el estudio de Pereira et al. (2021) encuentra mayores concentraciones de INPs (entre 4.4x10² L⁻¹ y 4.4x10⁵ L⁻¹) en un rango de temperaturas de -9 °C a -24 °C, para muestras de agua de lluvia y agua de nube. Al contar con sólo dos estudios sobre INPs para la zona de muestreo, hay un entendimiento escaso acerca de la influencia de las partículas de aerosol en la formación de nubes mixtas sobre la MZMVM. Por lo tanto, este trabajo intentará aportar al entendimiento de la interacción aerosol-nube en la MZMVM, incrementando el conocimiento sobre la formación

de nubes en regiones tropicales. La tesis se centrará en el estudio de nubes mixtas dada su importancia para el ciclo hidrológico en latitudes tropicales continentales (Mülmenstädt et al., 2015).

La importancia de este estudio radica en que la representación de las nubes en los modelos climáticos tiene una alta incertidumbre para el estudio de cambios en el sistema climático, debido a la falta de entendimiento de los procesos microfísicos y la interacción aerosol-nube (Boucher et al., 2013). Así mismo, las pocas parametrizaciones de los procesos de nucleación de hielo disponibles dentro de los modelos se basan en mediciones llevadas a cabo en latitudes medias debido a la falta de estudios en latitudes tropicales. Para el territorio mexicano solo hay tres estudios a cerca de núcleos de glaciación; cuatro en el Golfo de México (i.e., Ladino et al. (2019); Rosinski et al. (1988); Córdoba et al. (2020) y Ladino et al. (2020)), y dos desarrollados en la Ciudad de México (i.e., Knopf et al. (2010) y Pereira et al. (2021)).

1.5 Hipótesis

Las partículas de aerosol emitidas por la MZMVM que se encuentran dentro de la capa límite son ineficientes como núcleos de glaciación debido a sus propiedades fisicoquímicas, comparadas con las partículas de aerosol transportadas dentro de la tropósfera libre, provenientes de otras fuentes de emisión.

1.6 Objetivos

Determinar la influencia del aerosol emitido por la MZMVM y el presente en la tropósfera libre en la formación de nubes mixtas.

- Cuantificar la variabilidad de la concentración de los núcleos de glaciación presentes en la capa límite y la tropósfera libre para diferentes épocas del año, teniendo en cuenta los efectos de las variables meteorológicas.
- Relacionar las propiedades fisicoquímicas del aerosol atmosférico recolectado con su eficiencia como INPs.
- Identificar las épocas del año y fuentes de emisión de los INPs más eficientes.

2 Metodología

2.1 Área de estudio

La MZMVM se encuentra en la zona central de México y la integran la Ciudad de México, el Estado de México, Hidalgo, Puebla, Morelos, Querétaro y Tlaxcala, como se muestra en la Figura 10. La región cuenta con una población de mas de 37 millones de personas (SEMARNAT, 2017), y representa el 5 % del área total de la República Mexicana, con 98,943 km² (SEMARNAT, 2017).

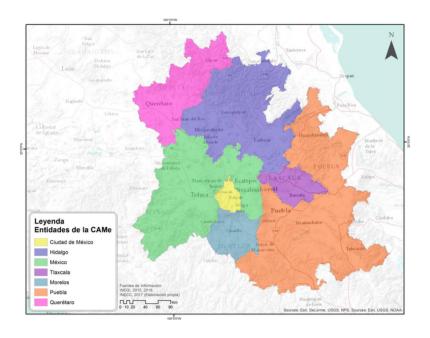


Figura 10: Entidades que conforman la megalópolis de la ZMVM (Comisión Ambiental de la Megalópolis, 2018)

La MZMVM cuenta con una temperatura máxima promedio entre 20 °C a 35 °C y una temperatura mínima entre 0 °C a 20 °C a lo largo del año, dependiendo de la época (SE-MARNAT, 2017). La precipitación en la región va de unos cuantos milímetros mensuales hasta 200 mm en promedio, variando entre subregiones de la megalópolis y siendo mayor para los meses de junio a octubre (SEMARNAT, 2017).

Las actividades humanas en esta zona producen altas concentraciones de gases y partículas provenientes de operaciones industriales, vehículos motorizados y generación de energía eléctrica (SEMARNAT, 2017). En la MZMVM se concentran actividades industriales, comerciales y de servicios diversos como el desarrollo de la industria petrolera, industria automotriz y manufacturera (Nieto, 2013). Además, parte importante de la megalópolis cuenta con áreas dedicadas a la agricultura que juntas suman más de cinco millones de hectáreas (SEMARNAT, 2017), las cuales generan emisiones significativas cuando se quema

la biomasa proveniente de los cultivos (Molina et al., 2007; Salcedo et al., 2006).

2.2 Zona de muestreo

Para determinar la influencia del aerosol emitido por la MZMVM en la formación de nubes mixtas se realizaron diversas campañas de muestreo durante el 2019 y 2020 (Tabla 1) en el observatorio atmosférico Altzomoni (19.1187°N, 98.6552°W). Se eligió el observatorio como el lugar idóneo debido a su ubicación estratégica, la cual permite estudiar el aerosol atmosférico emitido por la megalópolis. Se encuentra entre los volcanes Popocatépetl e Iztaccíhuatl, los Valles de la Ciudad de México (60 km al noroeste), Puebla (50 km al este) y Cuernavaca (70 km al suroeste), como se muestra en la Figura 11. Su altitud es de 3,985 m.s.n.m (RUOA, 2020) y 1,735 m por encima del nivel del Valle de México. La altura del observatorio permite la recolección de partículas atmosféricas emitidas por la MZMVM presentes en la ABL, y las partículas transportadas hasta la megalópolis, como fue explicado anteriormente (Ver Figura 2).

La temperatura promedio en el observatorio es de 4.9 °C, con una oscilación térmica diaria de 6.1 °C, en promedio (RUOA, 2020). La velocidad media del viento es de 4.3 \pm 2.4 m s⁻¹, con vientos máximos de 32 m s⁻¹, provenientes de dos direcciones principales: NEE-SE (48 %) y O-NO (31 %) (RUOA, 2020). A 200 m al Noreste del observatorio se encuentra el refugio alpino Altzomoni y a 100 m al suroeste, se encuentra un conjunto de antenas de telecomunicaciones.

Las secciones consiguientes incluyen una descripción detallada de las campañas de muestreo, los equipos utilizados y los métodos o técnicas con las que se analizaron las muestras recolectadas en Altzomoni.



Figura 11: Ubicación del observatorio atmosférico Altzomoni. Modificada de: Google Earth, 2019.

2.3 Campañas de muestreo

Las campañas de muestreo de las partículas de aerosol se llevaron a cabo en cuatro épocas del año diferentes: quema de biomasa (QB) en abril, quema de biomasa-contingencia (QBC) en mayo, sequía de medio verano (SMV) entre julio y agosto y lluvias (LL) en septiembre, dado que la composición y concentración del aerosol puede cambiar para las distintas épocas del año (Sun et al., 2015; Kim et al., 2017; Freney et al., 2016); sobre todo, en la época de intensificación de quema de biomasa en zonas aledañas (Baumgardner et al., 2009; Tzompa-Sosa et al., 2017) y en la llegada de polvo mineral africano al territorio mexicano (Ramírez-Romero et al., 2021; Córdoba et al., 2020). En el 2019-2020 se realizaron en total siete mini-campañas de muestreo. La Tabla 1 muestra las fechas de las diversas campañas. Es importante resaltar que se nombró como SMV a la mini campaña de julio-agosto, dado que la canícula es el evento meteorológico más representativo durante estos meses (Perdigón-Morales et al., 2018). Se decidió separar los resultados de las dos mini-campañas en la época de quema de biomasa (QB y QBC) dado que en la época QBC se presentó un evento de Contingencia ambiental en la Ciudad de México, siendo de interés evaluar el efecto de una mayor concentración de partículas de aerosol y sus propiedades fisicoquímicas particulares sobre la concentración de INPs.

Se tomaron muestras de aerosol en dos momentos del día: medianoche-madrugada, durante seis horas (12:00 h am a 6:00 h am), y mediodía-tarde, durante cinco horas (12:00 h pm a 5:00 h pm o 1:00 h pm a 6:00 h pm) para obtener aerosol dentro de la FT y la ABL, respectivamente. Los horarios de recolección se basaron en el estudio de García-Franco et al. (2018), donde se determina la altura de la ABL de la MZMVM y las horas donde esta supera la altitud de Altzomoni. Estas muestras se recolectaron con el MicroOrifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI) sobre un cubre objetos de vidrio, como se explicará más adelante (ver Sección 2.4), teniendo un total de 29 muestras útiles, con seis platitos (por muestra) para las diferentes campañas. La variación en el tiempo de recolección del aerosol se definió en función de la concentración numérica de aerosol in-situ para evitar la sobresaturación de partículas sobre los platitos de vidrio, con el fin de evitar que se perjudique el crecimiento de gotas por la competencia entre ellas por el vapor de agua disponible. La concentración numérica del aerosol fue determinada en paralelo con la recolección de muestras en el MOUDI. A pesar de ello, el 33 % de los platitos totales no pudieron ser utilizados, teniendo como resultante 116 platitos útiles.

Adicionalmente, se usaron filtros de Teflon® de 47 mm de diámetro para recolectar partículas durante 24 h seguidas con el fin de analizar la composición elemental y de

aniones y cationes, con las técnicas explicadas más adelante (ver Sección 2.5). Las bajas concentraciones de partículas en Altzomoni no permitió una resolución temporal mayor en estos filtros dado que se corría el riesgo de no detectar iones y elementos en las muestras.

Tabla 1: Fechas 2019-2020 de las campañas de muestreo en las distintas épocas del año.

Campaña	2019-2020		
Campana	Fecha Inicial	Fecha Final	
Quema de Biomasa (QB)	13/04/2019	17/04/2019	
Quema de Biomasa-Contingencia (QBC)	11/05/2019	17/05/2019	
Sequía de Medio Verano (SMV)	27/07/2019	01/08/2019	
Lluvias (LL)	12/09/2019	14/09/2019	
Frentes Fríos (FF)	04/02/2010	07/02/2020	

Al finalizar cada sesión de muestreo, todas las muestras fueron individualmente almacenadas en cajas Petri de 60 mm, rotuladas con fecha, hora, lugar y equipo, selladas con Parafilm para evitar el ingreso de humedad, y refrigeradas a 4 °C hasta el momento de su análisis.

2.3.1 Disposición de equipos

Los equipos de muestreo se instalaron sobre le techo del Observatorio Atmosférico Altzomoni, a 2 m sobre el nivel del suelo; con el fin de evitar que las partículas resuspendidas del suelo pudieran afectar las mediciones. En cada uno de los muestreos los equipos se instalaron en el mismo lugar para asegurar un muestreo comparable entre las mini-campañas. Estos se encontraban a menos de un metro de distancia entre ellos sobre la terraza de muestreo, permitiendo la recolección homogénea de partículas de aerosol por los diferentes equipos de muestreo. Al estar a la intemperie, los equipos se instalaron dentro de cajas de madera para evitar el daño de los mismos. Las cajas de madera cuentan con orificios en la parte superior para permitir que la recolección y conteo de partículas pudiera hacerse sin afectaciones. Las conexiones eléctricas se envolvieron en plástico y cinta para evitar cortocircuitos.

2.4 Equipos

2.4.1 MOUDI

El MOUDI es un impactador inercial de cascada que sirve para colectar partículas de aerosol de forma selectiva (Chow and Watson, 2007; Marple et al., 1991). El equipo clasifica las

partículas de acuerdo con su diámetro aerodinámico, con la misma velocidad terminal que la partícula de interés (DeCarlo et al., 2004). Los diámetros de las partículas clasificadas por el MOUDI van desde $0.18~\mu m$ hasta $10~\mu m$ en el punto de corte del equipo, cuando se tiene un flujo de $30~L~min^{-1}$ (Marple et al., 1991). El flujo de aire entra por el equipo y a través de múltiples boquillas ubicadas en cada etapa y por la rotación del equipo, se colectan las partículas uniformemente en platitos de vidrio (Marple et al., 1991). El MOUDI utilizado en esta tesis es modelo 100R fabricado por MSP Corp., Minneapolis, USA.



Figura 12: a) rotador, etapas y manómetros del MOUDI. b) impactador de cascada del MOUDI y sujetador del cubreobjeto de vidrio para cada etapa.

El equipo se divide en dos partes principales: el impactador de cascada y el rotador. Estos se complementan en un solo montaje, donde el rotador hace girar, por medio de engranajes, las distintas etapas del MOUDI, las cuales se acoplan al rotador evitando que el impactador se mueva de su lugar (ver Figura 12 a).). El rotador incluye dos manómetros que controlan el flujo de aire que pasa a través del equipo, en sus diferentes etapas. El manómetro superior monitorea la presión en las cinco primeras etapas del equipo e indica el flujo a través del equipo, mientras que el manómetro inferior monitorea la presión de las etapas inferiores (Marple et al., 1991).

El impactador de cascada del MOUDI 100R cuenta con ocho etapas diferentes, con orificios tamaños distintos por los cuales pasa el flujo de aire con partículas de aerosol; además, una novena etapa que se cubre con un filtro de cuarzo para evitar que las partículas residuales ingresen a la bomba de succión de aire del equipo (Marple et al., 1991).

Tabla 2: Número de etapa del MOUDI y diámetro del aerosol impactado en cada una.

Etapa	Tamaño $[\mu m]$
Entrada	18.0
1	18.0-10.0
2	10.0 - 5.6
3	5.6 - 3.2
4	3.2-1.8
5	1.8-1.0
6	1.0-0.56
7	0.56 - 0.32
8	0.32-0.18

Las partículas caen de forma inercial en el plato impactador dependiendo de su diámetro aerodinámico a través de los orificios distribuidos circularmente, garantizando su depósito uniforme. El número y diámetro de los orificios dependen de la etapa correspondiente. Los rangos de tamaño aerodinámico de las partículas y de los orificios se enuncian en la Tabla 2. Los platos impactadores de cada etapa son sostenidos e inmovilizados por imanes que se encuentran en el sujetador de la etapa correspondiente.

Los sustratos de distintos materiales (aluminio, Teflon®, policarbonato, entre otros) se ubican en los platos impactadores y se sujetan con aros (Marple et al., 1991). Para determinar la concentración de INPs a través de la técnica DFT se utilizan cubre objetos de vidrio de 22 mm como sustrato. Al ser de menor tamaño que los aros sujetadores del MOUDI, el grupo de investigación de Allan Bertram de la Universidad de British Columbia diseñó sujetadores especiales de aluminio para que el sustrato quede estático en cada etapa. Este diseño de sujetadores es usado en el UNAM-MOUDI-DFT y se muestra en la Figura 12b).

Principio de recolección de partículas y funcionamiento del MOUDI

El número de Stokes (St) es el parámetro que gobierna la colección de las partículas en el MOUDI, y se define como (Marple et al., 1991):

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

$$V_o = \frac{q}{\pi} \frac{W^2}{2}$$

Donde, ρ_p es la densidad de la partícula, C es la corrección de deslizamiento, V_o es el promedio de la velocidad del aire en el orifico de salida, D_p es el diámetro de la partícula, μ es la viscosidad del fluido, W es el diámetro del orificio y q es la tasa de flujo volumétrico a través del orificio. El número de Stokes es un parámetro adimensional que se utiliza para

predecir si una partícula se impactará en los platos colectores o si seguirá en la corriente de flujo de aire, hasta impactar en una etapa posterior (Marple et al., 1991).

El flujo de aire entra por el orificio principal del MOUDI, ubicado en la parte superior del sistema. Este flujo pasa por cada una de las etapas del MOUDI a través de los orificios anteriormente descritos y detallados en la Tabla 2. Cuando las partículas inmersas en el flujo son lo suficientemente grandes, se impactan inercialmente en el plato de vidrio, mientras que las partículas de menor tamaño continuarán en el flujo (Marple et al., 1991). Debido a la disminución del tamaño de los orificios conforme aumentan las etapas del equipo, la velocidad del flujo aumenta y se pueden recolectar partículas cada vez más pequeñas (Marple et al., 1991). En la Figura 13 se muestra la forma en que quedan impactadas las partículas en los sustratos de vidrio.



Figura 13: Partículas de aerosol impactadas en los cubreobjetos de vidrio en las etapas 6 y 7 del MOUDI, correspondientes al muestreo del 16/05/19, entre las 12:00 h y las 15:00 h.

2.4.2 MiniVol

El Minivol[™] TAS (Eugene, USA) es un muestreador portátil de partículas de aerosol que funciona con un flujo de aire de 5 L min⁻¹, desarrollado por la US-EPA y Airmetrics (Airmetrics, 2011). Dentro de las ventajas del equipo, mostrado en la Figura 14, están su fácil transporte, poco peso, resistencia a diferentes tipos de clima gracias a su cubierta, la posibilidad de anclaje a diferentes estructuras y el bajo consumo de batería (Airmetrics, 2011).

El Minivol contiene una bomba controlada por un temporizador programable que permite especificar el tiempo de muestreo del equipo. Además, permite la recolección de partículas de diferentes tamaños (PM_{10} , $PM_{2.5}$ y TSP) a través del uso de dos cabezales de separación, que colectan partículas menores que estos tamaños por medio del impacto en filtros. El flujo de aire entra por la parte superior del equipo y pasa a través de los

dos separadores de partículas, que impiden que las partículas mayores que los tamaños mencionados se depositen en la muestra. Cuando no se instala ningún cabezal el equipo, se colectan las TSP. Posteriormente, las partículas restantes se colectan en un filtro de Teflon®.



Figura 14: Minivol TM TAS, Airmetrics.

El equipo se operó durante 24 h seguidas, cambiando el filtro a las 11:00 h am de cada día, para la recolección de PM_{10} . Adicionalmente, se usó un segundo equipo para la recolección continua de PM_{10} durante cada una de las mini-campañas de muestreo, para colectar mayor cantidad de partículas en los filtros de Teflon(\mathbb{R}).

2.4.3 DustTrak

El DustTrak[™] 8533 EP DRX (Shoreview, USA) es un muestreador que permite la medición de la concentración másica de las partículas de aerosol en función de su tamaño; además, permite su análisis gravimétrico. En este caso, solo se utilizará la información sobre la masa de las partículas de cada tamaño (PM₁, PM_{2.5}, PM₄ (respirables) y PM₁₀). El equipo mide la concentración en masa de partículas desde 0.1 μ m hasta 15 μ m. La concentración de partículas (i.e., en μ g m⁻³) es promediada por el equipo, almacenando un dato en su memoria interna cada quince minutos. El DustTrak utiliza un flujo de 3 L min⁻¹, de los cuales 2 litros se utilizan para el flujo del aerosol y el litro restante se utiliza

para el flujo de la cubierta (TSI, 2019). Dentro de las ventajas del equipo (Figura 15) se encuentra su portabilidad, resistencia de la cubierta exterior y medición por tamaño de partícula.



Figura 15: DustTrak 8535 (TSI, 2020)

El flujo de aire entra por el ensamblaje de entrada del DustTrak, pasando por una botella colectora que evita la entrada de agua al sistema. Posteriormente, el flujo de aire entra en el equipo de medición para realizar las estimaciones de la masa de partículas mayores que $0.1~\mu m$, a través de la dispersión de un haz de luz dentro del equipo (TSI, 2019). La luz dispersada por una partícula permitirá determinar su tamaño; y a la vez, permite calcular su masa a través de aproximaciones respecto a la densidad de las partículas.

2.4.4 Contador de partículas totales

El contador de partículas por condensación (CPC) es un equipo que determina la concentración de partículas (i.e., en cm⁻³) con diámetros mayores que 0.03 μ m (TSI, 2002). El equipo determina concentraciones numéricas entre 0 a 10,000 partículas, pasando un flujo de aire con partículas de aerosol a través de una cámara donde se evapora butanol líquido. Este proceso permite condensar vapor de butanol sobre las partículas para generar gotas, por medio de la saturación de vapor del alcohol (TSI, 2002). El flujo volumétrico teórico del equipo es de 1 L min⁻¹ \pm 0.1 L min⁻¹, pero el medido en realidad es de 0.7 L min⁻¹ (Muñoz-Salazar et al., 2020).

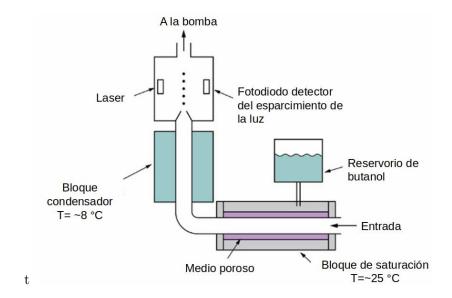


Figura 16: Esquema de funcionamiento del Contador de Partículas por Condensación. Tomado de http://www.cas.manchester.ac.uk/restools/instrument

Posterior al crecimiento de las gotas, se cuentan a través de un contador óptico simple (TSI, 2002). El contador óptico emite un haz de luz que es dispersado por las gotas, midiendo la luz restante por una apertura receptora enfocada a un fotodetector, que traduce la señal de luz en un pulso eléctrico para registrar la cantidad de partículas detectadas (TSI, 2002), como se muestra en la Figura 16. El conteo de partículas se realiza cada segundo.

2.4.5 Contador óptico de partículas

El LasAir III 310B (Boulder, USA) es un medidor de partículas portátil que permite calcular la concentración numérica de partículas de aerosol (i.e., en cm⁻³). Este equipo permite el conteo de partículas de distintos rangos de diámetros (i.e., 0.3 μ m-0.5 μ m, 0.5 μ m-1.0 μ m, 1.0 μ m-3.0 μ m, 3.0 μ m-5.0 μ m, 5.0 μ m-10.0 μ m, 10.0 μ m-15.0 μ m), como se muestra en la Figura 17. El Lasair opera a un flujo de 28,3 L min⁻¹ (PMS, 2013).

Al instrumento ingresa un flujo de aire que pasa a una cámara donde se proyecta un haz de luz, para que las partículas presentes en el flujo dispersen la luz. Ésta luz dispersada es captada por el equipo, que convierte la señal en voltaje y donde el número de pulsos representa la cantidad de partículas y la amplitud de los pulsos es el tamaño de la partícula (PMS, 2013). El equipo reporta datos cada siete segundos, los cuales se almacenan de forma automática en un computador.



Figura 17: Display principal del Lasair III (PMS, 2013)

2.4.6 Bioimpactador

El Biompactador de cascada Quick Take 30 es un equipo de una sola etapa que cuenta con un cono de entrada, 400 hoyos y una base para sujetar diferentes medios de cultivo en cajas Petri de 100 x 100 mm². Una bomba que opera a 28.3 L min⁻¹ permite que los microorganismos pasen por los hoyos del equipo y sean colectados en distintos medios de cultivo (SKC Inc., 2019). El punto de corte medio del equipo (D₅₀) es de 0.6 μ m (SKC Inc., 2019). La ventajas de equipo incluyen su fácil transporte e instalación en campo, su batería de larga duración y la determinación manual del tiempo de muestreo (Figura 18).



Figura 18: Bioimpactador. a) Parte exterior del equipo. b) Detalle de la entrada del equipo, base sujetadora para cajas Petri y caja Petri con medio R2A.

El flujo de aire entra por el cono de entrada del equipo y pasa por los hoyos de colección, que permiten el paso de aire hasta el medio de cultivo respectivo. En el medio, se impactan las biopartículas y el aire restante sale del equipo. El tiempo de muestreo determinado en este caso es de 15 minutos para cada medio. Posteriormente, las cajas Petri TSA son cultivados a 37 °C, y la concentración de colonias cultivables de bacterias se reportan como unidades formadoras de colonias por volumen de aire (i.e., [CFU m⁻³]), 24 h y 48 h después de iniciado su cultivo (Rodriguez-Gomez et al., 2020). Para las cajas Petri con medios de cultivo EMA y GYM la temperatura de incubación es de 25 °C y 30 °C, respectivamente, y los conteos se realizaron a las 48 h y 72 h (Rodriguez-Gomez et al., 2020). Luego del conteo a las 48 h (para bacterias) y a las 72 h (para hongos y actinobacterias), se realiza la corrección de hoyo-positivo de los conteos con las tablas provistas por Macher (1989).

2.4.7 Estación meteorológica de la red de universitaria de observatorios atmosféricos (RUOA)

En el observatorio atmosférico Altzomoni se encuentran sensores para la medición de distintos parámetros meteorológicos. Los equipos se encuentran sobre el techo de una caseta climatizada a 2 m sobre suelo (RUOA, 2020). La estación mide datos de temperatura, humedad relativa, velocidad del viento, dirección del viento, precipitación, presión atmosférica y radiación (RUOA, 2020). La frecuencia original de los datos es de 10 segundos, y son enviados continuamente al Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA) de la UNAM. Los datos son reanalizados por el equipo científico y están disponibles en promedios de minutos u horas; en este caso, se elige trabajar con el promedio por minuto. La Tabla 3 indica cada equipo utilizado en el observatorio y las variables que entrega.

Tabla 3: Instrumentos de monitoreo para variables meteorológicas, ubicados en el observatorio atmosférico Altzomoni, RUOA.

Variable	Instrumento	Fabricante	Modelo	
Temperatura	Termohigrómetro	Vaisala	HMP 155A	
Humedad Relativa	rememgremeere	Valisara		
Presión Atmosférica	Barómetro	Vaisala	PTB 110	
Dirección de viento	Anemómetro	Gill	Windsonic4	
Velocidad de viento	Timemometro	Om		
Precipitación	Pluviómetro	Texas Electronics	TE-525MM	

2.5 Métodos

2.5.1 Droplet freezing technique (DFT)

La DFT es una técnica que reproduce la formación de cristales de hielo a través del congelamiento por inmersión. Esta técnica permite cuantificar la concentración de INPs con una muestra de aerosol, en función del tamaño de partículas y la temperatura (Mason et al., 2015a). El equipo está basado en el diseño de Koop et al. (1997), con correcciones del cálculo de la concentración de INPs dadas por Mason et al. (2015a). El control de las condiciones en laboratorio y la obtención de concentraciones por medio de experimentos hacen que esta técnica se considere offline o fuera del sitio de muestreo. El sistema utilizado en esta tesis para estudiar el congelamiento por inmersión a través de la técnica DFT fue construido en el grupo Interacción Micro y Mesoescala (Córdoba et al., 2020), y se muestra en la Figura 19.

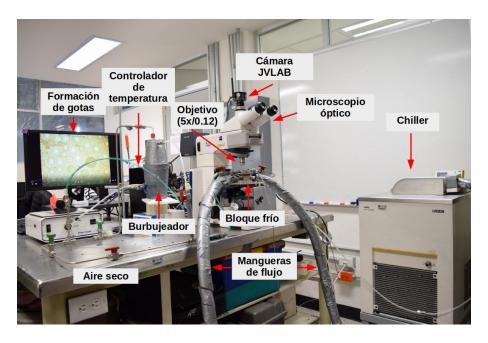


Figura 19: Configuración del UNAM-DFT con sus componentes principales. Modificado de Córdoba et al. (2020)

Inicialmente, las partículas actúan como CCN que permiten la formación de gotas líquidas en las que quedan inmersas estas partículas. Una vez formadas las gotas y distanciadas adecuadamente, se realiza una disminución de la temperatura de 0 °C a -40 °C. Con esta disminución se puede determinar la temperatura a la cual se congela cada una de las gotas formadas en el área de estudio, debido a la presencia de los INPs inmersos. El DFT se compone de diversas partes ensambladas perfectamente para su funcionamiento, las cuales se explicarán a continuación.

Celda de flujo

La celda de flujo es el espacio donde se realiza el análisis de congelamiento por inmersión de las partículas recolectadas previamente por el MOUDI. Esta celda está compuesta por una base de aluminio de 4.1 cm × 4.1 cm × 1.3 cm, una lámina de Teflon® para un mejor contraste visual, el cuerpo de la celda, un anillo de aislamiento térmico y una ventana superior para visualizar el experimento con el microscopio (explicado más adelante), como lo muestra la Figura 20a. Por el cuerpo de la celda (Figura 20b) fluye el aire húmedo o seco que permitirá la formación y evaporación de las gotitas como se describirá más adelante. Adicionalmente, como muestra la Figura 20b, la ventana del DFT es el área donde se realiza el experimento, el cual es monitoreado por medio de la grabación del mismo, con una cámara acoplada al microscopio óptico. La ventana del experimento se aisla con un cubreobjetos circular sellado por una grasa inerte especializada de marca Krytox, lo cual evita intercambios entre la celda y el ambiente. A través de esta ventana, solo se analiza un espacio menor al 1 % del tamaño total del cubreobjeto (i.e., 1.2 mm²).

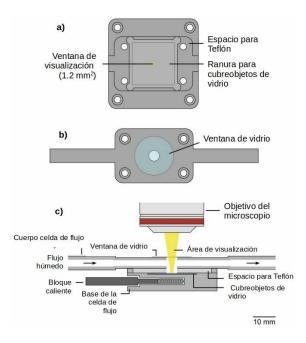


Figura 20: Diagrama esquemático del DFT para la medición de INPs: a) Base de la celda de flujo con la ranura para el cubreobjetos de vidrio; b) cuerpo de la celda de flujo; c) corte de la celda de flujo alineada con el objetivo del microscopio. Modificado de Mason et al. (2015a)

Sistema de aire

Para generar condiciones de sobresaturación respecto al agua dentro de la celda fría, se pasa un flujo de aire húmedo por la misma, el cual permite la formación de gotitas de nube sobre las partículas recolectadas en los cubreobjetos, como se muestra en la Figura 21b. Para generar el aire húmedo se conecta nitrógeno de grado cromatográfico a un bur-

bujeador que contiene agua ultra pura, el cual está sumergido en hielo seco para promover más rápidamente el cambio de fase. Cuando el aire húmedo ingresa a la celda se genera sobresaturación dentro de la misma, lo que permite la formación de gotitas. Para permitir la formación de gotitas, se deben mantener abiertas las válvulas 3, 4, 5 y 7 del ensamble del equipo (ver Figura 22). Las gotas deben alcanzar tamaños cercanos a los 140 μ m (Mason et al., 2015a).

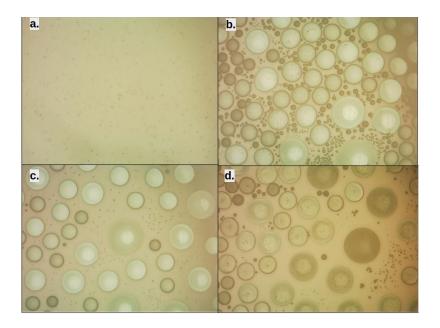


Figura 21: Detalle en microscopio de los experimentos realizados con la DFT. a) Detalle de las partículas recolectadas en la etapa 2. b) Gotas en proceso de crecimiento sobre las partículas de aerosol. c) Gota luego del proceso de secado y listas para congelar. d) Gotas congeladas completamente.

Posteriormente, se deben eliminar las gotas pequeñas por medio de la evaporación de las mismas (circunferencias negras en la Figura 21b.) y parcialmente las gotas grandes, con el fin de aumentar el espacio entre las gotas formadas. Esto, para evitar que el proceso de congelamiento por inmersión se vea afectado por el contacto entre las distintas gotas formadas. Para realizar lo anterior, se pasa nitrógeno seco por la celda de flujo, cerrando las válvulas anteriores y dejando abiertas las válvulas 2, 4, 5 y 6 (ver Figura 22). Para permitir el crecimiento de gotas y la posterior eliminación de las gotas pequeñas, el tanque de nitrógeno es conectado a un sistema de válvulas que permiten el paso del mismos en sus dos estados, húmedo y seco. El sistema de válvulas incluye una conexión para desempañar la ventana del experimento, por medio de la apertura de la válvula 1, mostrada en la Figura 22.

Cuando se obtiene el tamaño de gotas deseado (ver Figura 21c.), el sistema es aislado con la ayuda de las válvulas a cada lado de la celda (4 y 5 en la Figura 22). Una vez

aislado, se disminuye la temperatura en la celda fría desde 0 °C a -40 °C, a razón de -10 °C min⁻¹. El experimento concluye al llegar a -40 °C, cuando todas las gotas formadas en el área de estudio están congeladas (Ver Figura 21d).

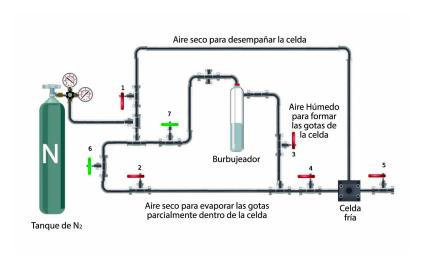


Figura 22: Diagrama esquemático del sistema de válvulas y nitrógeno que controlan el paso de aire seco y húmedo a la celda de flujo. Adaptado de Ramirez Romero (2019)

Bloques de temperatura

Para alcanzar las temperaturas requeridas por los experimentos, el sistema del DFT contiene dos bloques que regulan la temperatura; uno frío y uno caliente. El bloque frío es de acero inoxidable (4.1 cm x 4.1 cm x 2 cm), por el cual circula líquido refrigerante a una temperatura de -70 °C. El líquido es suministrado a esta temperatura por un baño frío integrado al sistema del DFT (LAUDA modelo RP1090). Encima del bloque frío se encuentra el bloque caliente (4.1 cm x 4.1 cm x 1.3 cm), que al ser de cobre permite que se mantenga estable y exacta la temperatura en la celda de flujo. Adicionalmente, se utilizan dos resistencias que están conectadas a un lector y un controlador de temperatura por medio de un termopar tipo J. El controlador de temperatura permite generar la rampa negativa en el sistema. El revelador indica el calentamiento del bloque caliente a través de una resistencia, si la temperatura en el sistema disminuye más rápido de lo debido.

Para visualizar el experimento se cuenta con un microscopio óptico (Axiolab Zeiss Scope A1) acoplado a una videocámara (Lanoptik, modelo MC500-W3), que permite observar el experimento en tiempo real en una computadora con conexión USB. En el DFT, se utiliza un objetivo de 5x que permite un campo de visualización de 1.2 mm². Con la videocámara, se filman vídeos de aproximadamente cuatro minutos de duración, que se analizan junto con un vídeo que graba la temperatura del experimento cada segundo. Teniendo en cuenta la hora de inicio del vídeo del congelamiento de las gotitas, y comparándolo con

el vídeo respectivo la medición de la temperatura, se puede saber la temperatura exacta de congelación de cada gota. De esta manera, se puede determinar la fracción de gotas congeladas en función de la temperatura y realizar el cálculo de concentración de INPs.

Para calcular el número y concentración de INPs (L^{-1}) a cada temperatura especifica en cada una de las muestras, se debe determinar la fracción de gotitas congeladas (frozen fraction) de cada experimento realizado dentro del área del experimento (Sección 2.5). La fracción de gotitas congeladas determina los INPs activados a cierta temperatura en el área del experimento. Para esto, se analizan los vídeos de cada experimento y los datos registrados por el termopar. A las temperaturas indicadas en el experimento, se les realiza un ajuste de -1.2 °C, debido a un desfase existente entre las mediciones indicadas por el termopar y las temperaturas reales dentro de la celda de flujo. La calibración del termopar se realizó a través de una curva de temperatura realizada en el baño frío del equipo, donde se tomó como temperatura real lo registrado por este.

El número de INPs se calcula con la ecuación 1:

$$INP(T) = -ln(\frac{N_u(T)}{N_0})N_0 f_{nu,0.25-0.1mm}$$
(1)

La ecuación 1 está basada en el estudio de Vali (1971), con correcciones de no uniformidad en la recolección de partículas realizadas por Mason et al. (2015a). En la ecuación, Nu(T) es el número de gotitas sin congelar a temperatura T, N_0 el número total de gotitas, $f_{nu,0.25-0.1mm}$ es el factor de no uniformidad que corrige la no homogeneidad en el depósito de partículas de aerosol, entre 0.25-0.10 mm. La ecuación tiene en cuenta la posibilidad de tener más de un INP dentro de una sola gota (Vali, 1971). El factor de corrección $f_{nu,0.25-0.1mm}$ se basó en la no uniformidad de las concentraciones de partículas en los cubreobjetos (Mason et al., 2015a).

Para calcular la concentración de INPs en cada muestra se utiliza la ecuación 2, determinada por Mason et al. (2015a):

$$[INP(T)] = INP(T)(\frac{A_d}{A_{DFT}V})f_{nu,1mm}f_{ne}$$
(2)

Donde A_d es el área total del depósito de aerosol en el cubreobjetos, A_{DFT} representa el área del cubreobjetos analizada en los experimentos de DFT (aproximadamente 1.2 mm²), V es el volumen total del aire muestreado y $f_{nu,1mm}$ es el factor de no uniformidad que corrige la no homogeneidad en depósito de partículas de aerosol, a una escala de 1.0 mm. El f_{ne} se calculó a través del análisis de error de (Koop et al., 1998) con un nivel de confi-

2.5.2 Espectrometría por fluorescencia de Rayos X

La espectrometría por fluorescencia de rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés) se utiliza para analizar los filtros recolectados cada 24 h con el MiniVol (Sección 2.4). Por medio de ésta técnica se puede determinar la concentración de los elementos principales en las partículas colectadas en los filtros de Teflon®, a través de la intensidad de la fluorescencia de rayos X de los elementos. El instrumento utilizado fue desarrollado por el laboratorio de aerosoles en el Instituto de Física de la UNAM, y es descrito con detalle en Espinosa et al. (2010).

La técnica consiste en excitar la muestra por medio de un haz de luz de rayos X, generando un desplazamiento electrónico hacia orbitales más externos de los átomos de cada elemento en las partículas. Este desplazamiento genera una emisión de rayos X fluorescentes cuando los electrones vuelven a su orbital inicial. La emisión tiene una longitud de onda característica para cada elemento, por lo que la radiación relativa emitida es proporcional a su concentración (Streli et al., 1999).

Las muestras en los filtros de Teflon®se instalaron en marcos de plástico. Además, se utilizó un tubo de rayos X Oxford Instrument (Scotts Valley, CA, EE. UU.) con un ánodo Rh y un detector de deriva de silicio Amptek (Bedford, MA, EE. UU) (Ramirez Romero, 2019). La muestra fue irradiada durante 15 minutos según lo descrito en Hernandez-López et al. (2016) para analizar la concentración de los siguientes elementos: Al, Si, P, K, S, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu y Zn. Para las medidas de detección del sistema se utilizó un conjunto de patrones en forma de película delgada (MicroMatter Co., Canadá). Los espectros de emisión resultantes se analizaron con ayuda del programa AXIL, donde las incertidumbres se evaluaron siguiendo el método utilizado por Espinosa et al. (2010). La técnica XRF no es destructiva por lo que los filtros se pueden utilizar para otros análisis adicionales; en este caso, se emplearon para el análisis por cromatografía de intercambio iónico.

2.5.3 Cromatografía de intercambio iónico

La cromatografía líquida de intercambio iónico permite realizar una separación de moléculas de acuerdo a su carga electrostática, para determinar la concentración de las mismas en cada una de las muestras analizadas. Se utilizan distintas fases móviles para realizar la separación de los iones y cationes en las muestras. Los aniones presentes se unen a una columna analítica con carga positiva, mientras que los cationes se unen a una columna negativa (DIONEX ICS- 1500, Sunnyvale, USA). Los aniones estudiados son: Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , NO_4^{2-} y SO_4^{2-} ; y cationes: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^{2+} .

Para la implementación de la técnica se usó el equipo ICS-1500 de Dionex. El equipo contiene una columna analítica (Thermo Scientific Dionex IonPac AS23-4 μm) y un módulo de electrolíticos capilar (Thermo Scientific Dionex CES 300) para la separación de aniones. En el caso de los cationes, la columna de intercambio catiónico utilizada es la Thermo Scientific Dionex IonPac CS12A con un módulo de electrolíticos capilar Thermo Scientific Dionex CES 300 (Ramirez Romero, 2019).

Previamente, el sistema se calibra con una solución estándar que contiene concentraciones de aniones y cationes conocidas. Esta solución es comparada con los resultados de la muestra analizada. Para el análisis de las muestras, cada filtro de Teflon®se somete a un proceso de extracción, donde los filtros se cortan parcialmente y se sumergen en 10 mL de agua desionizada dentro de frascos de Nalgene de 30 mL. Estos frascos se colocan en un baño ultrasónico (Branson modelo 3510) durante una hora, a temperaturas inferiores a 25 °C, para asegurar que las partículas sean desadsorbidas del filtro más fácilmente, y obtener una mayor cantidad de iones en la muestra. Posteriormente, los frascos se colocan en un agitador orbital (GFL 3005) por seis horas a 350 rpm para que la muestra se homogeneice. Luego del tiempo de agitado, la solución se filtra con acrodiscos (13 mm de diámetro y 0.2 µm diámetro de poro, PALL IC Acrodisc Syringe Filter) para eliminar impurezas que puedan perjudicar las columnas cromatográficas. Las muestras se refrigeran a -4 °C, previo al análisis en el cromatógrafo (DIONEX ICS- 1500, Sunnyvale, USA). Finalmente, se colectan los datos a través de un software computacional que produce un cromatograma, donde cada máximo detectado representa una concentración específica del catión o anión dentro de la muestra.

3 Resultados y discusión

3.1 Diferenciación de capas atmosféricas

Para determinar la influencia del aerosol emitido por la MZMVM en la concentración y eficiencia de los INPs y en la formación de nubes mixtas en distintas épocas del año, se realizaron muestreos dentro de la ABL y la FT sobre la MZMVM, como fue explicado en la Sección 2.3. Basados en la altura de la ABL del Valle de México se determinaron dos horarios de recolección de muestras de aerosol, con el fin de cumplir el objetivo planteado.

3.1.1 Altura de la ABL

La altura de la ABL del Valle de México fue determinada a partir del ceilómetro Vaisala CL31 por el Grupo de Espectroscopia y Percepción Remota. El equipo trabaja bajo la técnica lidar enviando pulsos de luz a la atmósfera y midiendo la intensidad que devuelve la luz dispersada a distintas alturas (García-Franco et al., 2018). El instrumento se encuentra instalado en el el edificio 1 del CCA (e.g., 19.3262°N, 99.1761°W) ubicado a 60 km al noroeste del observatorio atmosférico Altzomoni. Para determinar la altura de la capa límite se obtiene un perfil de retrodispersión cada diez minutos, con una resolución espacial de 10 m. Se calculó la altura promedio horariria con los datos cada 10 minutos, obtenidos por la técnica descrita por García-Franco et al. (2018). Es importante resaltar que los resultados obtenidos con el ceilómetro ubicado en el CCA son una aproximación para entender el comportamiento de la ABL de la MZMVM, dado que no se cuentan con equipos disponibles en otros puntos de la MZMVM.

En la Figura 23 se observa que Altzomoni se encuentra tanto dentro como fuera de la ABL en todas las épocas de muestreo. Desde las 10:00 h-12:00 h y hasta el atardecer (19:00 h-20:00 h) la ABL supera la altura a la que se encuentra el observatorio, permitiendo la recolección de partículas emitidas por la MZMVM. En el resto del día, Altzomoni está inmerso dentro de la tropósfera libre (FT) o la capa residual. Cabe resaltar que no se tienen datos disponibles para la época FF (febrero). La región sombreada indica que todos los días de muestreo en las diferentes épocas la ABL supera la altura del observatorio al menos por algunas horas al día.

En las épocas de QB y QBC la ABL crece más rápidamente, alcanzando la altura de Altzomoni entre las 9:00 h y las 10:00 h, mientras que en SMV y LL esto ocurre alrededor de las 12:00 h. La ABL crece más rápido en los meses cálidos (abril y mayo) debido a una convección atmosférica más fuerte. El crecimiento de la ABL se puede observar en la Figura 24, que muestra el ascenso de la ABL para días con poca cobertura de nubes.

La ABL tuvo la altura máxima de todos los muestreos en la época QB, superando los 3,000 m.s.n.s. a las 15:00 h. En la época LL, la ABL alcanza la menor altura máxima para todas las épocas, con una elevación de 2,353 m.s.n.s. (15:00 h), mientras que en los periodos QBC y SMV se alcanzan alturas de 2,907 m.s.n.s. y 2,521 m.s.n.s., respectivamente, a las 14:00 h. De forma similar, la ABL disminuye su altura hasta ubicarse por debajo de la altura de Altzomoni a diferentes horas, según la época de estudio: 19:00 h (QBC), 20:00 h (SMV y LL) y 22:00 h (QB). La diferencia en la altura de la ABL entre su posición más

baja y más alta es de más de 2,000 m en todas las épocas de muestreo.

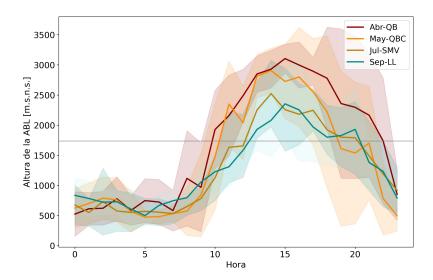


Figura 23: Altura promedio de la ABL de la MZMVM para cada época de muestreo. La línea horizontal gris representa la altura de Altzomoni respecto al nivel del Valle de México. Las áreas sombreadas representan la altura máxima y mínima que alcanza la ABL.

El comportamiento general de la ABL para cada época de muestreo y su altura máxima es coherente con lo encontrado en el estudio de García-Franco et al. (2018) (ver Figura 2), a pesar de la menor cantidad de datos utilizados en nuestros resultados. Sin embargo, la hora en la que se alcanza la altura máxima de la ABL se presenta entre una hora (QB y LL) y dos horas (QB y SMV) más temprano en los resultados presentes respecto a lo encontrado en el estudio mencionado. Esta diferencia en los resultados puede deberse a las particularidades en flujos de calor desde la superficie terrestre, los cuales afectan el crecimiento de la ABL (Ochoa et al., 2012). Adicionalmente, los patrones de circulación a gran escala pueden haber influido en las diferencias encontradas entre el estudio de García-Franco et al. (2018) y lo hallado en esta tesis.

Es probable que en algunos días analizados de QBC, el observatorio esté dentro de la ABL hasta aproximadamente las 21:00 h, según los resultados observados. La disminución en la altura de la capa que se observa en esta época (ver Figura 23, línea amarilla) entre las 18:00 h y 21:00 h puede deberse a nubosidad con una altura baja presentada sobre el CCA teniendo efectos sobre el promedio presentado en la Figura 23. Este efecto puede observarse en la Figura A.1, incluída en la Sección de Anexos.

El observatorio parece estar inmerso dentro de la ABL por una mayor cantidad de tiempo en la época QB (13 h) en contraste con las demás épocas, donde permanece aproximadamente 8 h del día dentro de esta capa. Por lo tanto, las muestras que fueron recolec-

tadas en QB con el Minivol (ver Sección 2.3), utilizadas para el análisis de la composición química de partículas, pueden tener una mayor influencia de partículas provenientes de la MZMVM que las demás muestras.

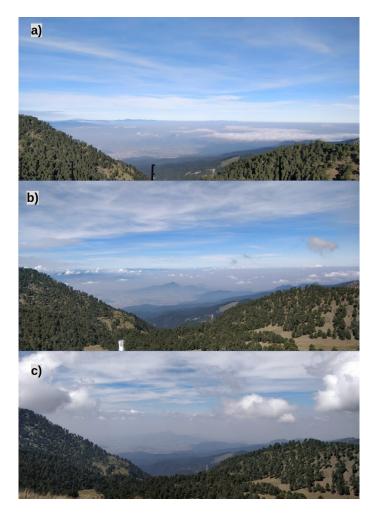


Figura 24: Evolución de la ABL del Valle de México visto desde Altzomoni. a) Altura de la ABL a las 8:00 h, b) Altura de la ABL a las 11:00 h, c) Altura de la ABL a las 14:00 h.

Estudios previos han demostrado la importante relación de la ABL con la concentración de partículas y gases atmosféricos. Por ejemplo, el CO ha sido utilizado como trazador de la altura de la ABL de la MZMVM, a través de las mediciones en Ciudad de México y Altzomoni (Stremme et al., 2009). Adicionalmente, se ha encontrado que en Altzomoni las concentraciones de CO aumentan desde el medio día, sugiriendo que las partículas urbanas alcanzan el observatorio (Stremme et al., 2009; Baumgardner et al., 2009).

3.2 Análisis meteorológico

Trabajos anteriores (e.g., Ripoll et al. (2015); Mason et al. (2015b); Ardon-Dryer et al. (2011); Stopelli et al. (2016); Lacher et al. (2018b); Rinaldi et al. (2017)) han estudiado el

efecto que tienen las diferentes variables meteorológicas sobre la concentración de partículas atmosféricas y la concentración de INPs. A continuación se realiza una descripción de las distintas variables meteorológicas en las épocas de muestreo para entender mejor las condiciones que pueden modificar la concentración de INPs.

En las diferentes épocas de muestreo se presentan precipitaciones acumuladas menores que 25 mm, y vientos promedio superiores a $2.5~m~s^{-1}$ provenientes del oeste-noroeste y sur-sureste. En general, los valores de la presión atmosférica (P), dirección del viento (DV) y velocidad del viento (VV) no difieren significativamente entre capas atmosféricas. Por otro lado, la humedad relativa (HR) tiene valores menores dentro de la ABL respecto a la FT, mientras que la radiación solar (RS) y la temperatura (T) tienen valores superiores debido a que los muestreos dentro de la FT se realizan en la noche/madrugada. La Tabla 4 resume las condiciones atmosféricas para la ABL y la FT en las distintas épocas de muestreo.

Tabla 4: Promedio de las variables meteorológicas dentro de la FT y la ABL para cada época de muestreo. Las siglas dentro de la tabla corresponden a: VV (velocidad del viento), DV (dirección del viento), T (temperatura), HR (humedad relativa), RS (radiación solar), P (presión atmosférica) y PPT (precipitación). *En el caso de la precipitación se calcula el valor acumulado para cada campaña.

Variable	$\mathbf{A}\mathbf{b}$	Abr-QB		May-QBC		Jul- SMV		Sep- LL	
	\mathbf{FT}	\mathbf{ABL}	\mathbf{FT}	\mathbf{ABL}	\mathbf{FT}	\mathbf{ABL}	\mathbf{FT}	ABL	
$VV [m s^{-1}]$	2.9	4.2	3.1	4.0	4.2	6.3	98	111	
$DV [^{\circ}]$	197	235	272	255	126	104	4.9	4.5	
T [°C]	4.1	13.4	5.3	12.6	2.6	7.2	3.7	6.1	
HR [%]	51.5	36.2	56.5	48.0	94.6	76.7	99.9	97.8	
$RS [W m^{-2}]$	0.0	800	0.0	550	0.0	665	0.0	267	
P [hPa]	632	632	633	634	635	635	634	634	
PPT* [mm]	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	4.1	

En general, la temperatura en Altzomoni tiene un comportamiento muy ligado a la radiación solar, que aumenta a partir de las 6:00 h con la salida del sol y llega a su valor máximo entre las 12:00 h y las 13:00 h. La diferencia entre la temperatura mínima y máxima para en cada muestreo varía entre 6 °C a 15 °C, siendo más grande en QB y menor en LL. Como era de esperarse, en QB y QBC se presentan las temperaturas promedio más altas tanto en la ABL como en la FT (ver Tabla 4), dado que es la época seca cálida del año. Las bajas temperaturas registradas en FF corresponden con la entrada de un frente frío y a la permanencia de nubosidad sobre el observatorio atmosférico, llegando a estar por debajo de los 0 °C.

La HR tiene un comportamiento inversamente proporcional a la T en el observatorio.

En general, a mayores temperaturas se presenta un menor valor de la HR, dado que la atmósfera tiene una mayor capacidad de almacenamiento de vapor de agua. La HR en QB y QBC tiene valores promedio dentro y fuera de la ABL entre 36 % y 57 %, y superan el 90 % en muy pocas ocasiones. Por otro lado en SMV, LL y FF la HR supera el 90 % en al menos la mitad del muestreo, mientras que en la época de SMV se alcanzan estas HR cuando las temperatura decae a menos de 6 °C, principalmente en horas de la noche, mientras que en LL y FF ocurre durante casi todo el día. En ambas épocas, las altas HR se presentan debido a que el observatorio estuvo rodeado por niebla continuamente.

Según la escala de Beaufort, los vientos registrados en Altzomoni varían desde una brisa leve hasta una tormenta, duplicando su valor promedio entre algunas épocas de muestreo. Los menores valores se registran en QB y QBC, con un promedio de 3.45 m s⁻¹, mientras que los valores mayores se presentan en FF, con un promedio de 7.1 m s⁻¹. La velocidad del viento influye en la concentración de partículas atmosféricas, sobre todo de tamaños superiores a 2.5 μ m, dado que se puede presentar resuspensión de suelos cuando las velocidades son altas (Mugica et al., 2009; Baumgardner et al., 2009). En FF, QB y QBC los vientos provienen principalmente del O-NO (290°) (ver Figura 25). Por el contrario, en SMV y LL los vientos provienen del E-SE (110°). El análisis de la dirección de vientos se amplía en la Sección 3.2.1 dado que los resultados obtenidos con los datos meteorológicos son relevantes a nivel local (Baumgardner et al., 2009).

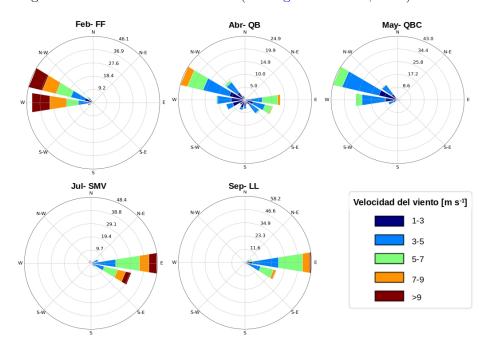


Figura 25: Rosas de viento para cada época de muestreo.

3.2.1 Retrotrayectorias de las masas de aire

Para comprender la influencia regional en las muestras de aerosol recolectadas, se utilizó el modelo de Trayectoria integrada lagrangiana híbrida de una sola partícula (HYSPLIT, por sus siglas en inglés) de la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés) para la generación de las retro-trayectorias de masas de aire que llegan a Altzomoni. El software es desarrollado por Stein et al. (2015). Se realizaron dos retro-trayectorias por día para capturar las trayectorias del viento dentro de la ABL y la FT, a las 14:00 h (9:00 h UTC) y a las 2:00 h (21:00 h UTC), respectivamente. Cada trayectoria incluye la información de la ubicación de las masas de aire durante las 72 h antes de llegar al punto de muestreo. Se seleccionó el tipo de trayectoria "Normal" dentro del software, con el modelo GFS (Global Forecast System, por sus siglas en inglés). Adicionalmente se usó el modelo de velocidad vertical con un número máximo de 24 trayectorias a 50 m, 250 m y 500 m sobre el nivel del suelo.

En las Figuras 26 y 27 se puede observar que las trayectorias para masas de aire que llegan dentro de la ABL y la FT no difieren en su trayectoria significativamente. Estas trayectorias fueron escogidas como representativas para cada época de muestreo. Los resultados son consistentes con las direcciones de viento capturadas por los instrumentos meteorológicos (ver Figura 25), donde los vientos de FF, QB y QBC provienen del Oeste y los de SMV y LL del Este. Particularmente, en QB y QBC, las trayectorias comienzan en el Océano Pacífico e ingresan por el Estado de Guerrero antes de atravesar la Ciudad de México y llegar a Altzomoni. En FF sucede algo similar, solo que la trayectoria a 72 h no tiene influencia oceánica. Por otro lado, en SMV, los vientos comienzan en el Golfo de México, ingresan al continente por Veracruz y atraviesan Puebla antes de llegar a Altzomoni. Para LL, las trayectorias atraviesan los Estados de Veracruz y Tlaxcala previo a la entrada a Altzomoni.

Los vientos en esta altitud y nivel de presión (~ 620 hPa) están dominados por fenómenos distintos a los que se presentan sobre la MZMVM, a 2,600 m.s.n.m.. Se analizó un caso en la época de frentes fríos (Ver Figura A.3) y se comprobó que para este muestreo los vientos están influenciados por una vaguada, la cual ocasiona vientos provenientes del oeste.

La velocidad en las masas de aire y el tiempo que pasan sobre un área de emisión de gases y partículas tienen un impacto en la composición del aerosol (Uetake et al., 2020). Adicionalmente, las diferentes trayectorias de las masas de aire influyen en la composición y concentración de partículas; y a su vez, en la concentración de INPs (Ardon-Dryer et al.,

2011; Rinaldi et al., 2017). La concentración de INPs está influenciada por aerosol terrestre, sobre todo por emisiones urbanas, debido a que las masas de aire pasan por diversas ciudades en su trayectoria. En QB, QBC y SMV puede existir influencia de partículas marinas provenientes de los océanos Pacífico y Atlántico que posiblemente actúan como INPs a temperaturas altas (e.g. \sim -5 °C) (Kanji et al., 2017).

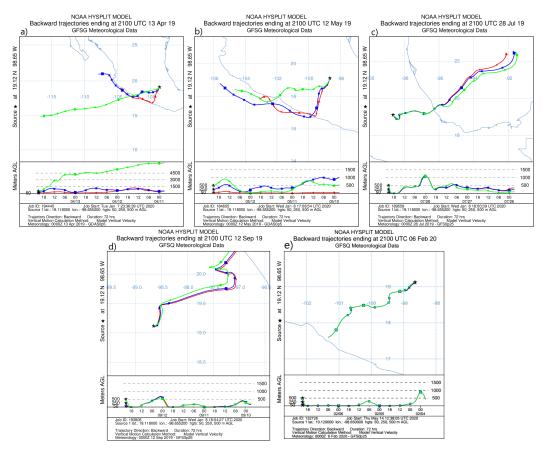


Figura 26: Retrotrayectorias representativas de las masas de aire de la ABL que llegan al observatorio atmosférico Altzomoni. La línea roja representa la retrotrayectoria a 50 m sobre el nivel del suelo, la azul a 250 m y la verde a 500 m. Todas las retrotrayectorias fueron calculadas por 72 h con el modelo HYSPLIT de la NOAA. a) QB-13 abril 2019 21:00 h UTC, b) QBC-12 mayo 2019 21:00 h UTC, c) SMV-28 julio 2019 21:00 h UTC, d) LL-12 septiembre 2018 21:00 h UTC, e) FF-6 febrero 2020 21:00 h UTC. Retrotrayectorias calculadas por el programa desarrollado por Stein et al. (2015).

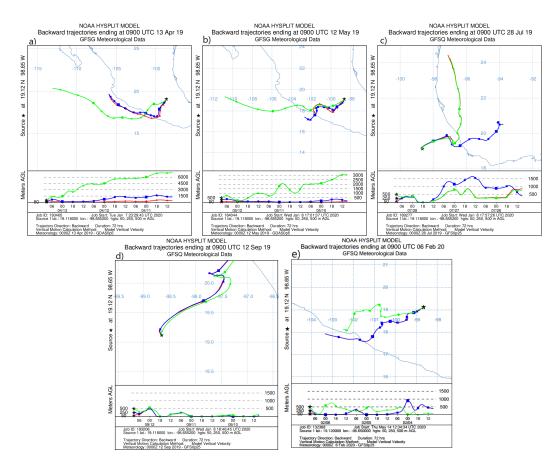


Figura 27: Retrotrayectorias representativas de las masas de aire de la FT que llegan al observatorio atmosférico Altzomoni. La línea roja representa la retrotrayectoria a 50 m sobre el nivel del suelo, la azul a 250 m y la verde a 500 m. Todas las retrotrayectorias fueron calculadas por 72 h con el modelo HYSPLIT de la NOAA. a) QB-13 abril 2019 09:00 h UTC, b) QBC-12 mayo 2019 09:00 h UTC, c) SMV-28 julio 2019 09:00 h UTC, d) LL-12 septiembre 2018 09:00 h UTC, e) FF-6 febrero 2020 09:00 h UTC. TRetrotrayectorias calculadas por el programa desarrollado por Stein et al. (2015).

3.3 Concentración de partículas

Para comprobar la influencia de las partículas de aerosol emitidas por las MZMVM transportadas dentro de la ABL se graficaron las concentraciones numéricas y másicas de partículas reportadas en los distintos equipos (ver Sección 2.3). Para tener congruencia entre los horarios de muestreo del MOUDI y las concentraciones de partículas, se determinó que las presentes en la ABL están comprendidas entre las 12:00 h a 17:00 h para cada día de muestreo, mientras que las presentes en la FT son las comprendidas entre las 00:00 h a 06:00 h. Se determinó de esta manera para evitar el uso de datos en etapas de crecimiento o decrecimiento de la ABL, que pudieran afectar la interpretación de los resultados.

3.3.1 Concentración de partículas totales

En la Figura 28 se observa la evolución diurna de la concentración de partículas mayores que $0.03~\mu\mathrm{m}$ para las distintas épocas de muestreo. Adicionalmente, la Figura A.2 muestra la desviación estándar de las concentraciones promedio de partículas. En las épocas SMV, LL y FF se puede apreciar un ciclo diurno marcado, donde la concentración de partículas pasa de menos de $850~cm^{-3}$ hasta superar concentraciones de $2,850~cm^{-3}$. Específicamente, en la época SMV se presenta un aumento en la concentración de partículas importante entre las 11:00~h a las 12:00~h, que coincide con el crecimiento de la ABL, mientras que para el mes de septiembre este aumento se presenta entre las 13:00~h y las 14:00~h.

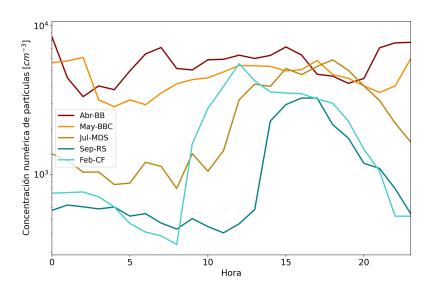


Figura 28: Concentración numérica horaria promedio de partículas de aerosol para cada época de muestreo.

En el caso de FF, es importante resaltar que en este muestreo se estuvo dentro de nubes desde el inicio del muestreo (4 febrero 2020) y hasta el 6 de febrero a las 8:00 h, ocasionando

una muy baja concentración de partículas para estos días. Por lo tanto, es muy probable que el comportamiento del ciclo diurno mostrado en la Figura 28 esté principalmente influenciado por el comportamiento en la concentración de partículas del último día del muestreo (6-7 febrero); ocasionando así, un aumento muy marcado en la concentración de partículas a partir de las 9:00 h, con el pico de concentración a las 12:00 h. En la Figura ?? se aprecia el comportamiento descrito.

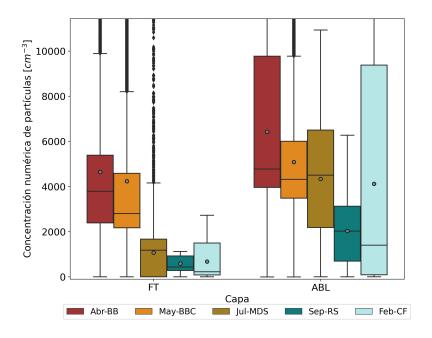


Figura 29: Diagrama de cajas y bigotes de la concentración de partículas totales para cada época de muestreo en Altzomoni diferenciadas entre la ABL y la FT. El límite inferior y superior de cada caja representan los percentiles 25 y 75 de la concentración numérica de partículas para cada época de muestreo. La mediana de la concentración numérica es representada por la línea negra en la mitad de cada caja, y la concentración numérica promedio por el punto gris. El bigote superior e inferior en cada caja indican los valores máximos y mínimos sin considerar los valores atípicos, respectivamente. Los puntos negros representan los valores atípicos.

Por otro lado, el ciclo diurno de la concentración de partículas no es tan claro para las épocas QB y QBC, debido a las quemas de biomasa continuas cerca de la zona de muestreo, las cuales se presentaron a lo largo de los diferentes días. Los diferentes picos registrados en el ciclo diurno de QB representan altas emisiones de partículas (e.g., >10,000 cm⁻³) en alguno de los días de la mini-campaña, en las zonas aledañas al observatorio; incluso, dentro del Parque Nacional Izta-Popo Zoquiapan (Ver Figura A.4). Este fenómeno es similar en el caso de QBC, donde los tres primeros días de la campaña (12-14 mayo) se vieron influenciados por altas concentraciones de material particulado. En el caso de QBC las quemas de biomasa se presentaron fuera del Parque Nacional y zonas aledañas (Ver Figura A.5). Además, en ambas épocas se presentaron quemas en toda la región centro sur de

México, como se muestra en la Figura A.6.

Respecto a la concentración de partículas dentro de la ABL y la FT, se puede observar en la Figura 29 que existe una diferencia significativa entre la concentración de partículas totales en ambas capas. En las épocas QB y QBC, las diferencias entre los promedios de concentración de partículas en ambas capas es de 1,781 cm⁻³ (38 %) y 844 cm⁻³ (20 %), respectivamente. Por otro lado, estas diferencias son mayores en las épocas SMV, LL y FF, con concentraciones promedio de 3,263 cm⁻³ (300 %), 1,447 cm⁻³ (247 %) y 3,446 cm⁻³ (511 %) mayores dentro de la ABL, respectivamente. Esto indica que las emisiones de la MZMVM tiene una influencia importante en la concentración de partículas en Altzomoni en las horas del día donde la ABL sobrepasa la altura de la estación.

Comportamientos similares se han observado en Altzomoni para el CO, donde las concentraciones de este gas aumentan entre un 50 % y un 80 % cuando la ABL alcanza el observatorio (Ochoa et al., 2012). En el observatorio Pûy-de-Dome, ubicado en una zona agrícola y forestal de Francia (1,069 m.s.n.s.) también se ha observado que existe un aumento en la concentración de partículas totales después de las 12:00 h por el crecimiento de la ABL y la influencia de emisiones de la ciudad Clermont-Ferrand (Freney et al., 2011). Cabe resaltar que las concentraciones de partículas son menores que en las zonas de emisión dado que se puede presentar dilución de las masas de aire al combinarse con masas de aire con una menor cantidad de partículas y gases. Este fenómeno de dilución fue estudiado previamente por Raga et al. (1999) dentro del Valle de México para el caso de los gases CO y SO₂, y por Ochoa et al. (2012) para el caso de partículas totales.

Dado que la concentración de partículas totales abarca un rango amplio de tamaños y que las partículas menores que 1.0 μ m están presentes en mayores concentraciones en la atmósfera respecto a partículas de tamaños superiores, se utiliza la concentración de partículas por tamaño para entender su comportamiento por cada rango mencionado en la Sección 2.4.

3.3.2 Concentración de partículas por tamaños

La concentración de partículas según su tamaño se ve afectada de forma diferente por los procesos atmosféricos que cambian su concentración, como fue explicado en la Sección 1.2.2. Además, no todos los tamaños de partícula tienen la habilidad de actuar como INPs con la misma eficiencia. Dadas las condiciones de HR en el observatorio explicadas en la Sección 3.2, y teniendo en cuenta que las partículas de niebla tienen diámetros promedio de $1 \mu m$ (Lamb and Verlinde, 2011), se filtraron los datos de concentración de partículas a

partir de este tamaño (e.g., canales 1 μ m-3 μ m, 3 μ m-5 μ m, 5 μ m-10 μ m y 10 μ m-15 μ m), para las horas en las que la HR es superior al 90 %. En las épocas SMV, LL y FF entre el 59 % y 94 % de los datos se filtran dado que no son confiables para el análisis. Debido a esto, no quedan datos disponibles dentro de la FT en la época LL.

En la Figura 30 se puede observar que la distribución de partículas en Altzomoni es unimodal, sin importar si la estación se encuentra dentro o fuera de la ABL. Las partículas de menor tamaño tienen una mayor concentración, la cual va disminuyendo conforme aumenta el tamaño de la partículas. Se presume que el canal que mide la concentración de partículas en tamaños de 3 μ m a 5 μ m no tiene un correcto funcionamiento dado que sus concentraciones son inusualmente bajas y gran parte de los valores obtenidos son negativos, situación que no es posible. Por lo tanto este canal no será utilizado en los análisis posteriores debido a que los resultados no son confiables.

Las partículas entre $0.3 \ \mu m$ y $0.5 \ \mu m$ tienen concentraciones promedio entre $5 \ cm^{-3}$ y $57 \ cm^{-3}$ dentro de la FT y entre los $16 \ cm^{-3}$ y $58 \ cm^{-3}$ dentro de la ABL, en las distintas épocas de muestreo. La QB tiene la mayor concentración de partículas en este rango de tamaños respecto a las demás épocas en ambas capas; sobre todo dentro de la ABL. En las épocas QB, LL y FF, las concentraciones promedio de las partículas en este rango de tamaños son entre $5.6 \ \%$ y $147 \ \%$ mayores dentro de la ABL, mientras que para QBC y SMV sucede lo contrario. En el caso de SMV la diferencia es de $1.39 \ cm^{-3}$ ($8.33 \ \%$), mientras que en QBC esta diferencia asciende a $17.31 \ cm^{-3}$ ($66 \ \%$).

Las partículas entre $0.5~\mu m$ y $1.0~\mu m$ no superan concentraciones de $30~cm^{-3}$ dentro de la FT y $42~cm^{-3}$ dentro de la ABL en ninguna de las épocas de muestreo. En este caso, la QBC es la época con mayor concentración de partículas de estos tamaños dentro de ambas capas. Ambas épocas (i.e., QB y QBC) tienen concentraciones de partículas menores que $1~\mu m$ (i.e., $0.3~\mu m$ - $0.5~\mu m$ y $0.5\mu m$ - $1.0~\mu m$) que duplican y hasta superan por un orden de magnitud a las demás épocas de muestreo (i.e., SMV, LL y FF). Esto ocurre debido a las quemas de biomasa presentes en la región de febrero a mayo (Ríos and Raga, 2018), las cuales generan partículas submicrométricas, generalmente de hollín (Popovicheva et al., 2008). La gran concentración de partículas menores que $1~\mu m$ respecto a los demás tamaños está relacionado con la distribución de tamaños típicas explicadas en la Sección 2.

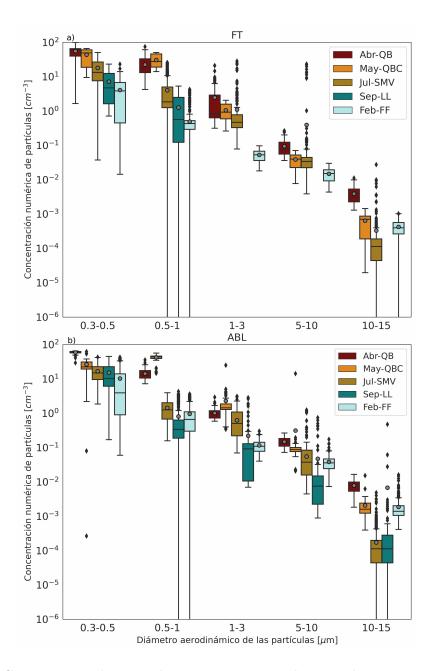


Figura 30: Concentración de partículas por tamaño según la época de muestreo. a) Concentración numérica de partículas dentro de la FT, b) Concentración numérica de partículas dentro de la ABL. El límite inferior y superior de cada caja representan los percentiles 25 y 75 de la concentración numérica de partículas para cada época de muestreo. La mediana de la concentración numérica es representada por la línea negra en la mitad de cada caja, y la concentración numérica promedio por el punto gris. El bigote superior e inferior en cada caja indican los valores máximos y mínimos, respectivamente. Los puntos negros representan los valores atípicos.

Para partículas mayores que 1μ m (e.g., 1μ m-3 μ m, 5μ m-10 μ m y 10 μ m-15 μ m) fue necesario realizar un filtro a la concentración de partículas, como fue explicado anteriormente. En general, la concentración de partículas en estos rango de tamaños no supera 10 cm^{-3} . En las épocas de QB y SMV, la concentración de partículas de 1μ m a 3μ m es mayor dentro de la FT respecto a la ABL, mientras que en la época QBC sucede lo contrario. Las partículas de 5μ m a 10μ m se encuentran en concentraciones menores que 0.3 cm^{-3} para todas las épocas de muestreo, con promedios mayores dentro de la ABL respecto a la FT. Las partículas de 10μ m a 15μ m no superan concentraciones de 0.02 cm^{-3} , donde los promedios obtenidos están por debajo de 0.01 cm^{-3} . Estos, son superiores dentro de la ABL en las épocas QB, QBC y FF. En el caso de la época SMV las concentraciones mayores en la FT.

En la Figura 30 se puede observar que la concentración de partículas mayores que 10 μ m es superior en FF respecto a LL y SMV. Esto sucede debido a que las altas velocidades del viento (i.e. $\sim 7.1 \text{ m s}^{-1}$) generan resuspensión de partículas gruesas provenientes del suelo. Este comportamiento fue previamente observado por Baumgardner et al. (2009) en Altzomoni.

3.3.3 Concentración másica de partículas de $PM_{2.5}$

Para entender mejor el comportamiento de las partículas en las distintas épocas de muestreo se utilizó la concentración másica de partículas. Este análisis se enfoca en $PM_{2.5}$. Esto, dadas las características de muestreo del equipo, el cual aproxima la concentración másica de partículas a partir de la información de este tamaño de material particulado.

Como se observa en la Figura 31 a) y b), la concentración másica de partículas de PM_{2.5} es superior en la época QB y QBC, dentro de la FT y la ABL, debido a la emisión constante de partículas de quema de biomasa. Si bien las partículas emitidas por la QB son de menor diámetro, en su transporte hasta el Observatorio pueden sufrir procesos de envejecimiento y aumentar su tamaño. Este fenómeno se puede ver más claramente en la época QBC donde la concentración promedio dentro de la FT y la ABL (i.e., 147 μ g m⁻³-155 μ g m⁻³, respectivamente) duplica la concentración másica respecto a las demás épocas. Es probable que la masa de las partículas en la época QB (i.e., \sim 60 μ g m⁻³-75 μ g m⁻³) sea claramente menor que la época QBC, debido a que en la época QB las quemas de biomasa son locales. Esto genera que las partículas sean frescas y más pequeñas, y que no hayan crecido en diámetro y masa por procesos de envejecimiento y recubrimiento.

La mayor concentración de partículas de PM_{2.5} dentro de la FT respecto a la ABL puede deberse al envejecimiento de las partículas, y a su origen y naturaleza. La concentración másica de partículas de PM_{2.5} dentro de la FT y la ABL no tiene diferencias significativas en la época QB y QBC. Las concentraciones dentro de la FT y la ABL en la época QB son cercanas a 60 μ g m⁻³, mientras que en la época QBC son alrededor de 150 μ g m⁻³. Esto se debe a la emisión constante de partículas de QB a lo largo del día, en las dos épocas de muestreo. Por otro lado, se presenta una diferencia más notoria en la concentración másica de partículas dentro de la FT y la ABL, para las épocas SMV, LL y FF. Esto, debido a que las partículas dentro de la ABL son emitidas principalmente por las fuentes urbanas de la MZMVM, las cuales tienen menor tamaño (i.e., $\sim 0.1 \mu$ m); mientras que las de la FT, pueden ser partículas del modo acumulación, las cuales tienen diámetros mayores y una mayor vida media en la atmósfera (Ver Sección 1.2.1), que les permiten ser transportadas por largas distancias.

Las concentraciones másicas de $PM_{2.5}$ dentro de la ABL son comparables con lo encontrado previamente por Amador-Muñoz et al. (2011) para la MZMVM, donde la media anual de la concentración es de 26 μ g m⁻³, con valores de 11 μ g m⁻³ y 39 μ g m⁻³ para el percentil 10 y 90, respectivamente. Adicionalmente, el estudio de Hinojosa-Baliño et al. (2019) encuentra que en la Ciudad de México, la concentración másica de $PM_{2.5}$ es superior durante el día, respecto a la noche; contrario a lo encontrado en este estudio. Esto puede indicar que las partículas de $PM_{2.5}$ quedan suspendidas en la FT y son transportadas dentro de estas, por encima de la ABL. Además, es probable que parte de la concentración másica de las emisiones diurnas de la Ciudad de México y el Valle de México no alcancen la altura del Observatorio Atmosférico Altzomoni. Similar a nuestro estudio, Zhao et al. (2009) encuentran concentraciones másicas de $PM_{2.5}$ superiores en la época de otoño, derivadas de la quema de biomasa cerca de Beijing.

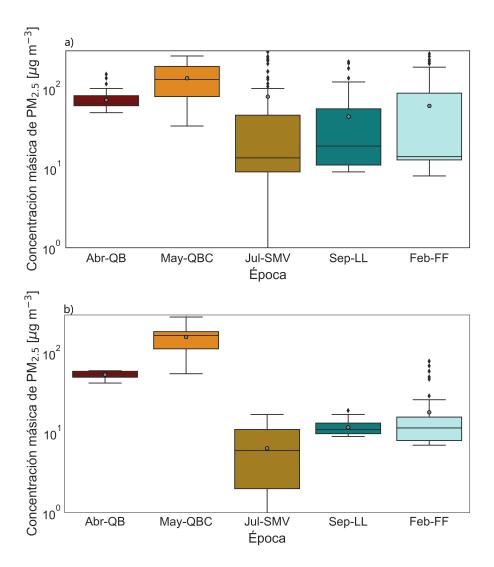


Figura 31: Concentración másica de partículas de PM_{2.5} para cada una de las épocas de muestreo. a) partículas dentro de la FT, b) partículas dentro de la ABL. El límite inferior y superior de cada caja representan los percentiles 25 y 75 de la concentración numérica de partículas para cada época de muestreo. La mediana de la concentración numérica es representada por la línea negra en la mitad de cada caja, y la concentración numérica promedio por el punto gris. El bigote superior e inferior en cada caja indican los valores máximos y mínimos, respectivamente. Los puntos negros representan los valores atípicos.

3.4 Composición química

Para entender mejor las diferencias en la concentración de INPs entre las diferentes épocas de estudio se debe tener en cuenta la composición química de aerosol atmosférico. En la Sección 1.3.7 se explica cómo el origen y la composición química de las partículas puede afectar su habilidad para actuar como INPs. En este estudio, las muestras de PM₁₀ recolectadas permiten saber la composición química de las partículas de aerosol en la atmósfera durante cada día de muestreo (cambio de filtro a las 11:00 h de cada día), dado que una mayor resolución temporal no permitiría obtener concentraciones de partículas aptas para la lectura por las técnicas explicadas en la Sección 2.5. A continuación se detallan los resultados obtenidos para los distintos iones y elementos identificados.

Concentración de iones

En la Figura 32 se puede observar una mayor concentración general de iones para las épocas QB y QBC, lo que concuerda con las mayores concentraciones promedio de partículas totales en estas dos épocas (ver Figuras 28 y 29). Adicionalmente, se debe resaltar que del 15 al 17 de mayo de 2019 se registra una Contingencia Ambiental en la MZMVM. Aunque el suceso no incrementó la concentración de partículas totales en el observatorio, respecto a los demás días del mes (Ver Sección 3.3.1), sí tiene un efecto claro en la concentración de iones, aumentando su concentración total en 7.23 μ g m⁻³ (108 %). La Figura A.7 ilustra el mismo comportamiento de los iones pero en términos de porcentajes y la Tabla 8 incluye la incertidumbre experimental de cada una de las concentraciones obtenidas.

Uno de los aniones dominantes en todas las muestras es el NH_4^+ con concentraciones que varían entre $0.46~\mu \mathrm{g}~\mathrm{m}^{-3}~\mathrm{y}~5.85~\mu \mathrm{g}~\mathrm{m}^{-3}~\mathrm{y}$ representan entre el 23 % a 63 % de cada muestra; sobre todo, para las muestras del 29 de julio al 1 de agosto (>50 %); días en los cuales también aumenta la concentración de Ca^{2+} en las muestras (e.g., 5-10 % de la muestra). Este mismo comportamiento se presenta para las dos muestras disponibles de la época LL donde el NH_4^+ y el Ca^{2+} aniones representan el 40 % y 50 % y el 30 % y 23 %, respectivamente, del total de las muestras para cada uno de los dos días (12-13 y 13-14 de septiembre). Esto puede deberse debido a que el nitrato amonio de calcio es un fertilizante ampliamente utilizado en el mundo (Guzmán Flores, 2018), el cual puede provenir de cultivos cercanos a la zona de muestreo.

En las épocas QB y QBC se presentan concentraciones de NO_3^- que varían entre 0.97

 μ g m⁻³ y 4.36 μ g m⁻³ (e.g., 18 %-33 %) y de $SO_4{}^{2-}$ entre 0.55 μ g m⁻³ y 4.48 μ g m⁻³ (e.g., 13 %-7 %). En conjunto, estos tres iones representan entre el 69 % y el 86 % de la concentración total de iones en las muestras de estas dos épocas. En las demás épocas de muestreo la suma de estos iones representa entre el 56 % y el 81 % de la composición de iones totales.

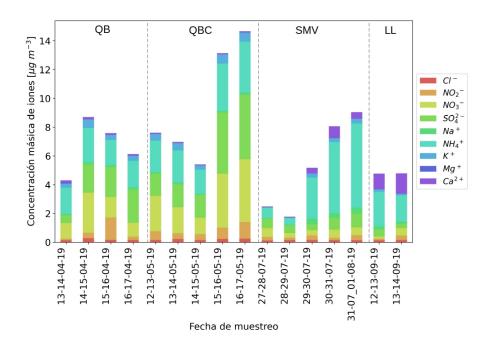


Figura 32: Concentración másica de iones para partículas de PM_{10} en los distintos días de muestreo.

Los iones NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} provienen de distintas fuentes. Las concentraciones de NH_4^+ en QB y QBC se deben a que la quema de biomasa dado que esta actividad la segunda fuente más importante de este ion después de la agricultura (Crutzen and Andreae, 1990). De forma similar, el NO_3^- y el SO_4^{2-} están asociados con los procesos de quema de biomasa, al adherirse en forma gaseosa a las partículas de Na y K que emiten los incendios (Bi et al., 2011). Adicionalmente, el SO_4^{2-} ha sido asociado con fuentes industriales y volcánicas en la MZMVM (DeCarlo et al., 2008). Los nitratos tambien pueden provenis de los cultivos cercanos a la zona de muestreo (maíz, chile, cereza y ciruela) y el uso de fertilizantes para mejorar las condiciones del suelo y el rendimiento de los sembrados. Según el reporte de ? en el 68 % de los cultivos del país se utilizan fertilizantes nitrogenados.

En el invierno de 1997 se encontraron concentraciones de $(NH_4)_2SO_4$ que variaban de 7.1 μ g m⁻³ a 9.5 μ g m⁻³ (e.g., 9 %- 18 %) y concentraciones de NH_4NO_3 entre 3.5 μ g m⁻³ y 4.9 μ g m⁻³ en diferentes puntos del Valle de México (Chow et al., 2002). En la campaña Iniciativa Megaciudad: Observaciones de investigación locales y globales 2006 (MILAGRO, por sus siglas en inglés) se encontró que el NH_4NO_3 es la forma dominante

de los nitratos en la Ciudad de México (Aiken et al., 2009). Adicionalmente se encontraron concentraciones promedio de 5.2 μ g m⁻³, 3.5 μ g m⁻³ y 1.8 μ g m⁻³ para el SO_4^{2-} , NO_3^{-} y NH_4^+ , respectivamente (Mugica et al., 2009), donde el sulfato es considerado como componente regional del aerosol y el nitrato como un componente localizado en la MZMVM y sus zonas aledañas (DeCarlo et al., 2008). En la misma campaña se encontró que el sulfato está ligado con materia orgánica y hollín, haciendo que estos dos tipos de partículas pasen de ser hidrofóbicas a hidrofílicas (Adachi and Buseck, 2008). Los iones encontrados por los diversos autores también se encuentran en Altzomoni en altas concentraciones, por lo que se puede inferir que las concentraciones de compuestos químicos, iones y elementos en la Ciudad de México también impactan al observatorio.

Respecto a otros sitios de muestreo de altura o en zonas rurales, la proporción de estos tres iones es alta. Por ejemplo, en Jungfraujoch (Suiza) y Hohenpeissenberg (Alemania), las concentraciones de NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} no superan el 26 % del total de iones en las muestras, individualmente (Hock et al., 2008; Hueglin et al., 2005). En este caso, se encontró que los iones se balancean al mezclarse internamente y formar NH_4NO_3 y $(NH_4)_2SO_4$. En Puy de Dôme (Francia) las concentraciones de NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} representan entre el 9 % y el 30 % del total de la concentración de partículas en las muestras (e.g. 1.08 μ g m⁻³- 5.45 μ g m⁻³), incluyendo compuestos orgánicos (Freney et al., 2011). Por otro lado, en el monte Montsec (Francia) las concentraciones de NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} son típicamente más bajas (e.g., entre 0.6 μ g m⁻³ a 1 μ g m⁻³) y representan en 12 al 20 % de la composición total de las muestras (Ripoll et al., 2015).

Otros iones presentes en concentraciones importantes para los distintos días de análisis son: K^+ (QB y QBC), Ca²⁺ (LL), NO_2^- (15-16 abril-QB) y Na⁺ (29 julio- 1 agosto-SMV). El K^+ representa entre el 5 y 10 % de la concentración total de iones en las muestras de QB y QBC, mientras que para las demás épocas se encuentra en proporciones cercanas al 3 %. El Mg⁺ y el Cl⁻ tiene concentraciones menores am5 % (e.g., <0.3 μ g m⁻³) en las distintas muestras, sin una tendencia clara en las épocas de muestreo.

Composición elemental

La Figura 33 muestra la concentración de elementos en las distintas muestras analizadas por la técnica XRF en las mini-campañas realizadas. Los elementos predominantes en todas las épocas de muestreo en altas concentraciones son el S y el K, que representan entre el 23 % al 52 % y entre el 16 % y 40 % del total de la concentración elemental en las diferentes muestras, respectivamente. La presencia de estos dos elementos se intensifica

en las épocas QB y QBC, donde en conjunto representan entre el 62 % y el 87 % de la concentración de elementos. En las demás épocas (e.g. SMV y LL) estos dos elementos representan entre el 42 % y el 59 % de la concentración total de elementos. La Figura A.8 ilustra el mismo comportamiento de los iones pero en términos de porcentajes y la Tabla 9 incluye la incertidumbre experimental de cada una de las concentraciones obtenidas.

El estudio de Adachi and Buseck (2008) en la campaña MILAGRO 2006 señala que más del 60 % de partículas analizadas por XRF de la Ciudad de México contienen S y K. Según el estudio, es probable el S se condense en partículas de quema de biomasa en su transporte en la atmósfera. Además, se indica que ambos elementos están mezclados con O y N en sulfatos (e.g., K_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$ y NH_4HSO_4), siendo coherente a lo encontrado por este estudio y a lo analizado en la Sección anterior. El K es un elemento clave para identificar partículas de estas fuentes (Adachi and Buseck, 2008; Tzompa-Sosa et al., 2017; Bi et al., 2011), por lo cual es coherente que aparezcan en todas las muestras colectadas dado que el observatorio es influenciado en todas las épocas por partículas emitidas por la MZMVM. El estudio de Hernández-López et al. (2021) encuentra un incremento en la concentración de K en muestras del 2019, posiblemente por el aumento de la QB en mayo. Adicionalmente, este elemento puede provenir del feldespato potásico presente en el polvo mineral. Estudios anteriores resumidos en el trabajo de Peckhaus et al. (2016) indican que este mineral representa hasta el 25 % de la masa de partículas colectadas en diferentes partes del mundo.

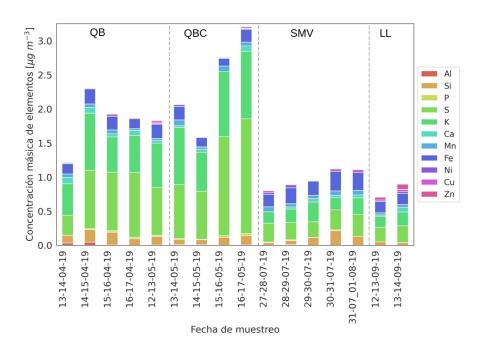


Figura 33: Concentración másica de elementos para partículas de PM_{10} en los distintos días de muestreo.

Otro indicador de polvo mineral es el Fe, el cual es el tercer elemento más representativo en las muestras, con concentraciones promedio de $0.2~\mu g$ m⁻³ en las distintas épocas, pero representando porcentajes variados en estas. En la SMV representa entre el 22.1~% y el 26.2~% de la concentración total de elementos, seguida de LL, QB y QBC, con porcentajes del 20~%, 10~% y 7.8~%, respectivamente. Este elemento siempre está presente en las muestras debido a que se puede provenir del polvo mineral y emisiones industriales (Conway et al., 2019).

Otros elementos que se encuentran en todas las muestras son el Si y el Mn, en concentraciones entre 0.05 μ g m⁻³ y 0.19 μ g m⁻³ (3.7 % a 19.3 %) y 0.03 μ g m⁻³ a 0.09 μ g m⁻³ (1.2 % a 9 %), respectivamente. El S aparece en el 75 % de las muestras analizadas por la técnica XRF en el estudio de Adachi and Buseck (2008), en la Ciudad de México. Las concentraciones de Fe y K junto con el Si en todas las épocas de muestreo son un indicador de la presencia de polvo mineral en las muestras, los cuales pueden provenir de una fuente local por la resuspensión de partículas del suelo cercanas al observatorio y de partículas resuspendidas en la megalópolis. Otros elementos que pueden provenir del suelo son el Al, Si, Mg y el Ca debido a que son componentes del feldespato. En la época LL el Zn y el Cu aparecen como elementos en las muestras con concentraciones superiores a 0.04 $\mu \mathrm{g}~\mathrm{m}^{-3}$ (5.7%) y $0.025 \mu \text{g m}^{-3}$ (3.4%). El Ca, Al, P y Ni solo aparecen en algunas de las muestras analizadas con concentraciones menores que 0.1 μg m⁻³. Parte de las concentraciones de Fe, Mg, Ca, Mn, Si pueden provenir de las emisiones del Popocatépetl (Capitani et al., 2018). Similar al estudio de Hernández-López et al. (2021), el Mg⁺ y el Cl⁻ se encuentran en proporciones muy bajas en el aerosol proveniente de la MZMVM; tanto, que en el caso de dicho estudio están por debajo del límite de detección de la técnica de XRF.

Es importante tener en cuenta que parte de la habilidad nucleadora de las partículas colectadas en el observatorio atmosférico Altzomoni está influenciada por la composición de aerosol con carbono y compuestos orgánicos. Estos compuestos se emiten en altas proporciones en el Valle de México donde llegan a representar hasta del 23 % y el 33 % de la composición del PM_{10} , respectivamente (Chow et al., 2002). Los compuestos orgánicos son los segundos con más representatividad dentro de la concentración de PM_{10} , luego del material geológico (e.g. 38-58 %) (Chow et al., 2002). Este proviene principalmente de la combustión de vehículos motorizados y de quema de biomasa (Adachi and Buseck, 2008). Por otro lado, los SOA provienen principalmente de la condensación de gases orgánicos en partículas preexistentes como hollín, NH_4^+ y SO_4^{2-} (Adachi and Buseck, 2008).

Se ha visto que los compuestos orgánicos en la Ciudad de México tienen un pico de

concentración entre abril y mayo, donde la quema de biomasa tiene influencia en su concentración (Mora et al., 2017). Adicionalmente, se ha observado que una importante fuente de $PM_{2.5}$ dentro de la ciudad son los VOCs convertidos de gas a partícula (Mora et al., 2017; Ochoa et al., 2012). Estos compuestos son especialmente importantes en la fracción submicrométrica de partículas donde las partículas de carbono orgánico llegan a representar hasta el 53 % de la concentración de partículas (Aiken et al., 2009), encontrándose mezcladas con NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-} (Moffet et al., 2008). Un comportamiento similar ocurre en el observatorio de altura como Puy de Dôme (Francia) donde el 45 % (2.4 μ g m⁻³) de la composición de partículas corresponde a compuestos orgánicos (Ripoll et al., 2015).

Los compuestos orgánicos son importantes en el proceso de nucleación de hielo la Ciudad de México, debido a su alta emisión por diferentes fuentes. Estos pueden representar hasta el 93 % de las partículas de PM_{2.5}, con concentraciones entre $4.48 \pm 0.31 \ \mu g \ m^{-3} \ y$ $12.33 \pm 0.73 \ \mu g \ m^{-3}$ (Hernández-López et al., 2021). Uno de los estudios sobre INPs en Ciudad de México encuentra que estos promueven la nucleación a temperaturas por debajo de los -38 °C, a través del modo de inmersión y depósito (Knopf et al., 2010).

Si bien el enfoque de este estudio no se centra en las partículas de aerosol con diámetros inferiores a 1 μ m, tamaños principales de las partículas con compuestos orgánicos, es importante resaltar que estas pueden cumplir un importante papel en el proceso de nucleación de hielo en la región dada la cantidad de emisiones de este tipo de partículas y compuestos, y su emisión relacionada con iones que se encontraron en altas concentraciones en el Observatorio. Se requerirían más estudios sobre el tema, incluyendo una caracterización de elementos orgánicos en las muestras para comprender la influencia de estas partículas en la formación de nubes mixtas.

3.5 Concentración y variabilidad de INPs

Luego de comprobar que la ABL se eleva hasta la altura de Altzomoni a ciertas horas del día y por ende, que las partículas de la MZMVM alcanzan el observatorio se procedió a cuantificar la concentración de INPs dentro de la ABL y la FT en las diferentes épocas de muestreo (e.g., QB, QBC, SMV y LL). El análisis de INPs se realizó en partículas gruesas con diámetros entre 1 μ m y 10 μ m, correspondientes a las etapas 2 a 5 del MOUDI (ver Tabla 2). Inicialmente, se iba a analizar el proceso de nucleación por inmersión de partículas en modo acumulación (e.g., 0.32 μ m a 1 μ m) pero no fue posible debido a que las etapas 6 y 7 del MOUDI se sobresaturaron de partículas debido a los tiempos de muestreo con

el equipo (~ 5 h a 6 h). Sin embargo, Córdoba et al. (2020) encontraron que mas del 72 % de la población de INPs presentes en el aerosol marino, QB y polvo mineral africano corresponde a partículas supermicrométricas, indicando que las partículas mayores que 1.0 μ m son las que tienen el mayor potencial de afectar la formación de hielo en nubes mixtas.

La Figura 34 muestra la fracción congelada de gotas para muestras dentro de la FT y la ABL, en la época LL. Todas las curvas de activación se encuentran al lado derecho de la curva de nucleación homogénea (línea negra), lo que indica que todas las muestras nuclean de forma heterogénea y contienen INPs. Esto mismo ocurre en las muestras de las demás épocas. En la Figura 34 se puede observar que existe una diferencia en las temperaturas de congelación de gotas para cada una de las etapas del MOUDI y de la capa atmosférica en la que fue tomada la muestra. En este caso particular las partículas dentro de la ABL catalizan la congelación de gotas a temperaturas más altas pero puede no presentarse el mismo comportamiento en otras muestras, lo cuál será explicado más adelante.

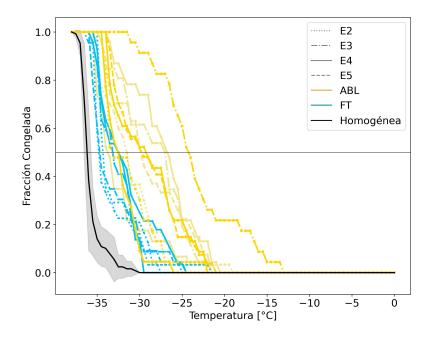


Figura 34: Fracción de gotas congeladas en la época LL dentro de la ABL y la FT según su temperatura. La línea horizontal gris representa visualmente el 50 % de gotas congeladas. Tamaño de partículas de aerosol por etapas: E2 (5.6-10 μ m), E3 (3.2-5.6 μ m), E4 (1.8-3.2 μ m), y E5 (1.0-1.8 μ m)

Las temperaturas a las cuales se congela la primera gota (T_0) y a las cuales ya se han congelado la mitad de las gotas en los experimentos (T_{50}) se indican en la Tabla 5. Para las épocas de QBC, SMV y LL se observan valores de T_0 promedio más cálidos (cercanos a 0 °C) dentro de la ABL. De forma similar, se encontró que la T_{50} promedio es más cálida dentro de la ABL para las épocas QBC, SMV y LL. Esto puede deberse a que las muestras

en la época QB están altamente influenciadas por emisiones de QB locales, cercanas al sitio de muestreo y a lo largo de todo el día; por lo cual, el efecto de las partículas provenientes de la MZMVM puede verse opacado por estas emisiones. Las muestras en la época LL tienen T₀ y T₅₀ más bajas respecto a las demás épocas de muestreo dentro de la FT y la ABL. En general, los mayores cambios en la fracciones congeladas para todas las épocas de muestreo se presentan en rangos de -17 °C a -33 °C y de -22 °C a -28 °C dentro de la FT y la ABL, respectivamente. Estos rangos de temperaturas son los de mayor actividad nucleadora de las partículas.

Los valores promedio de T_0 y T_{50} en las épocas QBC, SMV y LL indican que las partículas provenientes de la ABL ayudan a que las gotitas formadas dentro del DFT se congelen a temperaturas más cálidas. Cabe resaltar que en QB y QBC es difícil que las partículas derivadas de la quema de biomasa, principalmente hollín, sean las responsables del proceso de nucleación dado que sus diámetros típicamente varían entre 0.01 μ m y 0.1 μ m, con diámetros máximos de 0.5 μ m (Popovicheva et al., 2008).

Tabla 5: T_0 y T_{50} promedio para las distintas épocas de muestreo dependiendo de la capa atmosférica. Los valores luego de \pm indican la desviación estándar de las temperaturas.

Época	\mathbf{T}_0 [°C]		T ₅₀ [°C]			
Броса	$\overline{ ext{FT}}$	ABL	\mathbf{FT}	ABL		
Abr- QB	-19.3 ± 2.2	-20.4 ± 1.6	-23.9 ± 1.9	-24.9 ± 2.1		
May- QBC	-22.2 ± 1.7	-19.5 ± 2.1	-26.8 ± 1.9	-24.1 ± 0.9		
Jul- SMV	-23.2 ± 1.3	-20.1 ± 3.9	-28.1 ± 1.3	-26.7 ± 0.9		
Sep- LL	-26.2 ± 1.6	-20.5 ± 2.9	-33.7 ± 1.3	-28.1 ± 2.3		

La Figura 35 muestra la concentración de INPs dentro de la ABL y la FT a diversas temperaturas, para cada época de muestreo. En general, las concentraciones de INPs son 45.6 % y 35.9 % mayores en la ABL respecto a la FT a -25 °C y -30 °C. Las concentraciones a -25 °C son mayores dentro de la ABL para las épocas QBC y LL, contrario a QB y SMV, como se observa en la Tabla 6. QB y QBC tienen la mayor concentración de INPs dentro de la FT y la ABL, respectivamente a -25 °C. Estas concentraciones superan hasta por un orden de magnitud la concentración de INPs en las épocas SMV y LL a las mismas temperaturas. Por otro lado, la época LL tiene la menor concentración de INPs a estas dos temperaturas dentro de la FT y la ABL, respecto a las demás épocas de muestreo. Las muestras colectadas en QBC, SMV y LL tienen la habilidad de nuclear hielo por inmersión a T >-15 °C.

Es importante resaltar que se esperaban concentraciones similares dentro de la FT y

la ABL, en las épocas QB y QBC debido la influencia de quema de biomasa en ambos periodos. Se encontró que las concentraciones de INPs entre ambas épocas de muestreo difieren en menos de 1 L^{-1} dentro de la ABL y en más de 8 L^{-1} dentro de la FT, a -30 °C. En ambos casos, estas diferencias no son significativas.

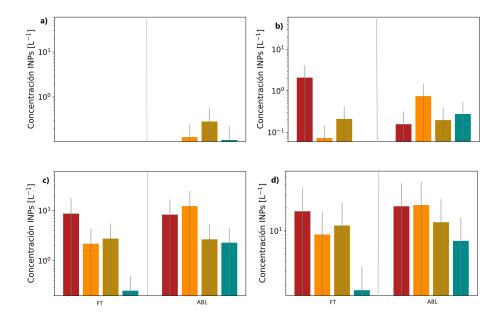


Figura 35: Concentración de INPs dentro de la FT y la ABL a distintas temperaturas: a) -15 °C, b) -20 °C, c) -25 °C y d) -30 °C. La barra roja representa la concentración de INPs para QB (abril), amarilla para QBC (mayo), la dorada para SMV (julio) y la azul para LL (septiembre). Las líneas grises representan la desviación estándar de las muestras.

Las bajas concentraciones de INPs en la época de LL pueden deberse a la baja concentración de partículas en esta época respecto a las demás (ver Sección 3.3), dado que como lo plantea Kanji et al. (2017) la habilidad de nucleación de las partículas de aerosol varía dependiendo de su concentración atmosférica, junto con otros factores. Las bajas concentraciones de partículas pueden deberse a procesos de remoción de partículas, principalmente por depósito húmedo dentro y fuera de la nube. Este consiste en que las partículas de aerosol son captadas dentro de una nube (neblina, en este caso), las cuales quedan suspendidas o disueltas dentro de esta (Lohmann et al., 2016). Adicionalmente, los episodios de lluvia pueden remover las partículas gruesas presentes en la atmósfera al generarse colisión entre los hidrometeoros y las partículas (Lohmann et al., 2016). Este mismo comportamiento ha sido encontrado en el observatorio de altura Mahabaleshwar (India), donde en la época del monzón disminuye la concentración de INPs por barrido de partículas gruesas (Kumar et al., 2020).

En el rango de temperaturas a las cuales se encuentran comúnmente las nubes mixtas

(i.e., -20 °C a -25 °C (Henneberger et al., 2013)), las concentraciones promedio de INPs para las diferentes épocas de muestreo, dentro de la ABL y la FT varían de 2.28 L⁻¹ a 12.28 L⁻¹ y de 0.25 L⁻¹ a 8.69 L⁻¹, respectivamente. Las concentraciones promedio encontradas a estas temperaturas son comparables con las concentraciones típicas de INPs en la atmósfera, las cuales varían de 1 L⁻¹ y 10 L⁻¹ a -20 °C y -30 °C, respectivamente (DeMott et al., 2010). Al encontrarse concentraciones dentro de la FT y la ABL similares a las ya observadas en otros sitios de muestreo, puede inferirse que que las partículas provenientes de la MZMVM y las que son transportadas hasta la región pueden alterar la formación de nubes mixtas.

Tabla 6: Concentración promedio de INPs dentro de la FT y la ABL para cada época de muestreo, a distintas temperaturas.

Época -						$ABL [L^{-1}]$	1]			
	-15 °C	-20 °C	-25 °C	-30 °C	# Muestras	-15 °C	-20 °C	-25 °C	-30 °C	# Muestras
QB (Abr)	0 ± 0	2.1 ± 1.9	8.7 ± 6.8	17.9 ± 13.2	3	0 ± 0	0.2 ± 0.2	8.3 ± 6.9	20.9 ± 17.3	4.0
QBC (May)	0 ± 0	0.1 ± 0.1	2.2 ± 1.5	9 ± 6.4	3	0.1 ± 0.1	0.8 ± 0.7	12.3 ± 8.6	21.8 ± 15.4	6
SMV (Jul)	0 ± 0	0.2 ± 0.2	2.8 ± 1.9	11.8 ± 7.5	7	0.3 ± 0.3	0.3 ± 0.2	2.7 ± 1.9	12.9 ± 8.1	3
LL (Sep)	0 ± 0	0 ± 0	0.3 ± 0.12	1.4 ± 0.3	1	0.1 ± 0.09	0.3 ± 0.2	2.3 ± 0.47	7.4 ± 0.82	2

Comparando con otros estudios sobre INPs en observatorios de altura se tiene que las concentraciones promedio de INPs dentro de la FT en este estudio son similares a lo encontrado en los estudios de Lacher et al. (2018a) y Kumar et al. (2020) y superiores a los estudios de Boose et al. (2016) y Rinaldi et al. (2017). Lacher et al. (2018a) encuentran en el observatorio Jungfraujoch, Suiza (3,580 m.s.n.m.) concentraciones de INPs promedio dentro de la FT de 19.7 L⁻¹ (-32 °C), las cuales aumentan hasta 413 L⁻¹ (-32 °C) bajo la influencia de la ABL, eventos de arenas del Sahara y aerosol marino. En el mismo observatorio se han encontrado concentraciones de INPs que varían entre 0.001 L⁻¹ y 0.01 L⁻¹ (T=-8 °C), temperaturas de nucleación superiores a las de este estudio (Conen et al., 2015). En el observatorio Izaña, Islas Canarias (2,373 m.s.n.m.), se han medido concentraciones de INPs dentro de la FT menores que 10 L⁻¹ (T=-32 °C), los cuales aumentan a órdenes de $100 L^{-1}$ durante eventos de arenas del Sahara (Boose et al., 2016). En el Mt. Cimone, Italia (2,185 m.s.n.m.), la concentración de INPs con partículas de PM₁₀ es de 650 L⁻¹ a -18 °C (Rinaldi et al., 2017). En el observatorio Mahabaleshwar, India (1,348 m.s.n.m.) se encontraron concentraciones de INPs que varían de $0.18~\mathrm{L^{-1}}$ a $40.1~\mathrm{L^{-1}}$ a temperaturas entre -25 a -34 °C, con un promedio de 5.3 \pm 6.2 L⁻¹ (Kumar et al., 2020).

Los resultados de la presente tesis no son similares a lo encontrado por Knopf et al. (2010) en su estudio de INPs en la Ciudad de México en la campaña MILAGRO. Esto, debido a que los rangos de tamaño de partículas de ambos estudios son diferentes y no comparables. Como se mencionó anteriormente, este estudio analiza la concentración de

partículas con diámetros de 1.0 a 10 μ m; mientras que Knopf et al. (2010) colecta partículas de 0.3 μ m a 2.5 μ m de diámetro. Esto, ocasiona que la composición de partículas en su estudio sea principalmente SOA proveniente de fuentes antropogénicas. Por otro lado, como se explica en la Sección 3.4, las partículas colectadas en este trabajo incluyen más posibles fuentes como el polvo mineral resuspendido y transportado, partículas de QB y aerosol envejecido. Por otro lado, el estudio de Pereira et al. (2021) encuentra temperaturas de nucleación de hielo tan altas como -7.5 °C en muestras de agua de lluvia y nube, y concentraciones de INPs entre 4.4 x10² L⁻¹ y 4.4x10⁵ L⁻¹ de aire, de -9 °C a -24 °C. No es posible encontrar dichas concentraciones en esta tesis, debido a que las muestras recolectadas en el estudio de Pereira et al. (2021) incluyen partículas de aerosol barridas por las gotas de lluvia, las cuales pueden actuar como fuentes de INPs adicionales en dichas muestras.

3.5.1 Fracción activada

Para realizar una comparación más clara entre las distintas épocas de muestreo teniendo en cuenta la concentración total de partículas en la atmósfera, se calculó la fracción de partículas de aerosol en la atmósfera que actúan como INPs. Generalmente, la fracción activada se utiliza para partículas monodispersas y no para un amplio rango de tamaños (Ladino et al., 2014). Debido a que no se tiene la concentración de partículas en todos los rangos de tamaño correspondientes a los analizados con el MOUDI (i.e., $>1~\mu\text{m}$), se calcula la fracción activada con la concentración de partículas totales para tener una aproximación del comportamiento de los INPs.

La Figura 36 muestra la fracción activada de partículas dentro de la ABL y la FT en función de la temperatura para cada época de muestreo. La fracción activada de partículas dentro de la ABL varía de 3.04×10^{-8} (-20 °C) a 6.64×10^{-6} (-30 °C) en las diferentes épocas de muestreo, mientras que en la FT varía de 0 a 1.35×10^{-5} . En promedio, la fracción activada es 26 % superior dentro de la FT respecto a la ABL, a -30 °C. La Tabla 7 muestra las fracciones activadas a diferentes temperaturas, dentro de la FT y la ABL para cada una de las épocas de muestreo.

En la época SMV, la fracción activada de partículas es un orden de magnitud mayor dentro de la FT respecto a ABL, a -25 °C y -30 °C. Por otro lado, a -25 °C la fracción activada es un orden de magnitud mayor dentro de la ABL respecto a la FT en las épocas QBC y LL. El comportamiento de la fracción activada para las época SMV indica que las partículas emitidas por la MZMVM que se encuentran inmersas en la ABL tienen una menor habilidad de nucleación de hielo, respecto a las transportadas hacia la región que

se encuentran dentro de la FT; lo contrario sucede para las partículas en la época QBC y LL (a -25 $^{\circ}$ C).

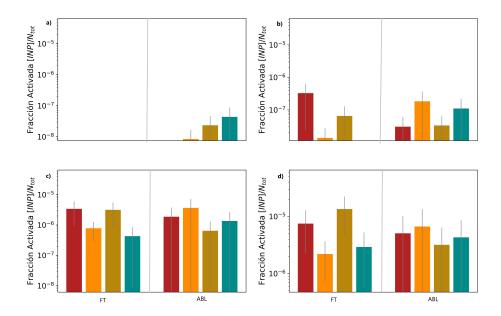


Figura 36: Fracción activada de partículas de aerosol dentro de la FT y la ABL a distintas temperaturas: a) -15 °C, b) -20 °C, c) -25 °C y d) -30 °C. La barra roja representa la concentración de INPs para QB (abril), amarilla para QBC (mayo), la dorada para SMV (julio) y la azul para LL (septiembre). Las líneas grises representan la desviación estándar de las muestras.

Las fracciones activadas dentro de la FT en la época de SMV y LL son un orden de magnitud mayor respecto a las épocas de quema de biomasa. Esto puede ocurrir debido a las propiedades fisicoquímicas de las partículas de aerosol presentes en la FT en las distintas épocas. En SMV y LL puede haber mayor presencia de polvo mineral con feldespato potásico (según la composición química encontrada). Este mineral domina la nucleación de hielo en nubes mixtas, representando una gran proporción de los INPs en temperaturas debajo de los -15 °C (Atkinson et al., 2013). Por otro lado, las menores fracciones activadas en las épocas QB y QBC dentro de la ABL y la FT pueden deberse a que las partículas de quema de biomasa (hollín y cenizas) tienen menor habilidad nucleadora de hielo respecto al polvo mineral, dadas sus características fisicoquímicas (Kanji et al., 2017). En la Península de Yucatán se encontró que las partículas quema de biomasa provenientes de Centroamérica y el sur de México tienen una menor habilidad para nuclear el hielo respecto al polvo mineral proveniente de África, teniendo menores concentraciones de INPs y temperaturas de activación más bajas (Córdoba et al., 2020).

En el observatorio Mahabaleshwar (India) la fracción partículas activadas es de una de cada millón de partículas (Kumar et al., 2020), siendo comparables con los resultados

promedio de nuestro estudio. Por otro lado, en el Mt. Cimone (Italia) se presentan valores de fracción activada superiores a nuestros resultados, con valores promedio de 1.1×10^{-4} para partículas entre $0.5~\mu$ m y $10~\mu$ m de diámetro (Rinaldi et al., 2017). Para otro estudio no realizado en observatorios de altura, se tienen fracciones activadas superiores. Mediciones realizadas en Tel Aviv, Israel muestran fracciones activadas promedio de 4.9×10^{-5} (rango de 10^{-3} a 10^{-6}) durante días limpios, contaminados y con tormentas de arena, para partículas de $0.1~\mu$ m a 3 μ m (Ardon-Dryer and Levin, 2014). Los valores superiores en en el estudio de Rinaldi et al. (2017) y Ardon-Dryer and Levin (2014) pueden deberse al origen, composición química de las partículas, al tamaño de partículas estudiadas y al cálculo más preciso de la fracción activada. Es importante considerar que la altura de los observatorios y la cercanía con los núcleos urbanos puede influir en la concentración de INPs debido al tiempo que pasa el aerosol en la atmósfera previo a la llegada a los observatorios. Sin embargo, se decide comparar entre los diferentes observatorios de altura dado que el objetivo de los estudios es similar al nuestro y nos permite entender mejor la variación de la concentración de INPs.

Tabla 7: Promedio de la fracción activada de partículas de aerosol dentro de la FT y la ABL para cada época de muestreo, a distintas temperaturas.

Época	$\mathbf{FT} [\mathbf{L}^{-1}]$				$oxed{\mathbf{ABL} \ [\mathbf{L}^{-1}]}$					
	-15 °C	-20 °C	-25 °C	-30 °C	# Muestras	-15 °C	-20 °C	-25 °C	-30 °C	# Muestras
QB (Abr)	0	3.27 $\times 10^{-7}$	3.42 $\times 10^{-6}$	$7.5 \\ x10^{-6}$	3	0	3.04 $\times 10^{-8}$	1.88 $\times 10^{-6}$	5.01 $\times 10^{-6}$	4
QBC (May)	0	1.37 $\times 10^{-8}$	7.82 $\times 10^{-7}$	2.19 $\times 10^{-6}$	3	8.45 $\times 10^{-9}$	1.84 $\times 10^{-7}$	3.66 $\times 10^{-6}$	6.64 $\times 10^{-6}$	6
SMV (Jul)	0	$6.4 \\ x10^{-8}$	3.15 $\times 10^{-6}$	1.35 $\times 10^{-5}$	7	2.35 $x10^{-8}$	3.29 $\times 10^{-8}$	6.47 $\times 10^{-7}$	3.18 $\times 10^{-6}$	3
LL (Sep)	0	0	4.32 $\times 10^{-7}$	2.92 $\times 10^{-6}$	1	4.37 $\times 10^{-8}$	$1.01 \\ \text{x}10^{-7}$	1.36 $\times 10^{-6}$	4.29 $\times 10^{-6}$	2

3.6 Relación entre INPs y otras variables

Para entender mejor el efecto que pueden tener las distintas variables meteorológicas, las concentraciones de partículas de diversos tamaños y su composición química de estas sobre la concentración de INPs, se realizaron correlaciones de Spearman entre las variables mencionadas y la concentración de INPs para diferentes temperaturas. Cabe mencionar que no se incluyeron las correlaciones entre las concentraciones de INPs y partículas menores que $1~\mu m$ dado que no se pudieron estudiar las etapas que incluyen estos tamaños de partícula.

En general se puede observar que las distintas variables meteorológicas, la concentración de partículas en sus diferentes tamaños y totales, y la concentración de diferentes iones y elementos no tienen efectos significativos sobre la concentración de INPs para temperaturas superiores a -20 °C. Distintas variables tienen efectos estadísticamente significativos (i.e., valor p < 0.05) en temperaturas menores que -20 °C, sobre todo en el rango de -24 °C a -32

°C dentro de la ABL y de -21 °C a -30 °C en la FT. En la Sección de Anexos se encuentran los mapas de calor con los valores p para cada una de las correlaciones mencionadas en esta Sección (Ver Figuras A.9 a A.14).

Concentración de partículas

Como se puede observar en las Figuras 37 y 38 la concentración de partículas totales, en el rango de 1 μ m a 3 μ m y de 10 μ m a 15 μ m tienen correlaciones positivas con la concentración de INPs. Estas correlaciones aumentan dentro de la ABL, con coeficientes de correlación r> 0.5 para cada una de las tres variables. Lo contrario sucede dentro de la FT, donde r< 0.4 (1 μ m-3 μ m y partículas totales) y negativas con las partículas de 10 μ m a 15 μ m. Los valores encontrados dentro de la ABL indican que una mayor concentración de partículas totales y en los rangos de tamaño mencionados puede generar mayores concentraciones de INPs, coherente con lo mencionado por Kanji et al. (2017). A su vez, se puede inferir que el crecimiento de la ABL y las partículas emitidas por la MZMVM tienen la habilidad de incrementar la concentración de INPs en la región. Cabe resaltar que las partículas de 10 μ m a 15 μ m tienen un comportamiento contrario para temperaturas inferiores a -34 °C, con correlaciones menores que -0.5 cuando se tienen en cuenta todos los datos, y fuertes correlaciones inferiores a -0.8 para el caso de la ABL.

Algunos estudios han encontrado relación entre la concentración de partículas y concentración de INPs. El estudio de DeMott et al. (2010) señala que la concentración de INPs en modo inmersión puede ser bien calculada a través de la concentración de partículas mayores que $0.5~\mu m$, a temperaturas entre -9 °C y -35 °C. Aunque el estudio no señala correlaciones numéricas, da un indicio de la relación entre ambas variables. Por otro lado, Rinaldi et al. (2017) encuentra correlaciones significativas (r>0.61) en el Mt. Cimone (Italia) para partículas con diámetros inferiores a $10~\mu m$. Contrario a lo encontrado en este estudio, el estudio de Kumar et al. (2020) en la India encuentra correlaciones menores que 0.36 con partículas mayores que $0.5~\mu m$, las cuales disminuyen conforme disminuye la T.

Mason et al. (2016) encontraron que a -15 °C, el 72 % de las partículas que actúan como INPs tienen diámetros superiores a 1 μ m, y a T <-20 °C, más del 40 % de los INPs tienen tamaños superiores a este diámetro. En el mismo estudio se encuentra que el diámetro promedio de las partículas que actúa como INPs disminuye conforme disminuye la T, encontrándose diámetros promedios de partícula entre 0.83 μ m y 3.1 μ m a -25 °C. De esta forma, es coherente encontrar que los mayores coeficientes de correlación encontrados en este estudio se dan entre entre las partículas de 1 μ m a 3 μ m de diámetro con la concentración de INPs a temperaturas entre -25 °C y -30 °C.

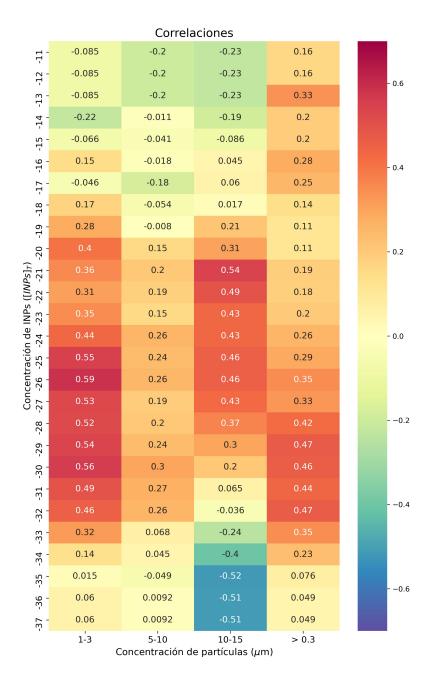


Figura 37: Correlaciones entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y la concentración de partículas de diferentes tamaños teniendo en cuenta todos los muestreos. Las correalaciones se calcularon con 29 resultados.

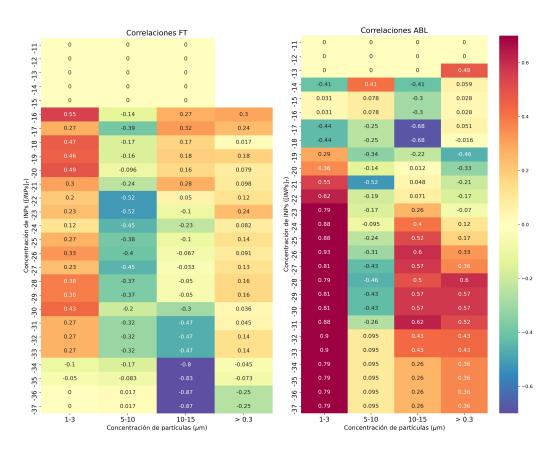


Figura 38: Correlaciones entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y la concentración de partículas de diferentes tamaños. La Figura de la derecha representa las correlaciones para los muestreos dentro de la FT y la izquierda, para la ABL.

Variables meteorológicas

Como se mencionó anteriormente (ver Sección 3.2), las variables meteorológicas pueden tener cierta influencia en la concentración de INPs. En este caso se encontraron correlaciones estadísticamente significativas solamente con la HR, VV, DV y T, como se muestra en las Figuras 39, 40 y 41. La HR muestra las mayores correlaciones que las demás variables meteorológicas, con valores de -0.35<r<-0.4 (-26 °C a -29 °C) al tener en cuenta todos los datos de este estudio, y de -0.63<r<-0.73 (-27 °C a -33 °C) para muestras dentro de la ABL. Dentro de la FT no se presentan correlaciones significativas entre esta variable y los INPs. Esta correlaciones negativas entre la HR y la concentración de INPs se puede presentar debido a que HR altas pueden generar el barrido de partículas de aerosol que podrían actuar como INPs.

Por otro lado la VV y la DV solo presentan correlaciones significativas cuando se tienen en cuenta todos los datos. Con la VV la correlación es de r=0.43 para temperaturas inferiores a -36 °C, indicando que a mayor velocidad del viento puede existir un incremento de la concentración de INPs a temperaturas más bajas, cercanas a la nucleación homogénea. Contrario a ello, la DV presenta correlaciones negativas menores que -0.4 para temperaturas superiores a -35 °C, sugiriendo que las partículas que vienen desde suroeste (Cuernavaca) tienen una menor habilidad de nucleación de hielo por inmersión. La temperatura solo presenta correlaciones dentro de la FT, con valores entre 0.63<r<0.77 (-28 °C a -33 °C). Las demás variables meteorológicas no tienen relaciones estadísticamente significativas con la concentración de INPs, ni tampoco se presentan correlaciones significativas a otras temperaturas además de las mencionadas.

Otros estudios tienen resultados diferentes respecto a la correlación de los INPs con variables meteorológicas. Por ejemplo, el estudio de Ardon-Dryer and Levin (2014) indica que hay altas correlaciones entre la concentración de INPs y la T (r>0.65) en Tel Aviv, Israel. En la Antártida se encuentran buenas correlaciones (r>0.5) entre la concentración de INPs y la VV. Además, el estudio indica la importancia de la influencia de las trayectorias de las masas de aire en la concentración de INPs (Ardon-Dryer et al., 2011). Similar a nuestros resultados, en el estudio de Stopelli et al. (2016) no se encuentran relaciones con la PPT y en el de Mason et al. (2015b) no se encuentran con la VV. Lacher et al. (2018b) no encuentra correlaciones entre a concentración de INPs y la T, RH y presión en el observatorio de altura Jungfraujoch (Suiza), sugiriendo que la concentración de INPs en el observatorio no depende de las condiciones atmosféricas locales. Contrario a esto, Rinaldi et al. (2017) encontraron correlaciones positivas con la VV y negativas con la HR,

sugiriendo que la concentración de INPs está influenciada por las condiciones meteorológicas locales.

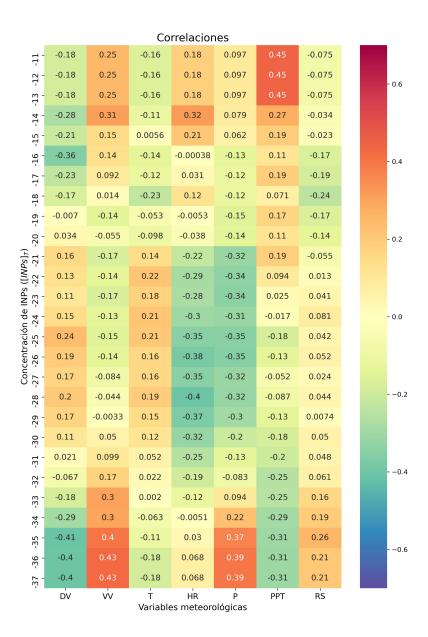


Figura 39: Correlación entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y las distintas variables meteorológicas, teniendo en cuenta todos los muestreos. Las correlaciones se calcularon con 29 resultados.

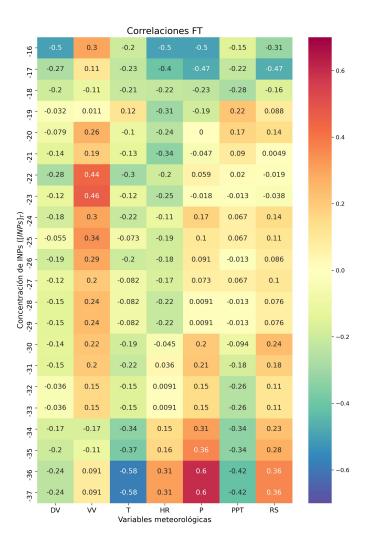


Figura 40: Correlación entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y las distintas variables meteorológicas, teniendo en cuenta los muestreos dentro de la FT.

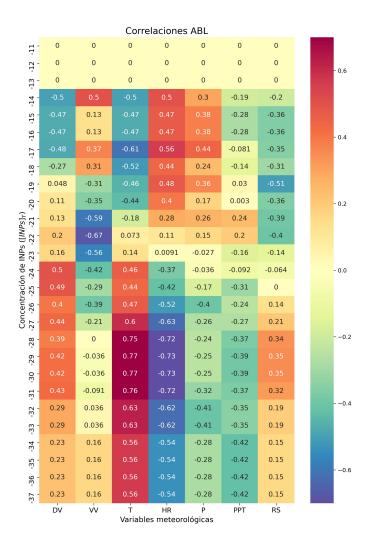


Figura 41: Correlación entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y las distintas variables meteorológicas, teniendo en cuenta los muestreos dentro de la ABL.

Composición química

Para entender la influencia de la composición química de las partículas recolectadas en Altzomoni sobre la concentración de INPs, se correlacionan con ellas las concentraciones de elementos e iones. Es importante mencionar que la composición química de partículas tiene una resolución temporal de 24 h, por lo cual las concentraciones que se correlacionan están influenciadas por partículas provenientes de la MZMVM y las transportadas hasta la región.

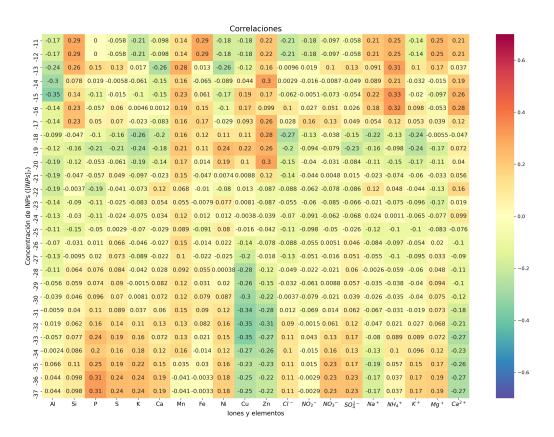


Figura 42: Correlación entre la concentración de INPs a diferentes temperaturas y la concentración de distintos iones y elementos, teniendo en cuenta todos los muestreos.

Las Figura 42 muestra las correlaciones entre los elementos e iones y la concentración de INPs a diferentes temperaturas teniendo en cuenta las muestras recolectadas dentro de la ABL y la FT en conjunto. En general, no se tienen correlaciones significativas entre los diferentes iones y elementos y la concentración de INPs a distintas temperaturas. El Cu y el Zn tienen correlaciones negativas (-0.20<r<-0.35) a temperaturas cercanas a -30 °C. Para temperaturas a las que se encuentran generalmente las nubes mixtas (i.e., -20 °C a -25 °C) no se presentan correlaciones significativas con ningún elemento. Como se menciona en el estudio de Cabrera et al. (2021) el cambio en la concentración de diferentes iones y elementos en la época QB no tiene un efecto significativo sobre el cambio en la concentración de INPs en la Ciudad de México. Es probable que el estado de mezcla de

los iones y elementos y los compuestos que forman no permitan evidenciar el efecto separado que tiene cada uno de ellos sobre la concentración de INPs a diferentes temperaturas.

Los resultados encontrados en esta tesis respecto a la relación entre la composición química del aerosol y la concentración de INPs es similar a lo encontrado en los estudios de Pereira et al. (2021); Chen et al. (2018); Che et al. (2021). El estudio de Pereira et al. (2021) concluye que la composición química de muestras de agua de lluvia analizadas en Ciudad de México y Altzomoni es compleja, lo que ocasiona que no se pueda separar la contribución individual de cada uno de los elementos analizados en el estudio en la concentración de INPs. Por otro lado, las conclusiones presentadas por Chen et al. (2018) indican que el envejecimiento y la mezcla de las partículas urbanas, ocasiona que no exista correlación entre estas y la concentración de INPs. Che et al. (2021) encuentra correlaciones menores que 0.4 entre los diferentes componentes del $PM_{2.5}$ (i.e., Na^+ , NH_4^+ , NO_3^- y SO_4^{2-}) y la concentración de INPs, en Beijing.

4 Conclusiones

El crecimiento de la ABL del Valle de México hasta la altura del observatorio atmosférico Altzomoni se presenta en todas las épocas de muestreo. El incremento de la altura de esta capa aumenta la concentración de partículas totales en más del 240 % en las épocas de SMV, LL y FF cuando el observatorio está inmerso en la ABL.

Por otro lado, la quema de biomasa a lo largo del día en las épocas QB y QBC, genera una diferencia en la concentración de partículas totales entre la ABL y la FT del 20 % al 38 %. Este mismo fenómeno ocasiona que las partículas menores que 1 μ m superen hasta por un orden de magnitud la concentración de partículas en las épocas QB y QBC, respecto a las demás. De forma similar, la concentración másica promedio de partículas de PM_{2.5} es al menos 33 % superior en estas dos épocas de muestreo.

La dirección de los vientos y su trayectoria indican que para las épocas FF, QB y QBC las emisiones de Ciudad de México y el Estado de México son las que influyen principalmente en la concentración de partículas dentro de la ABL. Adicionalmente, puede existir influencia de partículas provenientes del Océano Pacífico y el estado de Guerrero. Por otro lado, en las épocas SMV y LL, las partículas que alcanzan el observatorio provienen principalmente de Tlaxcala. Es posible que en estas épocas haya influencia de partículas provenientes del Océano Atlántico dadas las trayectorias de vientos provenientes del Este.

Las retrotrayectorias de las masas de aire corridas con el modelo HYSPLIT de la NOAA indican que la dirección de vientos es similar cuando el observatorio se encuentra dentro de la ABL y la FT.

El análisis químico indica que el NH_4^+ , NO_3^- y el SO_4^{2+} dominan la concentración de iones en todas las épocas de muestreo. Estos provienen principalmente de la quema de combustibles fósiles en la MZMVM y los fertilizantes usados en cultivos cercanos. Adicionalmente, se encontró que el S y el K son los elementos dominantes en las partículas atmosféricas analizadas en el observatorio para todas las épocas de muestreo, la cuales provienen de la quema de biomasa y combustibles. El K, presente en todas las épocas también puede provenir del polvo mineral resuspendido del suelo.

Las partículas provenientes de la MZMVM que se encuentran dentro de la ABL promueven el proceso de nucleación por inmersión a temperaturas más altas para las épocas QBC, SMV y LL. La concentración de INPs es 45 % superior a -25 °C, dentro de la ABL respecto a la FT debido a la mayor concentración de partículas de aerosol en esta capa. Sin embargo, hay una mayor proporción de partículas que actúan como INPs dentro de la FT respecto a la ABL, en las épocas QB y SMV a -25 °C. Este resultado contradice la hipótesis planteada en esta tesis.

En las épocas QB y QBC hay mayor concentración de INPs dentro de la ABL a -30 $^{\circ}$ C, en comparación con las demás épocas debido a las emisión constante de partículas de quema de biomasa. Contrario a ello, la época LL registra las menores concentraciones de INPs dentro de la ABL y la FT para T < -20 $^{\circ}$ C.

Las diferencia entre la proporción de partículas que actúan como INPs a -25 °C y -30 °C es comparable para las diferentes épocas de muestreo y dentro de la FT y ABL sugiriendo que las partículas que llegan al Observatorio Atmosférico Altzomoni tienen propiedades similares para actuar como INPs, a lo largo del año y del día.

La concentración de partículas mayores que 0.3 μ m al igual que la concentración de partículas con diámetros de 1 μ m a 3 μ m y con diámetros de 10 μ m a 15 μ m, tienen una correlación positiva con la concentración de INPs, afectando la concentración de núcleos de glaciación en la MZMVM.

No fue posible evidenciar la influencia de diferentes iones y elementos de forma separada sobre la concentración de INPs. Esto, debido a las diferentes fuentes de emisión posibles y el estado de mezcla de las partículas de aerosol cuando son recolectadas.

5 Recomendaciones

Aunque se obtuvieron resultados concretos y satisfactorios en la investigación, que mejoran el entendimiento de los INPs en México y visibilizan su posible efecto en la formación de nubes mixtas, se presentaron algunos inconvenientes generales en el desarrollo de este estudio. Las siguientes son algunas recomendaciones y aspectos a mejorar que hubiera sido importante considerar para la realización de esta tesis:

- La determinación de horarios de muestreo pudo haberse seguido de la misma manera para todas las épocas de muestreo. Para la época MSV se dejaron de utilizar algunos datos debido a que los horarios no coincidan con las demás muestras. Adicionalmente, hubiera sido importante realizar una evaluación previa más exhaustiva del tiempo ideal de muestreo dado que hubo una pérdida importante de datos por sobresaturación por partículas en el MOUDI.
- Es fundamental tener los equipos de medición bien calibrados, entender a la perfección su funcionamiento y las condiciones meteorológicas a las que operan cada uno de ellos para evitar la pérdida de información. Así mismo, hubiera sido de utilidad que todo el equipo de trabajo conociera el funcionamiento de todos los equipos, los posibles errores y como solucionarlos. Adicionalmente, es importante que la toma de muestras las hiciera una sola persona.
- Contar con equipos de medición de composición química de partículas con una mayor resolución temporal hubiera enriquecido el estudio, al entender la influencia de la composición de las partículas de la FT sobre la concentración de INPs.
- Se recomienda considerar la medición de partículas orgánicas y de carbono dado que son muy importantes en la región de estudio y pueden influir en la concentración de INPs.
- Es importante considerar la realización de muestreos por una cantidad de años consecutivos más amplia para asegurar la congruencia en los datos para cada una de las épocas de muestreo.

6 Bibliografía

- Adachi, K. and Buseck, P. R. (2008). Internally mixed soot, sulfates, and organic matter in aerosol particles from Mexico City. Atmospheric Chemistry and Physics, 8(21):6469– 6481.
- Aiken, A. C., Salcedo, D., Cubison, M. J., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Docherty, K. S., Sueper, D., Kimmel, J. R., Worsnop, D. R., Trimborn, A., Northway, M., Stone, E. A., Schauer, J. J., Volkamer, R. M., Fortner, E., De Foy, B., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Gaffney, J., Marley, N. A., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G., and Jimenez, J. L. (2009). Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment. Atmospheric Chemistry and Physics, 9(17):6633–6653.
- Airmetrics (2011). MiniVol TAS Tactical Air sampler Operation Manual.
- Amador-Muñoz, O., Villalobos-Pietrini, R., Miranda, J., and Vera-Avila, L. E. (2011).
 Organic compounds of PM2.5 in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. Science of the Total Environment, 409(8):1453–1465.
- AMS (2012a). Cloud. Retrieved from: http://glossary.ametsoc.org/wiki/Cloud.
- AMS (2012b). Free atmosphere. Retrieved from: http://glossary.ametsoc.org/wiki/Free_atmosphere.
- AMS (2016). Aerosol. Retrieved from: http://glossary.ametsoc.org/wiki/Aerosol.
- Andreae, M. O. (2019). Emission of trace gases and aerosols from biomass burning an updated assessment. Atmospheric Chemistry and Physics, 19(13):8523–8546.
- Andreae, M. O. and Rosenfeld, D. (2008). Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1.

 The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Science Reviews*, 89(1-2):13–41.
- Ansmann, A., Tesche, M., Althausen, D., Müller, D., Seifert, P., Freudenthaler, V., Heese, B., Wiegner, M., Pisani, G., Knippertz, P., and Dubovik, O. (2008). Influence of Saharan dust on cloud glaciation in southern Morocco during the Saharan Mineral Dust Experiment. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 113(4).
- Ardon-Dryer, K. and Levin, Z. (2014). Ground-based measurements of immersion freezing in the eastern Mediterranean. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(10):5217–5231.

- Ardon-Dryer, K., Levin, Z., and Lawson, R. P. (2011). Characteristics of immersion freezing nuclei at the South Pole station in Antarctica. Atmospheric Chemistry and Physics, 11(8):4015–4024.
- Arnold, E., Merrill, J., Leinen, M., and King, J. (1998). The effect of source area and atmospheric transport on mineral aerosol collected over the North Pacific Ocean. *Global and Planetary Change*, 18:137–159.
- Atkinson, J. D., Murray, B. J., Woodhouse, M. T., Whale, T. F., Baustian, K. J., Carslaw, K. S., Dobbie, S., O'Sullivan, D., and Malkin, T. L. (2013). The importance of feldspar for ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds. *Nature*, 498(7454):355–358.
- Augustin, S., Wex, H., Niedermeier, D., Pummer, B., Grothe, H., Hartmann, S., Tomsche, L., Clauss, T., Voigtländer, J., Ignatius, K., and Stratmann, F. (2013). Immersion freezing of birch pollen washing water. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(21):10989–11003.
- Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Ochoa, C., Rappenglueck, B., Russell, L. M., and Arnott, P. (2009). Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis. Atmospheric Chemistry and Physics, 9(15):5711–5727.
- Bi, X., Zhang, G., Li, L., Wang, X., Li, M., Sheng, G., Fu, J., and Zhou, Z. (2011). Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China. *Atmospheric Environment*, 45(20):3447–3453.
- Boose, Y., Sierau, B., Isabel García, M., Rodríguez, S., Alastuey, A., Linke, C., Schnaiter, M., Kupiszewski, P., Kanji, Z. A., and Lohmann, U. (2016). Ice nucleating particles in the Saharan Air Layer. Atmospheric Chemistry and Physics, 16(14):9067–9087.
- Boucher, O. (2015). Atmospheric Aerosols. Properties and Climate Impacts. Springer.
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen,
 V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S., Sherwood, S., Stevens,
 B., and Zhang, X. (2013). Clouds and aerosols. In Climate Change 2013 the Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Broadley, S. L., Murray, B. J., Herbert, R. J., Atkinson, J. D., Dobbie, S., Malkin, T. L., Condliffe, E., and Neve, L. (2012). Immersion mode heterogeneous ice nucleation by an illite rich powder representative of atmospheric mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(1):287–307.

- Budke, C. and Koop, T. (2015). BINARY: An optical freezing array for assessing temperature and time dependence of heterogeneous ice nucleation. *Atmospheric Measurement Techniques*, 8(2):689–703.
- Cabrera, D., Pereira, D., Rodriguez-Gomez, C., Raga, G., Miranda, J., Alvarez, H., and Ladino, L. A. (2021). Inter-annual variability of ice nucleating particles in Mexico City. *Atmospheric Environment*, (En Revisión).
- Capitani, G., Miyajima, N., Sulpizio, R., D'Addabbo, M., Galimberti, L., Guidi, M., and Andreozzi, G. B. (2018). Iron release in aqueous environment by fresh volcanic ash from Mount Etna (Italy) and Popocatépetl (Mexico) volcanoes. *Environmental Earth* Sciences, 77(13):1–15.
- Caudillo, L., Salcedo, D., Peralta, O., Castro, T., and Alvarez-Ospina, H. (2020). Nanoparticle size distributions in Mexico city. Atmospheric Pollution Research, 11(1):78–84.
- Che, Y., Zhang, J., Zhao, C., Fang, W., Xue, W., Yang, W., Ji, D., Dang, J., Duan, J., Sun, J., Shen, X., and Zhou, X. (2021). A study on the characteristics of ice nucleating particles concentration and aerosols and their relationship in spring in Beijing. Atmospheric Research, 247:105196.
- Chen, J., Wu, Z., Augustin-Bauditz, S., Grawe, S., Hartmann, M., Pei, X., Liu, Z., Ji, D., and Wex, H. (2018). Ice-nucleating particle concentrations unaffected by urban air pollution in Beijing, China. Atmospheric Chemistry and Physics, 18(5):3523–3539.
- Chou, C. (2011). Investigation of Ice Nucleation Properties onto Soot, Bioaerosol and Mineral Dust during Different Measurement Campaigns. PhD thesis, ETH Zürich.
- Chou, C., Stetzer, O., Weingartner, E., Jurányi, Z., Kanji, Z. A., and Lohmann, U. (2011). Ice nuclei properties within a Saharan dust event at the Jungfraujoch in the Swiss Alps. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(10):4725–4738.
- Chow, J. C. and Watson, J. G. (2007). Review of Measurement Methods and Compositions for Ultrafine Particles. *Aerosol and Air Quality Research*, 7(2):121–173.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Edgerton, S. A., and Vega, E. (2002). Chemical composition of PM2.5 and PM10 in Mexico City during winter 1997. Science of the Total Environment, 287(3):177–201.
- Comisión Ambiental de la Megalópolis (2018). La megalópolis de la ZMVM. https://www.gob.mx/comisionambiental/articulos/la-megalopolis-de-la-zmvm?idiom=es.

- Conen, F., Rodríguez, S., Hülin, C., Henne, S., Herrmann, E., Bukowiecki, N., and Alewell, C. (2015). Atmospheric ice nuclei at the high-altitude observatory Jungfraujoch, Switzerland. Tellus B: Chemical and Physical Meteorology, 67(1):25014.
- Connolly, P. J., Emersic, C., and Field, P. R. (2012). A laboratory investigation into the aggregation efficiency of small ice crystals. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(4):2055–2076.
- Conrad, B. M. and Johnson, M. R. (2019). Mass absorption cross-section of flare-generated black carbon: Variability, predictive model, and implications. *Carbon*, 149:760–771.
- Conway, T. M., Hamilton, D. S., Shelley, R. U., Aguilar-Islas, A. M., Landing, W. M., Mahowald, N. M., and John, S. G. (2019). Tracing and constraining anthropogenic aerosol iron fluxes to the North Atlantic Ocean using iron isotopes. *Nature Communications*, 10(1):1–10.
- Córdoba, F., Ramirez, C., Cabrera, D., Raga, G. B., Miranda, J., Alvarez, H., Rosas, D., Figueroa, B., Kim, J., Yakobi-Hancock, J. D., Amador, T., Gutierrez, W., García, M., Bertram, A., Baumgardner, D., and Ladino, L. A. (2020). Ice nucleating abilities of biomass burning, African dust, and sea spray aerosol particles over the Yucatan Peninsula. Atmospheric Chemistry and Physics, Preprint (doi:10.5194/acp-2020-783).
- Crutzen, P. J. and Andreae, M. O. (1990). Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles. *Science*, 250(4988):1669–1678.
- Cziczo, D. J., Ladino, L., Boose, Y., Kanji, Z. A., Kupiszewski, P., Lance, S., Mertes, S., and Wex, H. (2017). Measurements of Ice Nucleating Particles and Ice Residuals. *Meteorological Monographs*, 58:1–8.
- de Boer, G., Morrison, H., Shupe, M. D., and Hildner, R. (2011). Evidence of liquid dependent ice nucleation in high-latitude stratiform clouds from surface remote sensors. *Geophysical Research Letters*, 38(1):L01803.
- DeCarlo, P. F., Dunlea, E. J., Kimmel, J. R., Aiken, A. C., Sueper, D., Crounse, J., Wennberg, P. O., Emmons, L., Shinozuka, Y., Clarke, A., Zhou, J., Tomlinson, J., Collins, D. R., Knapp, D., Weinheimer, A. J., Montzka, D. D., Campos, T., and Jimenez, J. L. (2008). Fast airborne aerosol size and chemistry measurements above Mexico City and Central Mexico during the MILAGRO campaign. Atmospheric Chemistry and Physics, 8(14):4027–4048.
- DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., and Jimenez, J. L. (2004). Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic

- diameter measurements. Part 1: Theory. Aerosol Science and Technology, 38(12):1185–1205.
- DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T., and Rogers, D. C. (2010). Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(25):11217–11222.
- Durant, A. J. and Shaw, R. A. (2005). Evaporation freezing by contact nucleation insideout. *Geophysical Research Letters*, 32(20):1–4.
- Durant, A. J., Shaw, R. A., Rose, W. I., Mi, Y., and Ernst, G. G. J. (2008). Ice nucleation and overseeding of ice in volcanic clouds. *Journal of Geophysical Research*, 113:D09206.
- Ervens, B. and Feingold, G. (2012). On the representation of immersion and condensation freezing in cloud models using different nucleation schemes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(13):5807–5826.
- Espinosa, A., Miranda, J. C., and Pineda, J. (2010). Evaluation of uncertainty in correlated quantities: application to elemental analysis of atmospheric aerosols. *Revista Mexicana de Física*, 56(1):134–140.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (2000). Chemistry of the upper and lower atmosphere.

 Theory, Experiments and Applications. Academic Press.
- Fornea, A. P., Brooks, S. D., Dooley, J. B., and Saha, A. (2009). Heterogeneous freezing of ice on atmospheric aerosols containing ash, soot, and soil. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114(13):1–5.
- Freney, E., Sellegri Karine, S. K., Eija, A., Clemence, R., Aurelien, C., Jean-Luc, B., Aurelie, C., Hervo Maxime, H. M., Nadege, M., Laeticia, B., and David, P. (2016). Experimental Evidence of the Feeding of the Free Troposphere with Aerosol Particles from the Mixing Layer. *Aerosol and Air Quality Research*, 16(3):702–716.
- Freney, E. J., Sellegri, K., Canonaco, F., Boulon, J., Hervo, M., Weigel, R., Pichon, J. M., Colomb, A., Prévôt, A. S. H., and Laj, P. (2011). Seasonal variations in aerosol particle composition at the puy-de-Dôme research station in France. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(24):13047–13059.
- García-Franco, J. L., Stremme, W., Bezanilla, A., Ruiz-Angulo, A., and Grutter, M. (2018).
 Variability of the Mixed-Layer Height Over Mexico City. Boundary-Layer Meteorology, 167(3):493–507.

- Garimella, S., Bjerring Kristensen, T., Ignatius, K., Welti, A., Voigtländer, J., Kulkarni, G. R., Sagan, F., Lee Kok, G., Dorsey, J., Nichman, L., Alexander Rothenberg, D., Rösch, M., Kirchgäßner, A. C. R., Ladkin, R., Wex, H., Wilson, T. W., Antonio Ladino, L., Abbatt, J. P., Stetzer, O., Lohmann, U., Stratmann, F., and James Cziczo, D. (2016). The SPectrometer for Ice Nuclei (SPIN): An instrument to investigate ice nucleation. Atmospheric Measurement Techniques, 9(7):2781–2795.
- Gibbs, A., Charman, M., Schwarzacher, W., and Rust, A. C. (2015). Immersion freezing of supercooled water drops containing glassy volcanic ash particles. *GeoResJ*, 7:66–69.
- Gilardoni, S., Liu, S., Takahama, S., Russell, L. M., Allan, J. D., Steinbrecher, R., Jimenez, J. L., and Carlo, P. F. D. (2009). Characterization of organic ambient aerosol during MIRAGE 2006 on three platforms. Atmospheric Chemistry and Physics, 9:5417–5432.
- Glatz, B. and Sarupria, S. (2018). Heterogeneous Ice Nucleation: Interplay of Surface Properties and Their Impact on Water Orientations. *Langmuir*, 34(3):1190–1198.
- Grawe, S., Augustin-Bauditz, S., Clemen, H. C., Ebert, M., Eriksen Hammer, S., Lubitz, J., Reicher, N., Rudich, Y., Schneider, J., Staacke, R., Stratmann, F., Welti, A., and Wex, H. (2018). Coal fly ash: Linking immersion freezing behavior and physicochemical particle properties. Atmospheric Chemistry and Physics, 18(19):13903–13923.
- Grutter, M., Basaldud, R., Rivera, C., Harig, R., Junkerman, W., Caetano, E., and Delgado-Granados, H. (2008). SO2 emissions from Popocatépetl volcano: emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(22):6655–6663.
- Guzmán Flores, J. (2018). Fertilizantes químicos y biofertilizantes en México. http://www5.diputados.gob.mx/index.php/esl/Comunicacion/Boletines/2016/Abril/15/1343-En-Mexico-hay-500-mil-viviendas-sin-electricidad-principalmente-en-comunidades-indigenas-y-rurales.
- Harries, J. E., Russell, J. E., Hanafin, J. A., Brindley, H., Futyan, J., Rufus, J., Kellock, S., Matthews, G., Wrigley, R., Last, A., Mueller, J., Mossavati, R., Ashmall, J., Sawyer, E., Parker, D., Caldwell, M., Allan, P. M., Smith, A., Bates, M. J., Coan, B., Stewart, B. C., Lepine, D. R., Cornwall, L. A., Corney, D. R., Ricketts, M. J., Drummond, D., Smart, D., Cutler, R., Dewitte, S., Clerbaux, N., Gonzalez, L., Ipe, A., Bertrand, C., Joukoff, A., Crommelynck, D., Nelms, N., Llewellyn-Jones, D. T., Butcher, G., Smith, G. L., Szewczyk, Z. P., Mlynczak, P. E., Slingo, A., Allan, R. P., and Ringer, M. A. (2005). The Geostationary Earth Radiation Budget Project. Bulletin of the American Meteorological Society, 86(7):945–960.

- Hartmann, S., Augustin, S., Clauss, T., Wex, H., Šantl-Temkiv, T., Voigtländer, J., Niedermeier, D., and Stratmann, F. (2013). Immersion freezing of ice nucleation active protein complexes. Atmospheric Chemistry and Physics, 13(11):5751–5766.
- Hartmann, S., Niedermeier, D., Voigtländer, J., Clauss, T., Shaw, R. A., Wex, H., Kiselev, A., and Stratmann, F. (2011). Homogeneous and heterogeneous ice nucleation at LACIS: Operating principle and theoretical studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4):1753–1767.
- Haywood, J. (2016). Atmospheric Aerosols and Their Role in Climate Change. In Climate Change: Observed Impacts on Planet Earth: Second Edition, pages 449–463. Elsevier B.V.
- Henneberger, J., Fugal, J. P., Stetzer, O., and Lohmann, U. (2013). HOLIMO II: A digital holographic instrument for ground-based in situ observations of microphysical properties of mixed-phase clouds. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(11):2975–2987.
- Hernandez-López, A. E., Miranda, J., and Pineda, J. (2016). X-Ray Fluorescence Analysis of Fine Atmospheric Aerosols from a Site in Mexico City. *Journal of Nuclear Physics*, *Material Sciences, Radiation and Applications*, 4(1):25–30.
- Hernández-López, A. E., Miranda Martín del Campo, J., Mugica-Álvarez, V., Hernández-Valle, B. L., Mejía-Ponce, L. V., Pineda-Santamaría, J. C., Reynoso-Cruces, S., Mendoza-Flores, J. A., and Rozanes-Valenzuela, D. (2021). A STUDY OF PM2.5 ELE-MENTAL COMPOSITION IN SOUTHWEST MEXICO CITY AND DEVELOPMENT OF RECEPTOR MODELS WITH POSITIVE MATRIX FACTORIZATION. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 37:67–88.
- Heymsfield, A. J., Krämer, M., Luebke, A., Brown, P., Cziczo, D. J., Franklin, C., Lawson, P., Lohmann, U., McFarquhar, G., Ulanowski, Z., and Van Tricht, K. (2017). Cirrus Clouds. *Meteorological Monographs*, 58:1–26.
- Hinojosa-Baliño, I., Infante-Vázquez, O., and Vallejo, M. (2019). Distribution of PM2.5 air pollution in Mexico City: Spatial analysis with land-use regression model. Applied Sciences, 9(14):1–16.
- Hock, N., Schneider, J., Borrmann, S., Römpp, A., Moortgat, G., Franze, T., Schauer, C., Pöschl, U., Plass-Dülmer, C., and Berresheim, H. (2008). Rural continental aerosol properties and processes observed during the Hohenpeissenberg Aerosol Characterization Experiment (HAZE2002). Atmospheric Chemistry and Physics, 8(3):603–623.

- Hoffmann, N., Kiselev, A., Rzesanke, D., Duft, D., and Leisner, T. (2013). Experimental quantification of contact freezing in an electrodynamic balance. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(9):2373–2382.
- Hoose, C., Kristjánsson, J. E., and Burrows, S. M. (2010). How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? *Environmental Research Letters*, 5(2):024009.
- Hoose, C. and Möhler, O. (2012). Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: A review of results from laboratory experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(20):9817–9854.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., and Vonmont, H. (2005).
 Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. Atmospheric Environment, 39(4):637–651.
- Ignatius, K., Kristensen, T. B., Järvinen, E., Nichman, L., Fuchs, C., Gordon, H., Herenz, P., Hoyle, C. R., Duplissy, J., Garimella, S., Dias, A., Frege, C., Höppel, N., Tröstl, J., Wagner, R., Yan, C., Amorim, A., Baltensperger, U., Curtius, J., Donahue, N. M., Gallagher, M. W., Kirkby, J., Kulmala, M., Möhler, O., Saathoff, H., Schnaiter, M., Tomé, A., Virtanen, A., Worsnop, D., and Stratmann, F. (2016). Heterogeneous ice nucleation of viscous secondary organic aerosol produced from ozonolysis of α-pinene. Atmospheric Chemistry and Physics, 16(10):6495–6509.
- Jahl, L. G., Brubaker, T. A., Polen, M. J., Jahn, L. G., Cain, K. P., Bowers, B. B., Fahy, W. D., Graves, S., and Sullivan, R. C. (2021). Atmospheric aging enhances the ice nucleation ability of biomass-burning aerosol. *Science Advances*, 7(9):eabd3440.
- Johansson, C., Norman, M., and Gidhagen, L. (2007). Spatial & temporal variations of PM10 and particle number concentrations in urban air. Environmental Monitoring and Assessment, 127(1-3):477-487.
- Kalnay, E., Kanamitsu, M., Kistler, R., Collins, W., Deaven, D., Gandin, L., Iredell, M., Saha, S., White, G., Woollen, J., Zhu, Y., Leetmaa, A., Reynolds, R., Chelliah, M., Ebisuzaki, W., Higgins, W., Janowiak, J., Mo, K. C., Ropelewski, C., Wang, J., Jenne, R., and Joseph, D. (1996). The NCEP/NCAR 40-Year Reanalysis Project. Bulletin of the American Meteorological Society, 77(3):437–471.
- Kanji, Z. A., Florea, O., and Abbatt, J. P. (2008). Ice formation via deposition nucleation on mineral dust and organics: Dependence of onset relative humidity on total particulate surface area. *Environmental Research Letters*, 3(2).

- Kanji, Z. A., Ladino, L. A., Wex, H., Boose, Y., Burkert-Kohn, M., Cziczo, D. J., and Krämer, M. (2017). Overview of Ice Nucleating Particles. *Meteorological Monographs*, 58:1–33.
- Kim, J., Jun Yoon, Y., Gim, Y., Jin Kang, H., Hee Choi, J., Park, K. T., and Yong Lee, B. (2017). Seasonal variations in physical characteristics of aerosol particles at the King Sejong Station, Antarctic Peninsula. Atmospheric Chemistry and Physics, 17(21):12985– 12999.
- Knopf, D. A., Alpert, P. A., and Wang, B. (2018). The Role of Organic Aerosol in Atmospheric Ice Nucleation: A Review. ACS Earth and Space Chemistry, 2:168–202.
- Knopf, D. A., Alpert, P. A., Wang, B., and Aller, J. Y. (2011). Stimulation of ice nucleation by marine diatoms. *Nature Geoscience*, 4(2):88–90.
- Knopf, D. A., Wang, B., Laskin, A., Moffet, R. C., and Gilles, M. K. (2010). Heterogeneous nucleation of ice on anthropogenic organic particles collected in Mexico City. *Geophysical Research Letters*, 37(11):1–5.
- Kohn, M., Lohmann, U., Welti, A., and Kanji, Z. A. (2016). Immersion mode ice nucleationmeasurements with the new Portable Immersion Mode Cooling chAmber (PIMCA). Journal of Geophysical Research, 121(9):4713–4733.
- Koop, T. (2004). Homogeneous Ice Nucleation in Water and Aqueous Solutions. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 218(11-2004):1231–1258.
- Koop, T., Luo, B., Biermann, U. M., Crutzen, P. J., and Peter, T. (1997). Freezing of HNO3/H2SO4/H2O solutions at stratospheric temperatures: Nucleation statistics and experiments. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(6):1117–1133.
- Koop, T., Ng, H. P., Molina, L. T., and Molina, M. J. (1998). A new optical technique to study aerosol phase transitions: The nucleation of ice from H2SO4 aerosols. *Journal of Physical Chemistry A*, 102(45):8924–8931.
- Kumar, V. A., Pandithurai, G., Kulkarni, G., Hazra, A., Patil, S. S., Dudhambe, S. D., Patil, R. D., Chen, J.-P., and Niranjan, K. (2020). Atmospheric ice nuclei concentration measurements over a high altitude-station in the Western Ghats, India. *Atmospheric Research*, 235:104795.
- Lacher, L., DeMott, P. J., Levin, E. J., Suski, K. J., Boose, Y., Zipori, A., Herrmann,
 E., Bukowiecki, N., Steinbacher, M., Gute, E., Abbatt, J. P., Lohmann, U., and Kanji,
 Z. A. (2018a). Background Free-Tropospheric Ice Nucleating Particle Concentrations

- at Mixed-Phase Cloud Conditions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 123(18):506–10.
- Lacher, L., Steinbacher, M., Bukowiecki, N., Herrmann, E., Zipori, A., and Kanji, Z. A. (2018b). Impact of air mass conditions and aerosol properties on ice nucleating particle concentrations at the High Altitude Research Station Jungfraujoch. *Atmosphere*, 9(9):1–25.
- Ladino, L. A., Juárez-Pérez, J., Ramírez-Díaz, Z., Miller, L. A., Herrera, J., Raga, G. B., Simpson, K. G., Cruz, G., Pereira, D. L., and Córdoba, F. (2020). The UNAM-Droplet Freezing Assay: An Evaluation of the Ice Nucleating Capacity of the Sea-Surface Microlayer and Surface Mixed Layer in Tropical and Subpolar Waters. Atmósfera, 34(2):0–29.
- Ladino, L. A., Raga, G. B., Alvarez-Ospina, H., Andino-Enríquez, M. A., Rosas, I., Martínez, L., Salinas, E., Miranda, J., Ramírez-Díaz, Z., Figueroa, B., Chou, C., Bertram, A. K., Quintana, E. T., Maldonado, L. A., García-Reynoso, A., Si, M., and Irish, V. E. (2019). Ice-nucleating particles in a coastal tropical site. Atmospheric Chemistry and Physics, 19(9):6147–6165.
- Ladino, L. A., Zhou, S., Yakobi-Hancock, J. D., Aljawhary, D., and Abbatt, J. P. D. (2014).
 Factors controlling the ice nucleating abilities of α -pinene SOA particles. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(14):9041–9051.
- Lamb, D. and Verlinde, J. (2011). Physics and chemistry of clouds. Cambridge University Press.
- Lohmann, U. and Feichter, J. (2004). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(6):7561–7614.
- Lohmann, U., Luond, F., and Mahrt, F. (2016). An Introduction to Clouds. Cambridge University Press, Cambridge.
- Lüönd, F., Stetzer, O., Welti, A., and Lohmann, U. (2010). Experimental study on the ice nucleation ability of size-selected kaolinite particles in the immersion mode. *Journal of Geophysical Research*, 115:D14201.
- Macher, J. M. (1989). Positive-Hole Corrections for Multiple-Jet Impactors for Collecting Viable Microorganisms. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 50(11):561–8.
- Marcolli, C. (2014). Deposition nucleation viewed as homogeneous or immersion freezing in pores and cavities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14(4):2071–2104.

- Marcolli, C., Gedamke, S., Peter, T., and Zobrist, B. (2007). Efficiency of immersion mode ice nucleation on surrogates of mineral dust. Atmospheric Chemistry and Physics, 7(19):5081–5091.
- Marple, V. A., Rubow, K. L., and Behm, S. M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (moudi): Description, calibration, and use. *Aerosol Science and Technology*, 14(4):434–436.
- Mason, R. H., Chou, C., McCluskey, C. S., Levin, E. J., Schiller, C. L., Hill, T. C., Huffman, J. A., Demott, P. J., and Bertram, A. K. (2015a). The micro-orifice uniform deposit impactor-droplet freezing technique (MOUDI-DFT) for measuring concentrations of ice nucleating particles as a function of size: Improvements and initial validation. Atmospheric Measurement Techniques, 8(6):2449–2462.
- Mason, R. H., Si, M., Chou, C., Irish, V. E., Dickie, R., Elizondo, P., Wong, R., Brintnell, M., Elsasser, M., Lassar, W. M., Pierce, K. M., Leaitch, W. R., MacDonald, A. M., Platt, A., Toom-Sauntry, D., Sarda-Estève, R., Schiller, C. L., Suski, K. J., Hill, T. C., Abbatt, J. P., Huffman, J. A., DeMott, P. J., and Bertram, A. K. (2016). Size-resolved measurements of ice-nucleating particles at six locations in North America and one in Europe. Atmospheric Chemistry and Physics, 16(3):1637–1651.
- Mason, R. H., Si, M., Li, J., Chou, C., Dickie, R., Toom-Sauntry, D., Pöhlker, C., Yakobi-Hancock, J. D., Ladino, L. A., Jones, K., Leaitch, W. R., Schiller, C. L., Abbatt, J. P., Huffman, J. A., and Bertram, A. K. (2015b). Ice nucleating particles at a coastal marine boundary layer site: Correlations with aerosol type and meteorological conditions. Atmospheric Chemistry and Physics, 15(21):12547–12566.
- Matus, A. V. and L'Ecuyer, T. S. (2017). The role of cloud phase in Earth's radiation budget. *Journal of Geophysical Research*, 122(5):2559–2578.
- McCluskey, C. S., DeMott, P. J., Prenni, A. J., Levin, E. J. T., McMeeking, G. R., Sullivan, A. P., Hill, T. C. J., Nakao, S., Carrico, C. M., and Kreidenweis, S. M. (2014). Characteristics of atmospheric ice nucleating particles associated with biomass burning in the US: Prescribed burns and wildfires. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(17):10458–10470.
- McMurry, P. H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 1:443–517.
- Miranda, J., Barrera, V. A., Espinosa, A. A., Galindo, O. S., and Meinguer, J. (2005). PIXE analysis of atmospheric aerosols in Mexico City. *X-Ray Spectrometry*, 34(4):315–319.

- Moffet, R. C., Foy, B. D., Molina, L. T., Molina, M. J., and Prather, K. A. (2008). Measurement of ambient aerosols in northern Mexico City by single particle mass spectrometry. Atmospheric Chemistry and Physics, 8:4499–4516.
- Moffet, R. C., Henn, T. R., Tivanski, A. V., Hopkins, R. J., Desyaterik, Y., Kilcoyne, A. L. D., Tyliszczak, T., Fast, J., Barnard, J., Shutthanandan, V., Cliff, S. S., Perry, K. D., Laskin, A., and Gilles, M. K. (2010). Microscopic characterization of carbonaceous aerosol particle aging in the outflow from Mexico City. Atmospheric Chemistry and Physics, 10(3):961–976.
- Möhler, O., Field, P. R., Connolly, P., Benz, S., Saathoff, H., Schnaiter, M., Wagner, R., Cotton, R., Krämer, M., Mangold, A., and Heymsfield, A. J. (2006). Efficiency of the deposition mode ice nucleation on mineral dust particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10):3007–3021.
- Möhler, O., Stetzer, O., Schaefers, S., Linke, C., Schnaiter, M., Tiede, R., Saathoff, H., Krämer, M., Mangold, A., Budz, P., Zink, P., Schreiner, J., Mauersberger, K., Haag, W., Kärcher, B., and Schurath, U. (2003). Experimental investigation of homogeneous freezing of sulphuric acid particles in the aerosol chamber AIDA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3(1):211–223.
- Molina, L. T., Kolb, C. E., De Foy, B., Lamb, B. K., Brune, W. H., Jimenez, J. L., Ramos-Villegas, R., Sarmiento, J., Paramo-Figueroa, V. H., Cardenas, B., Gutierrez-Avedoy, V., and Molina, M. J. (2007). Air quality in North America's most populous city Overview of the MCMA-2003 campaign. Atmospheric Chemistry and Physics, 7(10):2447–2473.
- Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R., and Zavala, M. (2010). An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. Atmospheric Chemistry and Physics, 10(18):8697–8760.
- Mora, M., Braun, R. A., Shingler, T., and Sorooshian, A. (2017). Analysis of remotely sensed and surface data of aerosols and meteorology for the Mexico Megalopolis Area between 2003 and 2015. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 122(16):8705–8723.
- Mugica, V., Ortiz, E., Molina, L., De Vizcaya-Ruiz, A., Nebot, A., Quintana, R., Aguilar, J., and Alcántara, E. (2009). PM composition and source reconciliation in Mexico City. Atmospheric Environment, 43(32):5068–5074.

- Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J., and 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(15):6502–6509.
- Muñoz-Salazar, J. I., Raga, G. B., Yakobi-Hancock, J., Kim, J. S., Rosas, D., Caudillo, L., Alvarez-Ospina, H., and Ladino, L. A. (2020). Ultrafine aerosol particles in the western Caribbean: A first case study in Merida. Atmospheric Pollution Research, 11(10):1767– 1775.
- Murray, B. J., O'sullivan, D., Atkinson, J. D., and Webb, M. E. (2012). Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chemical Society Reviews*, 41(19):6519–6554.
- Niedermeier, D., Augustin-Bauditz, S., Hartmann, S., Wex, H., Ignatius, K., and Stratmann, F. (2015). Can we define an asymptotic value for the ice active surface site density for heterogeneous ice nucleation? *Journal of Geophysical Research*, 120(10):5036–5046.
- Niedermeier, D., Hartmann, S., Shaw, R. A., Covert, D., Mentel, T. F., Schneider, J., Poulain, L., Reitz, P., Spindler, C., Clauss, T., Kiselev, A., Hallbauer, E., Wex, H., Mildenberger, K., and Stratmann, F. (2010). Heterogeneous freezing of droplets with immersed mineral dust particles Measurements and parameterization. Atmospheric Chemistry and Physics, 10(8):3601–3614.
- Nieto, A. T. (2013). Las economías de las zonas metropolitanas de México en los albores del siglo xxi. Estudios demográficos y urbanos, 28(84):545–591.
- Ochoa, C., Baumgardner, D., Grutter, M., Allan, J., Fast, J., and Rappenglueck, B. (2012). Physical and chemical properties of the regional mixed layer of Mexico's Megapolis Part II: Evaluation of measured and modeled trace gases and particle size distributions. Atmospheric Chemistry and Physics, 12(21):10161–10179.
- Osborne, S. R. and Haywood, J. M. (2005). Aircraft observations of the microphysical and optical properties of major aerosol species. *Atmospheric Research*, 73(3-4):173–201.
- Pandey, R., Usui, K., Livingstone, R. A., Fischer, S. A., Pfaendtner, J., Backus, E. H. G., Nagata, Y., Fröhlich-Nowoisky, J., Schmüser, L., Mauri, S., Scheel, J. F., Knopf, D. A., Pöschl, U., Bonn, M., and Weidner, T. (2016). Ice-nucleating bacteria control the order and dynamics of interfacial water. Science Advances, 2(4):e1501630.
- Peckhaus, A., Kiselev, A., Hiron, T., Ebert, M., and Leisner, T. (2016). A comparative study of K-rich and Na/Ca-rich feldspar ice-nucleating particles in a nanoliter droplet freezing assay. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(18):11477–11496.

- Penner, J., Andreae, M., Annegarn, H., Barrie, L., Feichter, J., Hegg, D., Jayaraman, A., Leaitch, R., Murphy, D., Nganga, J., and Pitari, G. (2001). Aerosols, their Direct and Indirect Effects. Technical report, IPCC.
- Perdigón-Morales, J., Romero-Centeno, R., Pérez, P. O., and Barrett, B. S. (2018). The midsummer drought in Mexico: perspectives on duration and intensity from the CHIRPS precipitation database. *International Journal of Climatology*, 38(5):2174–2186.
- Pereira, D. L., Silva, M. M., García, R., Raga, G. B., Alvarez-Ospina, H., Carabali, G., Rosas, I., Martinez, L., Salinas, E., Hidalgo-Bonilla, S., and Ladino, L. A. (2021). Characterization of ice nucleating particles in rainwater, cloud water, and aerosol samples at two different tropical latitudes. Atmospheric Research, 250:105356.
- PMS (2013). Lasair III Particle Counter. Operations Manual.
- Popovicheva, O., Kireeva, E., Persiantseva, N., Khokhlova, T., Shonija, N., Tishkova, V., and Demirdjian, B. (2008). Effect of soot on immersion freezing of water and possible atmospheric implications. *Atmospheric Research*, 90(2-4):326–337.
- Pöschl, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. Angewandte Chemie International Edition, 44(46):7520–7540.
- Pruppacher, H. and Klett, J. (2010). *Microphysics of Clouds and Precipitation*, volume 18 of *Atmospheric and Oceanographic Sciences Library*. Springer Netherlands, Dordrecht, second edition.
- Pruppacher, H., Klett, J. D., and Wang, P. K. (1998). Microphysics of Clouds and Precipitation. *Aerosol Science and Technology*, 28(4):381–382.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G., and Puig, O. (2001). PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. Atmospheric Environment, 35(36):6407–6419.
- Querol, X., Pey, J., Minguillón, M. C., Pérez, N., Alastuey, A., Viana, M., Moreno, T., Bernabé, R. M., Blanco, S., Cárdenas, B., Vega, E., Sosa, G., Escalona, S., Ruiz, H., and Artíñano, B. (2007). PM speciation and sources in Mexico during the MILAGRO-2006 Campaign. Atmospheric Chemistry and Physics, 7(4):10589–10629.
- Raga, G., Baumgardner, D., Kok, G., and Rosas, I. (1999). Some aspects of boundary layer evolution in Mexico City. *Atmospheric Environment*, 33(30):5013–5021.
- Ramírez-Romero, C., Jaramillo, A., Córdoba, M. F., Raga, G. B., Miranda, J., Alvarez-Ospina, H., Rosas, D., Amador, T., Kim, J. S., Yakobi-Hancock, J., Baumgardner, D.,

- and Ladino, L. A. (2021). African dust particles over the western Caribbean Part I: Impact on air quality over the Yucatán Peninsula. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(1):239–253.
- Ramirez Romero, M. C. (2019). Influencia del polvo mineral y la quema de biomasa en la formación en la formación de nubes mixtas en la Península de Yucatán, MSc thesis, Universidad Nacional Autónoma de México. México City, México.
- Rinaldi, M., Santachiara, G., Nicosia, A., Piazza, M., Decesari, S., Gilardoni, S., Paglione, M., Cristofanelli, P., Marinoni, A., Bonasoni, P., and Belosi, F. (2017). Atmospheric Ice Nucleating Particle measurements at the high mountain observatory Mt. Cimone (2165 m a.s.l., Italy). Atmospheric Environment, 171:173–180.
- Ríos, B. and Raga, G. B. (2018). Spatio-temporal distribution of burned areas by ecoregions in Mexico and central America. *International Journal of Remote Sensing*, 39(4):949–970.
- Ripoll, A., Minguillón, M. C., Pey, J., Jimenez, J. L., Day, D. A., Sosedova, Y., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Querol, X., and Alastuey, A. (2015). Long-term real-time chemical characterization of submicron aerosols at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m a.s.l.). Atmospheric Chemistry and Physics, 15(6):2935–2951.
- Rodriguez-Gomez, C., Ramirez-Romero, C., Cordoba, F., Raga, G. B., Salinas, E., Martinez, L., Rosas, I., Quintana, E. T., Maldonado, L. A., Rosas, D., Amador, T., Alvarez, H., and Ladino, L. A. (2020). Characterization of culturable airborne microorganisms in the Yucatan Peninsula. Atmospheric Environment, 223:117183.
- Rogers, D. C., DeMott, P. J., Kreidenweis, S. M., and Chen, Y. (2001). A Continuous-Flow Diffusion Chamber for Airborne Measurements of Ice Nuclei. *Journal of Atmospheric* and Oceanic Technology, 18(5):725–741.
- Rosinski, J., Haagenson, P. L., Nagamoto, C. T., Quintana, B., Parungo, F., and Hoyt, S. D. (1988). Ice-forming nuclei in air masses over the Gulf of Mexico. *Journal of Aerosol Science*, 19(5):539–551.
- Rudich, Y., Donahue, N. M., and Mentel, T. F. (2007). Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies. Annual Review of Physical Chemistry, 58(1):321–352.
- RUOA (2020). Observatorio Atmosférico Altzomoni (ALTZ). Ficha técnica.
- Salcedo, D., Onasch, T. B., Dzepina, K., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Huffman, J. A., Decarlo, P. F., Jayne, J. T., Mortimer, P., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Johnson6,

- K. S., Zuberi, B., Marr, L. C., Volkamer, R., Molina, L. T., Molina, M. J., Cardenas, B., Bernabe, R. M., Marquez, C., Gaffney, J. S., Marley, N. A., Laskin, A., Shutthanandan, V., Xie, Y., Brune, W., Lesher, R., Shirley, T., and Jimene, J. L. (2006). Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:925–946.
- Schill, G. P., Genareau, K., and Tolbert, M. A. (2015). Deposition and immersion-mode nucleation of ice by three distinct samples of volcanic ash. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(13):7523–7536.
- Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Fahey, D. W., Gao, R. S., Lohmann, U., Stier, P., Watts, L. A., Thomson, D. S., Lack, D. A., Pfister, L., Mahoney, M. J., Baumgardner, D., Wilson, J. C., and Reeves, J. M. (2008). Coatings and their enhancement of black carbon light absorption in the tropical atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 113:D03203.
- Seibert, P. (2000). Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height. *Atmospheric Environment*, 34(7):1001–1027.
- SEMARNAT (2017). Programa de Gestión Federal para mejorar la Calidad del Aire de la Megalópolis 2017-2030.
- Shiraiwa, M., Kondo, Y., Iwamoto, T., and Kita, K. (2010). Amplification of light absorption of black carbon by organic coating. *Aerosol Science and Technology*, 44(1):46–54.
- SKC Inc. (2019). BioStage ® Impactor Operating Instructions.
- Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F. (2015). NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. Bulletin of the American Meteorological Society, 96(12):2059–2077.
- Stetzer, O., Baschek, B., Lüönd, F., and Lohmann, U. (2008). The Zurich Ice Nucleation Chamber (ZINC) - A new instrument to investigate atmospheric ice formation. Aerosol Science and Technology, 42(1):64–74.
- Stopelli, E., Conen, F., Morris, C. E., Herrmann, E., Henne, S., Steinbacher, M., and Alewell, C. (2016). Predicting abundance and variability of ice nucleating particles in precipitation at the high-altitude observatory Jungfraujoch. Atmospheric Chemistry and Physics, 16(13):8341–8351.
- Streli, C., Wobrauschek, P., and Kregsamer, P. (1999). X-ray Fluorescence Spectroscopy, Applications. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 2478–2487.

- Stremme, W., Ortega, I., and Grutter, M. (2009). Using ground-based solar and lunar infrared spectroscopy to study the diurnal trend of carbon monoxide in the Mexico City boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(20):8061–8078.
- Sun, Y. L., Wang, Z. F., Du, W., Zhang, Q., Wang, Q. Q., Fu, P. Q., Pan, X. L., Li, J., Jayne, J., and Worsnop, D. R. (2015). Long-term real-time measurements of aerosol particle composition in Beijing, China: seasonal variations, meteorological effects, and source analysis. Atmospheric Chemistry and Physics, 15(17):10149–10165.
- TSI (2002). Model 3010 Condensation Particle Counter Instruction Manual.
- TSI (2019). Dusttrak [™] Aerosol Monitor Environmental Enclosure Model 8535.
- TSI (2020). DUSTTRAK Environmental Enclosure 8535.
- Tzompa-Sosa, Z. A., Sullivan, A. P., Retama, A., and Kreidenweis, S. M. (2017). Contribution of Biomass Burning to Carbonaceous Aerosols in Mexico City during May 2013.
 Aerosol and Air Quality Research, 16(1):114–124.
- Uetake, J., Hill, T. C., Moore, K. A., DeMott, P. J., Protat, A., and Kreidenweis, S. M. (2020). Airborne bacteria confirm the pristine nature of the Southern Ocean boundary layer. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(24):13275–13282.
- Umo, N. S., Murray, B. J., Baeza-Romero, M. T., Jones, J. M., Lea-Langton, A. R., Malkin, T. L., O'Sullivan, D., Neve, L., Plane, J. M., and Williams, A. (2015). Ice nucleation by combustion ash particles at conditions relevant to mixed-phase clouds. Atmospheric Chemistry and Physics, 15(9):5195–5210.
- Umo, N. S., Wagner, R., Ullrich, R., Kiselev, A., Saathoff, H., Weidler, P. G., Cziczo, D. J., Leisner, T., and Möhler, O. (2019). Enhanced ice nucleation activity of coal fly ash aerosol particles initiated by ice-filled pores. Atmospheric Chemistry and Physics, 19:8783–8800.
- Vali, G. (1971). Quantitative Evaluation of Experimental Results and the Heterogeneous Freezing Nucleation of Supercooled Liquids. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 28(3):402–409.
- Vali, G., DeMott, P. J., Möhler, O., and Whale, T. F. (2015). Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. Atmospheric Chemistry and Physics, 15(18):10263–10270.
- Vega, E., García, I., Apam, D., Ruíz, M. E., and Barbiaux, M. (1997). Application of a Chemical Mass Balance Receptor Model to Respirable Particulate Matter in Mexico City. Journal of the Air & Waste Management Association, 47(3):524–529.

- Velasco, E., Márquez, C., Bueno, E., Bernabé, R. M., Sánchez, A., Fentanes, O., Wöhrnschimmel, H., Cárdenas, B., Kamilla, A., Wakamatsu, S., and Molina, L. T. (2008).
 Vertical distribution of ozone and VOCs in the low boundary layer of Mexico City.
 Atmospheric Chemistry and Physics, 8(12):3061–3079.
- Wallace, J. M. and Hobbs, P. V. (2006). Atmospheric Science: An Introductory Survey. Elsevier, second edition.
- Wang, Z., Cao, X., Zhang, L., Notholt, J., Zhou, B., Liu, R., and Zhang, B. (2012).
 Lidar measurement of planetary boundary layer height and comparison with microwave profiling radiometer observation. Atmospheric Measurement Techniques, 5(8):1965–1972.
- Webb, N. P. and Pierre, C. (2018). Quantifying Anthropogenic Dust Emissions. *Earth's Future*, 6(2):286–295.
- Welti, A., Lüönd, F., Kanji, Z. A., Stetzer, O., and Lohmann, U. (2012). Time dependence of immersion freezing: An experimental study on size selected kaolinite particles. Atmospheric Chemistry and Physics, 12(20):9893–9907.
- Welti, A., Lüönd, F., Stetzer, O., and Lohmann, U. (2009). Influence of particle size on the ice nucleating ability of mineral dusts. Atmospheric Chemistry and Physics, 9(18):6705– 6715.
- Westbrook, C. D. and Illingworth, A. J. (2013). The formation of ice in a long-lived super-cooled layer cloud. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 139(677):2209–2221.
- Wex, H., Augustin-Bauditz, S., Boose, Y., Budke, C., Curtius, J., Diehl, K., Dreyer, A., Frank, F., Hartmann, S., Hiranuma, N., Jantsch, E., Kanji, Z. A., Kiselev, A., Koop, T., Möhler, O., Niedermeier, D., Nillius, B., Rösch, M., Rose, D., Schmidt, C., Steinke, I., and Stratmann, F. (2015). Intercomparing different devices for the investigation of ice nucleating particles using Snomax (R) as test substance. Atmospheric Chemistry and Physics, 15(3):1463–1485.
- Wex, H., Demott, P. J., Tobo, Y., Hartmann, S., Rösch, M., Clauss, T., Tomsche, L., Niedermeier, D., and Stratmann, F. (2014). Kaolinite particles as ice nuclei: Learning from the use of different kaolinite samples and different coatings. Atmospheric Chemistry and Physics, 14(11):5529–5546.
- Whiteman, C. D., Zhong, S., Bian, X., Fast, J. D., and Doran, J. C. (2000). Boundary layer evolution and regional-scale diurnal circulations over the and Mexican plateau. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D8):10081–10102.

- Wilson, T. W., Ladino, L. A., Alpert, P. A., Breckels, M. N., Brooks, I. M., Browse, J.,
 Burrows, S. M., Carslaw, K. S., Huffman, J. A., Judd, C., Kilthau, W. P., Mason, R. H.,
 McFiggans, G., Miller, L. A., Nájera, J. J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C. L., Si, M.,
 Temprado, J. V., Whale, T. F., Wong, J. P. S., Wurl, O., Yakobi-Hancock, J. D., Abbatt,
 J. P. D., Aller, J. Y., Bertram, A. K., Knopf, D. A., and Murray, B. J. (2015). A marine
 biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature*, 525(7568):234–238.
- Yakobi-Hancock, J. (2014). The Roles of Mineral Dusts and Coastal Aerosol in Cold and Warm Cloud Formation by in Cold and Warm Cloud Formation. MSc Thesis, University of Toronto. Toronto, Canadá.
- Zhao, X., Zhang, X., Xu, X., Xu, J., Meng, W., and Pu, W. (2009). Seasonal and diurnal variations of ambient PM2.5 concentration in urban and rural environments in Beijing. *Atmospheric Environment*, 43(18):2893–2900.
- Zolles, T., Burkart, J., Häusler, T., Pummer, B., Hitzenberger, R., and Grothe, H. (2015).
 Identification of ice nucleation active sites on feldspar dust particles. *Journal of Physical Chemistry A*, 119(11):2692–2700.

A Anexos

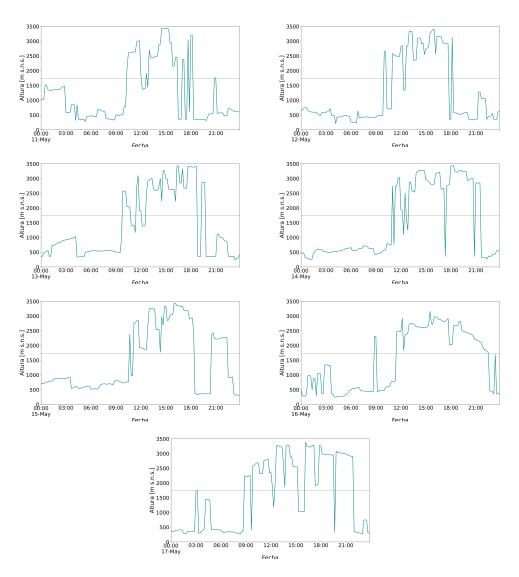


Figura A.1: Altura de la capa límite medida por el ceilómetro en la época QBC. La línea gris representa la altura del observatorio atmosférico Altzomoni.

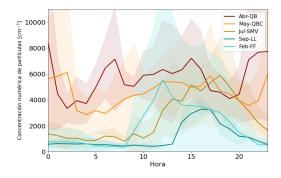


Figura A.2: Concentración numérica horaria promedio de partículas de aerosol para cada época de muestreo. El área sombreada representa la desviación estándar de la concentración horaria de partículas para cada época de muestreo.

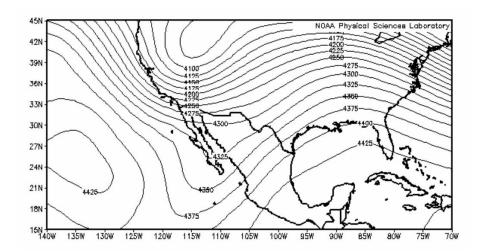


Figura A.3: Altura geopotencial promedio a 600 hPa. Tomado de Kalnay et al. (1996)

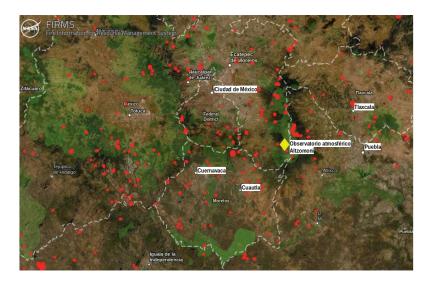


Figura A.4: Incendios del 11 al 17 de abril de 2019 en la región de estudio. Los puntos rojos indican los incendios activos en estos días. Las áreas verdes representan zonas de protección. El diamante amarillo indica la ubicación del observatorio atmosférico Altzomoni. Mapa tomado de NASA Fire Information for Resource Management (NASA FIRMS).

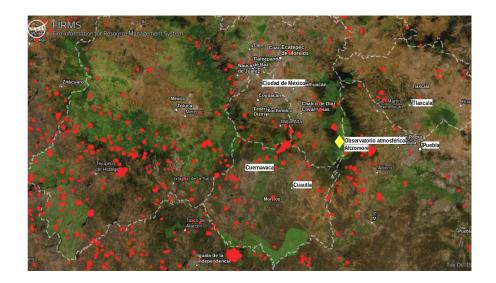


Figura A.5: Incendios del 11 al 15 de mayo de 2019 en la región de estudio. Los puntos rojos indican los incendios activos en estos días. Las áreas verdes representan zonas de protección. El diamante amarillo indica la ubicación del observatorio atmosférico Altzomoni. Mapa tomado de NASA Fire Information for Resource Management (NASA FIRMS).



Figura A.6: Área quemada en el mes de abril (amarillo) y mayo (rojo) en el centro de México. Las áreas verdes representan zonas de protección. Mapa tomado de NASA Fire Information for Resource Management (NASA FIRMS).

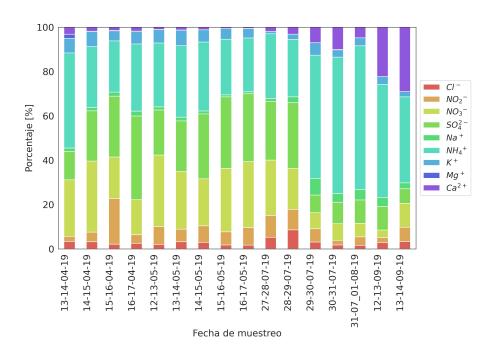


Figura A.7: Concentración relativa (en porcentaje) de iones en los distintos días de muestreo

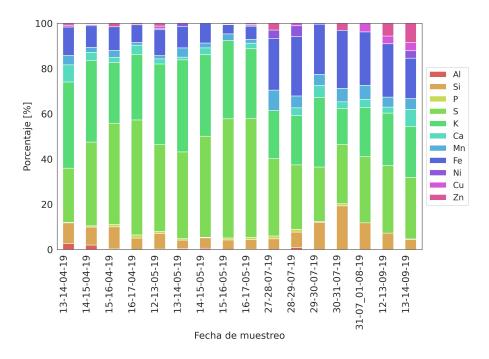


Figura A.8: Concentración relativa (en porcentaje) de elementos en los distintos días de muestreo

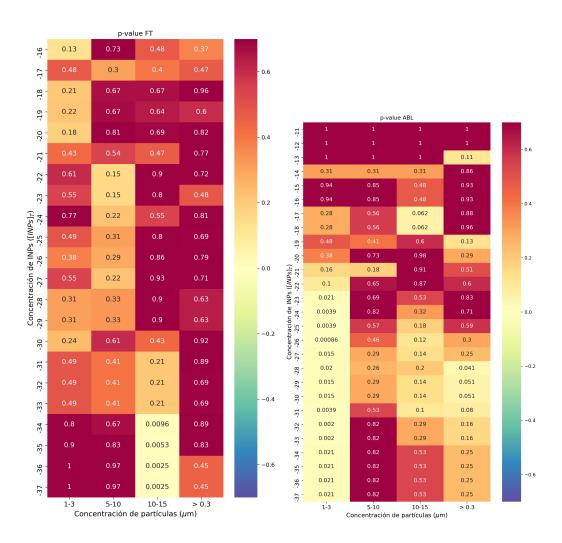


Figura A.9: Valores p de la correlación entre la concentración de partículas y la concentración de INPs a distintas temperaturas, para muestreos dentro de la FT y la ABL, respectivamente.

Fecha	Cloruro	Nitritos	Nitratos	Sulfatos	Sodio	Amonio	Potasio	Magnesio	Calcio
13/04/19	0,043	0,039	0,062	0,054	0,003	0,037	0,006	0,002	0,003
14/04/19	0,065	0,063	0,120	0,103	0,004	0,048	0,012	0,004	0,005
15/04/19	0,045	0,068	0,072	0,095	0,003	0,035	0,007	0,003	0,002
16/04/19	0,045	0,046	0,059	0,093	0,003	0,037	0,007	0,002	0,002
12/5/2019	0,045	0,048	0,102	0,076	0,002	0,044	0,009	0,003	0,003
13/05/19	0,047	0,044	0,076	0,068	0,003	0,045	0,010	0,003	0,002
14/05/19	0,044	0,045	0,063	0,071	0,003	0,034	0,006	0,003	0,003
15/05/29	0,046	0,052	0,119	0,349	0,003	0,066	0,013	0,003	0,003
16/05/19	0,046	0,058	0,129	0,137	0,003	0,071	0,013	0,003	0,004
17/07/19	0,074	0,074	0,075	0,076	0,003	0,015	0,003		0,002
28/07/19	0,086	0,086	0,087	0,090	0,002	0,010	0,007		0,002
29/07/19	0,077	0,079	0,076	0,079	0,011	0,010	0,007		0,010
30/07/19	0,076	0,076	0,080	0,082	0,011	0,017	0,009	0,012	0,010
31/07/19	0,076	0,075	0,079	0,083	0,012	0,019	0,011		0,011
12/9/2019	0,075	0,076	0,076	0,079	0,011	0,012	0,011		0,011
13/09/19	0,084	0,084	0,087	0,085	0,011	0,008	0,013		0,011
25/09/19	0,079	0,235	0,081	0,125	0,012	0,027	0,011		0,011
26/09/19	0,082	0,082	0,082	0,101	0,010	0,028	0,013	0,012	0,007
14/10/19	0,082	0,081	0,082	0,086	0,012	0,017	0,011	0,012	0,009
15/10/19	0,076	0,087	0,088	0,082	0,011	0,016	0,009	0,011	0,010

Tabla 8: Incertidumbre ($\mu g \ m^{-3}$) de la concentración de iones en los diferentes días de muestreo.

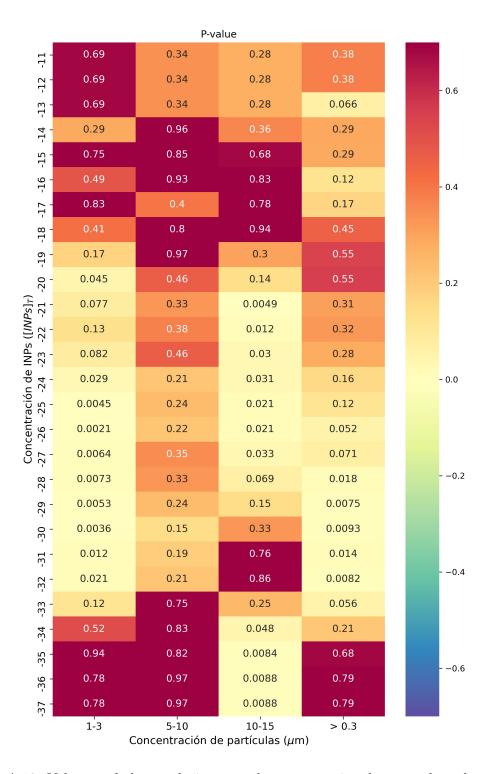


Figura A.10: Valores p de la correlación entre la concentración de partículas y la concentración de INPs a distintas temperaturas, para todos los muestreos.

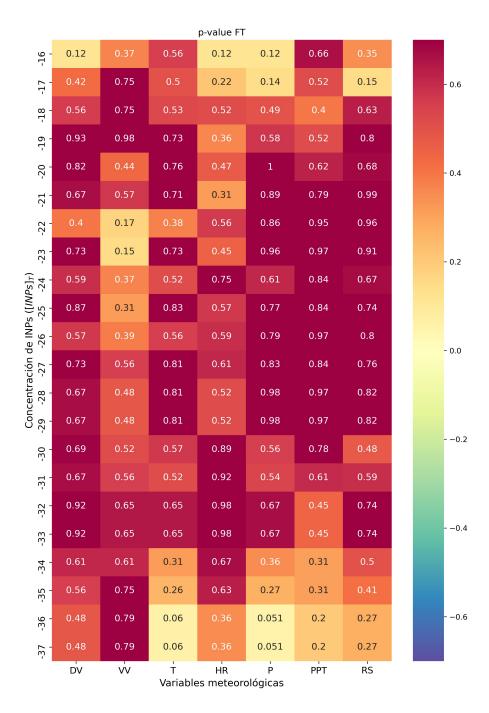


Figura A.11: Valores p de la correlación entre variables meteorológicas y la concentración de INPs a distintas temperaturas, para muestreos dentro de la FT.

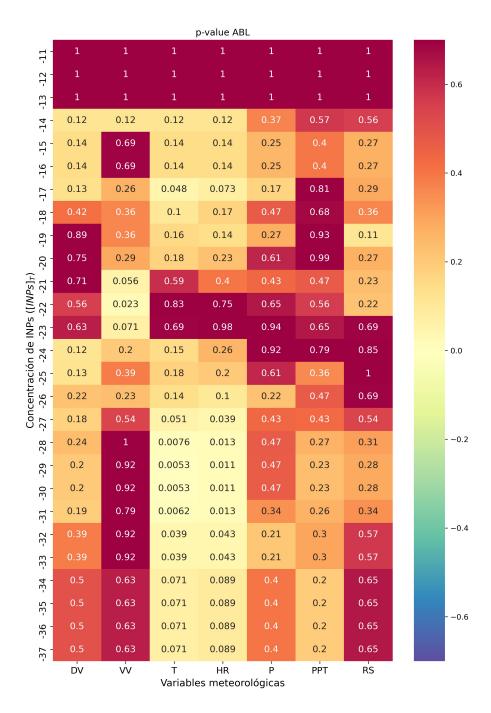


Figura A.12: Valores p de la correlación entre variables meteorológicas y la concentración de INPs a distintas temperaturas, para muestreos dentro de la ABL.

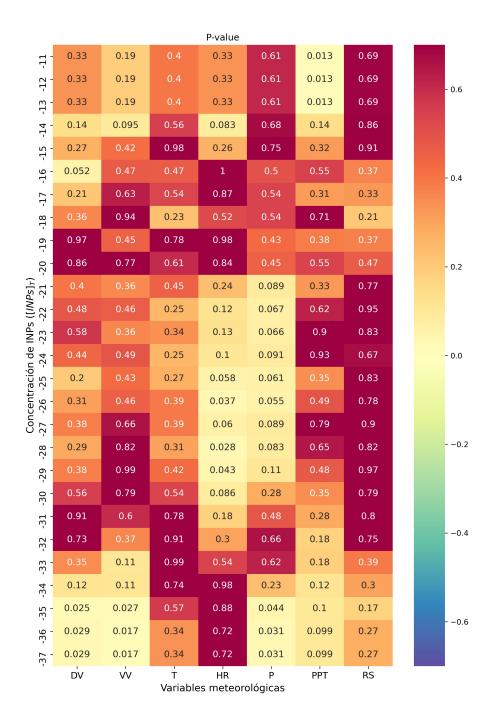


Figura A.13: Valores p de la correlación entre variables meteorológicas y la concentración de INPs a distintas temperaturas, para todos los muestreos.

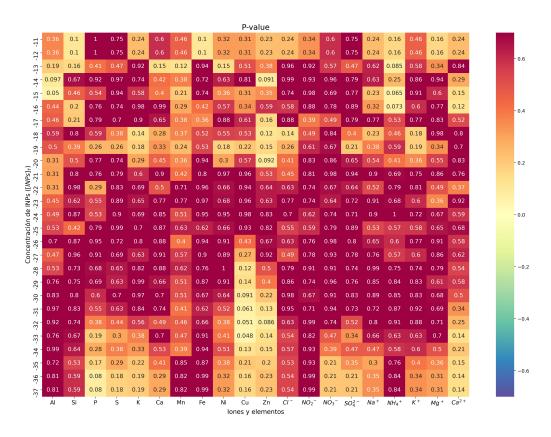


Figura A.14: Valores p de la correlación entre la concentración de iones y elementos y la concentración de INPs a distintas temperaturas, para todos los muestreos.

Fecha	Al-Ka	Si-Ka	P -Ka	S -Ka	K -Ka	Ca-Ka	Mn-Ka	Fe-Ka	Ni-Ka	Cu-Ka	Zn-Ka
13/04/19	0,008	0,013	0,001	0,020	0,047	0,015	0,008	0,016	0,000	0,003	0,003
14/04/19	0,012	0,021	0,003	0,054	0,080	0,017	0,010	0,023	0,004	0,003	0,004
15/04/19	0,003	0,020	0,004	0,053	0,053	0,011	0,009	0,020	0,000	0,000	0,006
16/04/19	0,000	0,012	0,004	0,058	0,054	0,014	0,006	0,016	0,001	0,000	0,004
12/5/2019	0,003	0,015	0,003	0,044	0,062	0,010	0,006	0,020	0,004	0,005	0,005
13/05/19	0,005	0,011	0,003	0,049	0,075	0,008	0,012	0,019	0,006	0,000	0,000
14/05/19	0,005	0,011	0,002	0,044	0,056	0,011	0,007	0,015	0,000	0,000	0,000
15/05/29	0,000	0,014	0,004	0,086	0,082	0,000	0,011	0,013	0,000	0,003	0,004
16/05/19	0,003	0,016	0,005	0,099	0,085	0,015	0,009	0,019	0,004	0,003	0,005
17/07/19	0,000	0,007	0,003	0,020	0,026	0,000	0,010	0,018	0,006	0,000	0,006
28/07/19	0,005	0,010	0,003	0,019	0,030	0,009	0,009	0,023	0,008	0,004	0,000
29/07/19	0,000	0,014	0,002	0,017	0,036	0,012	0,008	0,020	0,002	0,000	0,000
30/07/19	0,000	0,022	0,003	0,021	0,026	0,009	0,010	0,025	0,000	0,000	0,007
31/07/19	0,000	0,015	0,000	0,023	0,032	0,010	0,010	0,023	0,000	0,008	0,000
12/9/2019	0,000	0,009	0,000	0,016	0,025	0,007	0,007	0,017	0,000	0,006	0,007
13/09/19	0,000	0,008	0,001	0,018	0,030	0,014	0,008	0,017	0,006	0,007	0,011
25/09/19	0,007	0,028	0,005	0,084	0,020	0,009	0,010	0,021	0,008	0,004	0,004
26/09/19	0,006	0,023	0,005	0,058	0,024	0,008	0,010	0,022	0,003	0,005	0,007
14/10/19	0,011	0,030	0,000	0,036	0,019	0,024	0,011	0,025	0,003	0,006	0,008
15/10/19	0,015	0,030	0,001	0,026	0,024	0,016	0,008	0,019	0,005	0,002	0,000

Tabla 9: Incertidumbre ($\mu g m^{-3}$) de la concentración de elementos en los diferentes días de muestreo.

B Productos

Los siguientes son los productos obtenidos de esta tesis y a lo largo del periodo de maestría. Además, se incluyen las publicaciones en prensa relacionadas a la trayectoria en la maestría.

Artículos:

Rodriguez-Gomez, C., Ramirez-Romero, C., Cordoba, F., Raga, G. B., Salinas, E., Martinez, L., Rosas, I., Quintana, E. T., Maldonado, L.A., Rosas, D., Amador, T., Alvarez, H., and Ladino, L.A. (2020). Characterization of culturable airborne microorganismns in the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment*, 22 3:117183. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117183

Rodriguez-Gomez, C., Echeverry, G., Jaramillo, A., and Ladino, L. A. (2021). The negative impact of biomass burning and the Orinoco low-level jet on the air quality of the Orinoco River Basin. *Atmósfera*. https://doi.org/10.20937/ATM.52979

Cabrera, D., Pereira, D, **Rodriguez-Gomez, C.**, Raga, G. B., Miranda, J., Alvarez, H., and Ladino, L.A. (2021). Inter-annual variability of ice nucleating particles in Mexico City. *Atmospheric Research*. Sometido a revisión el 2 de marzo, 2021.

Rodriguez-Gomez, C., Miranda, J., Alvarez, H., Carabalí, G., Raga, G. B., Cabrera, D., Villanueva, J., Cordoba, F., Ramirez-Romero, C., Rosas, I., Salcedo, D., Grutter, M., and Ladino, L.A. (2021). *Atmospheric Research*. Seasonal and daily variability of ice nucleating particles formation in the Valley of Mexico. (Avance del 30 %).

Congresos:

Rodriguez-Gomez, C., Miranda, J., Alvarez, H., Carabalí, G., Raga, G. B., Cabrera, D., Villanueva, J., Rosas, I., Salcedo, D., Grutter, M., and Ladino, L.A. *Ice nucleating particles variability at a high elevation tropical monitoring station: atmospheric boundary layer vs. free troposphere*. American Geophysical Society Fall Meeting 2020. San Francisco, USA, (Virtual) 2020. Modalidad: Póster. URL: https://agu2020fallmeeting-agu.ipostersessions.com/Default.aspx?s=E3-6F-F1-CD-D9-DA-1B-CB-5F-C7-C4-42-C6-DD-95-94.

Rodriguez-Gomez, C., Miranda, J., Alvarez, H., Carabalí, G., Raga, G. B., Cabrera,

D., Villanueva, J., Rosas, I., Salcedo, D., Grutter, M., and Ladino, L.A. Variabilidad de los núcleos de glaciación en la estación de monitoreo atmosférico Altzomoni: capa límite vs. tropósfera libre. Reunión Anual 2020 de la Unión Geofísica Mexicana. Guadalajara (Virtual), 2020. Modalidad: Presentación Oral.

Rodriguez-Gomez, C., Ramirez-Romero, C., Cordoba, F., Raga, G. B., Salinas, E., Martinez, L., Rosas, I., Quintana, E. T., Maldonado, L. A., Rosas, D., Amador, T., Alvarez, H., y Ladino, L. A. Caracterización de microorganismos cultivables en la Península de Yucatán. 3ra Reunión de la Red Temática de Investigación en Contaminación Atmosférica y Mitigación del Cambio Climático. Ciudad de México, 2019. Modalidad: Póster.

Difusión en medios de comunicación:

Why Does This Colombian Have Her Head In The Clouds? For Science!. Andrew Wight. Forbes.com. febrero 16, 2020. 4874 visitas. URL: https://www.forbes.com/sites/andrewwight/2020/02/16/why-does-this-colombian-have-her-head-in-the-clouds-for-science/?sh=520eae2d77fb

Colombia no da oportunidades para investigación de temas atmosféricos: Camila Rodríguez. La W. W Radio Colombia. 17 febrero, 2020. URL: https://www.wradio.com.co/noticias/tecnologia/colombia-no-da-oportunidades-para-investigacion-de-temas-atmosfericos-camila-rodriguez/20200217/nota/4015566.aspx