



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

CARACTERIZACIÓN DEL AEROSOL MARINO Y ESTUDIO DE SU IMPACTO EN  
LA FORMACIÓN DE NUBES MIXTAS EN LAS COSTAS MEXICANAS

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. MARÍA FERNANDA CÓRDOBA BENAVIDES

Director: Dr. LUIS ANTONIO LADINO MORENO

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE de 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**CARACTERIZACION DEL AEROSOL MARINO Y ESTUDIO DE SU  
IMPACTO EN LA FORMACIÓN DE NUBES MIXTAS EN LAS  
COSTAS MEXICANAS**

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**DOCTOR EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

**M. en C. MARÍA FERNANDA CORDOBA BENAVIDES**

Director: Dr. LUIS ANTONIO LADINO MORENO

INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO



Ciudad de México, NOVIEMBRE de 2023

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Investigación Interacción Aerosol-Nubes del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAyCC), bajo la dirección del Dr. Luis Antonio Ladino Moreno, a quien agradezco sus enseñanzas y el apoyo incondicional para el desarrollo de este trabajo.

Los resultados del presente trabajo se publicaron en las revistas

Atmospheric Environment: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119887>

Atmospheric Research: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2023.106893>

### **Jurado asignado**

**Presidente** Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza

**Vocal** Dra. Martha Patricia García Camacho

**Vocal** Dra. Flor Elisa del Rosario Arcega Cabrera

**Vocal** Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas

**Secretario** Dr. Harry Alvarez Ospina

M. en C. María Fernanda Córdoba Benavides

**Sustentante**



Dr. Luis Antonio Ladino Moreno

**Asesor**

*Dedicatoria*

*A mi mamá Juana Piedad Benavides y mi hermano Jesús David*

*Obando Benavides*

## Agradecimientos

- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por brindarme la oportunidad de desarrollar mis estudios de posgrado.
- Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca de doctorado (CVU 962686).
- Al soporte financiero del proyecto PAPIIT IN111120 que hizo posible la realización de esta investigación.
- A la beca de apoyo para titulación y obtención de grado del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático.
- Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático por la infraestructura, espacio y material facilitado para llevar a cabo la presente investigación.
- A mi asesor Dr. Luis Ladino Moreno, por el apoyo y motivación durante mi formación académica y profesional.
- A los miembros de mi comité tutor (Dra. Telma Gloria Castro, Dr. Harry Alvarez Ospina y Dr. Luis Antonio Ladino Moreno), por sus aportes a mi trabajo de investigación.
- A los miembros del jurado (Dr. Joan Albert Sánchez Cabeza, Dra. Martha Patricia García Camacho, Dra. Flor Elisa del Rosario Arcega Cabrera, Dra. Claudia Inés Rivera Cárdenas y Dr. Harry Alvarez Ospina), por sus observaciones y sugerencias para enriquecer mi trabajo de investigación.
- Al ingeniero Manuel García responsable del taller de electrónica del ICAYCC, por su ayuda con la calibración del controlador de temperatura del DFT (por sus siglas en inglés) y el controlador relé del UNAM-MARAT.
- A la Dra. Graciela Binimelis de Raga, responsable del grupo de investigación de Interacción Micro y Mesoescala del ICAYCC, por todo el apoyo durante mi estancia investigativa.
- Al Dr. Harry Álvarez Ospina de la Facultad de Ciencias (UNAM), y a la Dra. Telma Gloria Castro, a la Química María Isabel Saavedra, al Dr. Oscar Augusto Peralta

Rosales del ICAYCC e Isabel Márquez por su apoyo con la técnica de cromatografía de intercambio iónico.

- A la Dra. Irma Rosas, la Mtra. Leticia Martínez y la Mtra. Eva Salinas del CCA, por su apoyo con la recolección y análisis de los microorganismos biológicos. De igual manera, a las estudiantes de licenciatura de la Facultad de Ciencias Aimeé Melchum y Berenice Pizano por su apoyo en el análisis de núcleos de glaciación de los diferentes microorganismos biológicos.
- A la Dra. Ivonne Santiago Morales de la Universidad del Mar, Oaxaca y el Dr. José Aké Castillo del Instituto de Ciencias Marinas y Pesquerías, Veracruz por la invaluable ayuda en la identificación de la haptofita *Phaeocystis sp.*
- Al Instituto Nacional de la Pesca (INAPESCA) de México, por facilitarnos la recolección de las muestras de aguas profundas durante los dos cruceros llevados a cabo en la Península y Golfo de California.
- María de los Ángeles Horta y Ernesto García-Mendoza del Departamento de Oceanografía Biológica del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por su gran ayuda en la identificación y cuantificación de las especies de fitoplancton colectados en los dos cruceros realizados por INAPESCA y además facilitarnos algunas especies de fitoplancton para los análisis de nucleación de hielo.
- Al Dr. Aramis Olivos del Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas de la Universidad de Colima por su apoyo con el espacio de trabajo y la logística de muestreo durante la salida de campo en Manzanillo.
- A la Mtra. Guadalupe Campos del Laboratorio de Alimento Vivo, Procuraduría Estatal de Protección al Medio Ambiente - Aquarium del Puerto de Veracruz por brindarnos un espacio en su laboratorio y facilitarnos las especies de fitoplancton para la realización de los análisis de nucleación de hielo.
- A la Dra. Rachel Chang del Departamento de Física y Ciencias Atmosféricas de la Universidad Dalhousie (Canadá) por su apoyo en la construcción y funcionamiento del tanque generador de aerosol marino.

- Al Dr. Daniel Genaro Rosas del Instituto de Química de la UNAM, por su apoyo con cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y la técnica de reflexión total atenuada (ATR).
- A Kenia Villela por la recolección de las aguas de mar de la Bahía de Acapulco.
- Al personal del almacén, compras y computo del ICAYCC.
- A Sinsa Krytox por la donación de la pasta lubricante Krytox utilizada en los experimentos con el DFT.
- A BioRender por la facilidad de la creación de diagramas en este trabajo de investigación.
- A mis compañeros de laboratorio Montserrat Silva, Isabel Márquez, Cristian Saavedra, Emma Negrete, Camilo Peralta, Daniela Leal, Karla Vivar, Karla Hernández, Aimeé Melchum y Angelica Pérez por las risas y charlas que tuvimos en nuestra hora de almuerzo.
- A Lina Marcela Bolívar por darme ánimos y compartir su conocimiento conmigo.
- A mis amigas Marcela Rosero y Catherine Yela que, aunque no están conmigo en México siempre me escucharon y fueron un gran apoyo con sus consejos desde Colombia.
- A Diana Pereira por su amistad y por ayudarme a resolver dudas que aparecían en el camino.
- A Javier Juárez y Gerardo Fuentes porque me han hecho parte de su núcleo familiar y han sido mi fortaleza en Ciudad de México.
- A Mitzy Amador, Olga Vaquera y Juan Temich por compartir su tiempo conmigo y conocer lugares hermosos en este maravilloso país.



## Resumen

La estimación de tasas de emisión y la caracterización de núcleos de glaciación (INP, por sus siglas en inglés) de origen marino es de gran importancia para el entendimiento de la interacción aerosol-nube, la formación de nubes (especialmente las nubes de fase-mixta, MFC) y el ciclo hidrológico regional. Debido a que México está rodeado de dos grandes cuerpos de agua como lo son el Océano Atlántico y Océano Pacífico, existe una alta probabilidad que las emisiones marinas puedan impactar los patrones de precipitación en el país. En el presente trabajo se realizó un estudio acerca de las habilidades nucleadoras de hielo de diferentes muestras de origen marino recolectadas en territorio mexicano. Las capacidades nucleadoras de hielo fueron evaluadas a través del ensayo de congelación de gota (DFA, por sus siglas en inglés) y la técnica de congelación de gota (DFT, por sus siglas en inglés) por medio del mecanismo de congelamiento por inmersión.

El trabajo de investigación consistió de tres partes:

- i. Evaluar las capacidades nucleadoras de hielo de aguas oceánicas colectadas en el Golfo de California (GoC, por sus siglas en inglés) y la costa occidental de la Península de Baja California (WBCP, por sus siglas en inglés) a diferentes profundidades (i.e., 3 - 7 m, 10 - 72 m, y 500 m).
- ii. Determinar las capacidades que tienen diferentes microorganismos tanto marinos como continentales colectados en México para actuar como INPs.
- iii. Evaluar las capacidades nucleadoras de hielo de las partículas de aerosol generadas en un tanque construido en el laboratorio, a partir de muestras de agua colectadas en las costas mexicanas (i.e., Acapulco, Veracruz y Manzanillo).

De acuerdo a la alta concentración de nutrientes inorgánicos, se sugirió la presencia de surgencias durante el periodo de muestreo, las cuales dan lugar al desencadenamiento de la actividad biológica que está relacionada con las capacidades del aerosol marino para actuar como INPs. Si bien las concentraciones y eficiencias de nucleación de hielo (en términos del  $T_{50}$ , temperatura a la cual se congela el 50% de las gotas) en ambos conjuntos de muestras (i.e., GoC y WBCP) fueron bajas, se demostró que incluso en aguas muy profundas se puede encontrar material que puede nuclear hielo.

Se encontró que el 91% de los microorganismos analizados mostraron comportarse como INPs ineficientes, basados en los valores de  $T_0$  (temperatura inicial de congelamiento) y  $T_{50}$  bajos. Sin embargo, se encontraron dos nuevos microorganismos tropicales que pueden actuar como INPs moderados: *Cupriavidus pauculus* (bacteria) y *Phaeocystis* sp. (fitoplancton). Ambas especies tienen el potencial de impactar la formación de MFC a nivel regional.

Se encontró que las concentraciones de INPs en las muestras de aerosol generado en el UNAM-Marine Aerosol Tank (UNAM-MARAT) para los tres lugares evaluados fueron comparables entre ellas, 0.9 - 95.4 L<sup>-1</sup> para Acapulco, 1.7 - 97.5 L<sup>-1</sup> para Veracruz y 0.9 - 130.7 L<sup>-1</sup> para Manzanillo en rangos de temperatura entre -19 y -34 °C, -18 y -34 °C y -18 y -33 °C para Acapulco, Veracruz y Manzanillo, respectivamente. Además, en el análisis químico de iones realizado a las partículas de aerosol en función de su tamaño, se evidenció que al disminuir el tamaño de partícula, la concentración de los iones Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aumentaban, infiriendo que las partículas submicrométricas (< 1µm) contenían material orgánico, el cual es relacionado a la capacidad del aerosol marino para actuar como INP. Por último, se encontró que la materia orgánica de las muestras de agua marina experimenta degradación después de su recolección, lo cual impacta en el número de partículas de aerosol que se generan; sin embargo, la eficiencia de nucleación de hielo no se ve afectada de manera significativa.

Con este trabajo se determinó que las concentraciones y eficiencias de nucleación de hielo de partículas procedentes de las costas mexicanas son bajas, pero cuentan con la capacidad para formar nubes que contienen hielo y por lo tanto influenciar en el ciclo hidrológico.

## Abstract

The emission rates and the ice nucleating particles (INP) characterization from marine origin are of high importance to understand the aerosol-cloud interactions, cloud formation (specially the mixed-phase clouds, MPC), and the regional hydrological cycle. Given that Mexico is surrounded by two large masses of water, the Atlantic Ocean and the Pacific Ocean, there is a high likelihood that the marine emissions can impact into the precipitation patterns in the country. In this work the ice nucleating abilities of different samples of marine origin collected along Mexico were evaluated through the droplet freezing assay (DFA) and the droplet freezing technique (DFT) via the immersion freezing mode.

This research project was divided in three parts:

- i. The evaluation of the ice nucleating abilities of deep seawater samples collected in the Gulf of California (GoC) and off the west coast of the Baja California Peninsula (WBCP) at different depths (i.e., 3-7 m, 10-72 m, and 500 m).
- ii. The evaluation of the abilities of several maritime and continental microorganisms collected in Mexico to act as INPs.
- iii. The evaluation of the abilities of marine aerosol particles generated into a tank built in the laboratory to act as INP. The seawater samples to generate the aerosol were collected in the Mexican coasts (i.e., Acapulco, Veracruz and Manzanillo).

The inorganic nutrients concentration suggests the presence of upwelling waters during the sampling period, which are linked with the increase of biological activity, a factor that can impact the marine aerosol particles abilities to act as INPs. Although the concentrations and the ice nucleation efficiency (i.e., the temperature at which 50% of the droplets freeze,  $T_{50}$ ) in both set of samples (i.e., GoC y WBCP) were low, ice nucleating material can be found even in the deep waters.

It was found that 91% of the 56 evaluated microorganisms are not expected to be important INP for MPC formation, based on their low  $T_0$  (onset freezing temperature) and  $T_{50}$  values. However, *Cupriavidus pauculus* and *Phaeocystis* sp. were identified as new ice-active bacteria and phytoplankton species, respectively. These local bioparticles are expected to impact MPC formation and the regional hydrological cycle.

The INP concentrations in the marine aerosol generated with the UNAM-Marine Aerosol Tank (UNAM-MARAT) for the three places were comparable, as they varied between 0.9 and 95.4 L<sup>-1</sup> for Acapulco, 1.7 and 97.5 L<sup>-1</sup> for Veracruz, and between 0.9 and 130.7 L<sup>-1</sup> for Manzanillo at temperature varying between -19 and -34 °C, -18 and -34 °C, and -18 and -33 °C for Acapulco, Veracruz, and Manzanillo, respectively. Additionally, the chemical analysis of ions performed to the aerosol particles as a function of their size, showed that the concentrations of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> increased while the size of the particles decreased. The increase in these ions is related to the presence of dissolved organic material. This organic material may be a key factor in controlling the ability of marine aerosol particles to act as INPs. Finally, it was found that the seawater samples undergo organic matter degradation processes after their collection, which impacts the number of aerosol particles generated from them; however, their ice nucleation efficiency is not significantly affected.

The INP concentrations and the efficiencies of the aerosol particles from the Mexican coast were low; however, they have the potential to form ice-clouds and therefore to influence in the hydrological cycle.

## Tabla de Contenido

Resumen .....	viii
Abstract.....	x
Lista de tablas .....	xv
Lista de Figuras .....	xvi
Lista de Símbolos y Abreviaturas.....	xx
I. Introducción.....	24
1.1. Marco Teórico.....	24
1.1.1. Las nubes .....	24
1.1.2. Importancia de las nubes.....	25
1.1.3. Partículas de Aerosol Atmosférico .....	27
1.1.4. Distribución de tamaño del aerosol atmosférico.....	28
1.1.5. Concentración del aerosol atmosférico.....	28
1.1.6. Aerosol marino .....	29
1.1.7. Spray marino (SSA).....	29
1.1.8. Producción del spray marino .....	30
1.1.9. Núcleos de glaciación .....	31
1.1.10. Mecanismo de formación de cristales de hielo .....	32
Nucleación por depósito .....	33
Congelamiento por condensación.....	33
Congelamiento por contacto.....	33
Congelamiento por inmersión .....	33
Congelamiento de condensación de poro .....	34

Congelamiento por evaporación de adentro hacia afuera.....	34
1.2. Antecedentes del aerosol marino.....	34
1.3. Justificación.....	40
1.4. Hipótesis.....	41
1.5. Objetivos .....	41
1.6. Objetivo general .....	41
1.7. Objetivos específicos.....	41
II. Sección experimental.....	42
2.1. Sitios de muestreo .....	42
2.2. Recolección de aguas profundas .....	48
2.3. Determinación de nutrientes en aguas oceánicas: Auto-analizador Skalar San ++	49
2.4. Identificación y cuantificación de abundancia de fitoplancton: Técnica de Utermöhl.....	53
2.5. Recolección de microorganismos: Hongos, bacterias y fitoplancton. ....	53
2.6. Construcción y experimentación con el UNAM-MARine Aerosol Tank (UNAM-MARAT) .....	56
2.6.1. Colección de muestras de agua oceánica para el UNAM-MARAT .....	58
2.6.2. Medición de partículas de aerosol: CPC, LasAir y SMPS .....	59
2.6.3. Recolección de las muestras: MOUDI.....	63
2.6.4. Determinación de iones en aguas oceánicas: Cromatografía iónica.....	65
2.6.5. Análisis de las habilidades nucleadoras de hielo: UNAM-DFA y UNAM-DFT	71
III. Resultados y discusión.....	79

3.1. Evaluación de las habilidades nucleadoras de hielo en aguas profundas (entre 3 y 500 m) de la Costa Pacífica mexicana.....	79
3.1.1. Eficiencia de las muestras de agua analizadas.....	80
3.1.2. Concentración de INPs en aguas profundas. ....	82
3.1.3. Variables ambientales vs. $T_{50}$ .....	83
3.1.4. Concentración de nutrientes vs. $T_{50}$ .....	86
3.1.5. Producción primaria vs. $T_{50}$ .....	88
3.2. Determinación de las capacidades para actuar como INPs de diversos microorganismos (bacterias, hongos y fitoplancton) marítimos y continentales colectados en México. ....	90
3.2.1. $T_0$ y $T_{50}$ de diferentes microorganismos biológicos.....	91
3.3. Evaluación de las capacidades del aerosol marino generado en el laboratorio para actuar como INP .....	97
3.3.1. Condiciones de trabajo del UNAM-MARAT.....	97
3.3.2. Generación de aerosol marino con el UNAM-MARAT.....	104
3.3.3. Correlación de $T_{50}$ con la concentración de iones .....	110
3.3.4. Influencia en el transporte de muestras de agua de mar hacia la CDMX. ....	111
IV. Conclusiones .....	114
V. Perspectivas .....	117
Bibliografía.....	118
Anexos .....	139
Productos .....	146
<i>Congresos</i> .....	146
<i>Reconocimientos</i> .....	146
<i>Artículos publicados</i> .....	147

## Lista de tablas

Tabla 1. Estaciones de muestreo con su respectiva fecha y coordenadas. Las letras P y G corresponden a las estaciones de la WBCP y del GoC, respectivamente.....	44
Tabla 2. Coordenadas de los sitios de muestreo para las muestras de agua marina para los experimentos con el UNAM-MARAT.....	58
Tabla 3. Tamaños nominales y números de orificios para cada etapa del MOUDI (adaptada de Marple et al., 1991).....	64
Tabla 4. Condiciones cromatográficas para analizar aniones y cationes. ....	69
Tabla 5. Canales del LasAir y diámetros usados para el cálculo de $n_s$ con su correspondiente área de superficie. ....	78
Tabla 6. Intervalos de T0 de diferentes estudios de muestras de agua de mar.....	81
Tabla 7. Correlaciones de Spearman entre valores $T_{50}$ y variables ambientales, concentración de nutrientes y abundancia fitoplanctónica. Los valores p fueron calculados para un nivel de confianza del 95% ( $p < 0.05$ ).....	85
Tabla 8. Lista de microorganismos, promedio de $T_0$ , $T_{50}$ con su correspondiente desviación estándar. El símbolo * y ** se refieren a microorganismos colectados en el Océano Pacífico cercano a Oaxaca y en el centro del GoC, respectivamente.....	91
Tabla 9. Características de las diferentes cascadas que fueron construidas y evaluadas en el UNAM-MARAT.....	101



## Lista de Figuras

Figura 1. Clasificación de las nubes de acuerdo a su composición. Adaptada de Lohmann et al. (2016).....	25
Figura 2. Esquema ilustrando los efectos que puede causar el alto contenido de INPs en nubes de fase mixta. Adaptada de DeMott et al. (2010).....	26
Figura 3. Fuentes de partículas de aerosol atmosférico (Cassie, 2016).....	28
Figura 4. Concentración numérica de las partículas de aerosol atmosférico en función de su tamaño (Adaptada de Lohmann et al. 2016 y Ramachandran, 2018).....	29
Figura 5. Generación de spray marino (a) proceso de ruptura de burbujas y (b) tipos de mecanismo de producción de spray marino (Adaptada de Wilson et al. (2015) y Wang et al. (2015)). .....	31
Figura 6. Concentración de INPs en función de la temperatura y su fuente (Adaptada de Kanji et al., 2017). .....	32
Figura 7. Principales mecanismos de formación de cristales de hielo (Kanji et al., 2017)..	33
Figura 8. Mapa de la ubicación de estudios de INP (modo de inmersión) en la SML, SSW y aerosol marino (Elaboración propia). .....	36
Figura 9. Esquema de surgencia costera. Las flechas negras corresponden a los vientos provenientes del norte que generan el transporte de Ekman (flechas azules en la superficie con dirección hacia mar abierto), lo que permite el ascenso de aguas profundas ricas en nutrientes por la plataforma continental y desencadenamiento de los afloramientos de fitoplancton (Chan et al., 2019).....	39
Figura 10. Mapa de los sitios de muestreo. En círculos se muestran las estaciones donde se colectaron las muestras de aguas profundas en la WBCP (azul) y el GoC (rojo). Las estrellas representan lugares donde se recolectaron los microorganismos en azul para ICAYCC, rojo para Alzomoni, amarillo para Sisal y azul claro para Mérida y ceparios que facilitaron los microorganismos (CICESE, fucsia y Acuario de Veracruz, verde). Las banderas muestran los puntos donde se recolectaron las muestras de agua para	

experimentos de UNAM-MARAT en café para Manzanillo, morado para Bahía de Acapulco, morado y verde para Puerto de Veracruz. Elaboración propia. ....	43
Figura 11. (a) Montaje de la roseta con botellas Niskin (b) Vista superior de la roseta (c) Botella Niskin con sus partes. Adaptada de Napp (2010); GeneralOceanics (2020) y Aquatic (2017).....	48
Figura 12. Auto-analizador Skalar San ++ (Cortesía de Aramis Olivos).....	50
Figura 13. Reacción para la determinación de nitrato. (Creada con BioRender.com). ....	51
Figura 14 Reacción para determinación de amonio (Creada con BioRender.com). ....	52
Figura 15. (a) Bioimpactador (b) Foto después de la incubación del medio de cultivo de hongos (c) Ejemplo de un hongo aislado (d) Vista interior del <i>impinger</i> (e) Vista exterior del <i>impinger</i> y (f) Diagrama de dirección de flujo de aire. Adaptada de Šantl-Temkiv et al. (2017). ....	55
Figura 16. Arreglo experimental del UNAM-MARAT (elaboración propia).....	57
Figura 17. (a) CPC modelo 3010 (b) Esquema de funcionamiento del CPC (c) LasAir III 310B (d) Esquema del funcionamiento del LasAir (imagen adaptada con biorender - TSI, 2002; Particle Measuring System Inc., 2000) .....	60
Figura 18. (a) Imagen del UNAM-MARAT con el SMPS. (b) Esquema del funcionamiento del SMPS. (Adaptada de Particle Measuring System Inc., 2000).....	61
Figura 19. (a) MOUDI modelo 100R (b) partes del impactador y (c) partículas de aerosol marino depositadas en el sustrato de vidrio y el filtro de aluminio.....	65
Figura 20. Componentes de un cromatógrafo de intercambio iónico. Adaptada de ThermoScientific (2005).....	67
Figura 21. Cromatografía de intercambio iónico: (a) proceso de sonicación, (b) agitación, (c) filtrado con acrodiscos, (d) imagen del cromatógrafo de intercambio iónico modelo ICS-1500 y (e) parte interna del cromatógrafo (Cortesía de Isabel Márquez y Montserrat Silva). ....	68

Figura 22. Esquema del procedimiento para el análisis de habilidades nucleadoras de hielo .....	73
Figura 23. (a) Arreglo experimental del UNAM-DFT, (b) celda fría y (c) ampliación del área de estudio (adaptada de Córdoba et al., 2021). .....	74
Figura 24. Esquema del sistema de aire húmedo y seco (creado con BioRender). .....	76
Figura 25. Curvas de fracción congelada en función de la temperatura para las muestras recolectadas en (a) GoC y (b) WBCP. Cada curva corresponde a un promedio de tres experimentos para cada punto de muestreo con su correspondiente incertidumbre. Los diferentes colores muestran las profundidades de las muestras colectadas. La curva en color negro representa la curva de nucleación homogénea, una muestra de agua pura que se asume que no posee impurezas. ....	80
Figura 26. Concentración de INPs en función de la temperatura para las muestras de WBCP (cuadros azules) y GoC (círculos rojos). .....	83
Figura 27. Diagrama de cajas de la concentración de nutrientes ( $\text{NO}_x^-$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_2$ ) para el GoC (paneles superiores) y de la WBCP (paneles inferiores) en función de los tres intervalos de recolección de las muestras, de 3-7 m (rojo), 10 – 72 m (azul) y a los 500 m (magenta). En el GoC para las concentraciones a 500 m solo se muestra una línea dado que solo se tuvo una muestra. ....	88
Figura 28. Abundancia de fitoplancton para el GoC de 3m a 7 m (a y e) y de 10 m a 72 m (b y f) y abundancia de fitoplancton para el WBCP de 3m a 7 m (c y g) y de 10 m a 72 m (d y h). Las gráficas de pastel se refieren a la abundancia total de diatomeas, dinoflagelados y “otros (Dyctyocha, Euglena, Mirionecta y Raphidophyceae)”. .....	90
Figura 29. Curvas de fracción congelada de (a) bacterias (b) fitoplancton y (c) hongos. ....	94
Figura 30. Promedio de temperaturas $T_{50}$ para cada microorganismo (a) bacterias de Sisal, Mérida y Altzomoni, (b) hongos colectados en la Ciudad de México y (c) algas marinas del Puerto de Veracruz y Ensenada. ....	95
Figura 31. Concentración de partículas de aerosol en función del tiempo. (a) Revisión de los filtros y (b) determinación de la línea base con su incertidumbre. ....	98

Figura 32. Concentración de partículas totales para experimentos con sal común e Instant. .....	99
Figura 33. (a) Fotografías de las cascadas que se construyeron y evaluaron y (b) concentración de las partículas de aerosol obtenidas con cada una de las cascadas. ....	101
Figura 34. Concentraciones de partículas totales en función del tiempo variando el tiempo de funcionamiento de la cascada, (a) 4 s on y 10 s off y (b) 2 s on y 10 s off.....	103
Figura 35. Distribución de partículas de aerosol obtenida con el Instant. (a) SMPS y (b) LasAir. ....	104
Figura 36. Concentración total de partículas de aerosol generadas a partir de las muestras de agua colectadas en (a) Bahía de Acapulco, (b) Puerto de Veracruz y (c) Manzanillo. ....	105
Figura 37. Distribución de las partículas de aerosol en función de su tamaño.....	106
Figura 38. Concentración de iones ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para cada etapa del MOUDI para las aguas colectadas en Veracruz (paneles izquierdos) y Manzanillo (paneles derechos). Las gráficas de pastel de la izquierda de cada grupo corresponden a los cationes y los de la derecha a los aniones. ....	107
Figura 39. Variables para evaluar la habilidad de los núcleos de glaciación para los tres sitios de muestreo (a) concentración de INP en función de la temperatura, (b) valor promedio de $T_{50}$ en función del tamaño de partícula y (c) valores $n_s$ en función de la temperatura. ....	109
Figura 40. Coeficientes de correlación de Spearman (azul) entre la concentración de iones y $T_{50}$ . Valor p (amarillo).....	110
Figura 41. Concentración de partículas para las tres muestras recolectadas en Manzanillo. (a) Concentración total de partículas y (b) Concentración de partículas en función de su tamaño. ....	112
Figura 42. Valores $n_s$ en función de la temperatura para las muestras de Manzanillo. ....	113

# Lista de Símbolos y Abreviaturas

**ATR** Reflexión total atenuada

**BC** Carbono negro

**CCN** Núcleo de condensación de nube

**CDC** Centros para el control de enfermedades

**CDMX** Ciudad de México

**CFU** unidades formadoras de colonias

**Chl-a** clorofila-alfa

**C<sub>INP(T)</sub>** Concentración de INPs

**CICESE** Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada

**cm** Centímetros

**CO** Carbono orgánico

**CPC** Contador de partículas por condensación

**CTD** Conductividad, temperatura y profundidad

**DFA** Ensayo de congelamiento de gota

**DFT** Técnica de congelación de gota

**DMA** Analizador de movilidad diferencial

**DMS** Dimetilsulfuro

**DMSP** 3-dimetilsulfoniopropionato

**EDTA** Ácido etilendiaminotetraacético

**ELISA** Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay

**ETNP** Pacífico Norte Tropical Oriental

**FQ-UADY** Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán

**GoC** Golfo de California

**GoM** Golfo de México

**GYM** Agar con extracto de malta, levadura y glucosa

**h** hora

**HEPA** High efficiency particle arresting o filtro de partículas de alta eficiencia

**HPLC** Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia

**HRi** Humedad relativa respecto al hielo

**ICAyCC** Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático

**IEC** Cromatografía de intercambio iónico

**INAPESCA** Instituto Nacional de Pesca

**INAs** Agentes nucleantes de hielo

**INDA** Ice Nucleation Droplet Array

**INEGI** Instituto Nacional de Estadística y Geografía

**INPs** Núcleos de glaciación o partícula nucleadora de hielo

**IPCC** Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático

**km** Kilómetro

**L** Litros

**LINA** Leipzig Ice Nucleation Array

**m** Metros

**mA** Miliamperios

**MARAT** MARine Aerosol Tank

**MART** Marine Aerosol Reference Tank

**MEA** Agar de extracto de malta

**MFC** Nubes de fase-mixta

**mg** Miligramos

**min** Minutos

**mL** Mililitro

**mm** Milímetros

**mM** Milimolar

**MOUDI** Impactador en cascada de depósito uniforme de micro-orificios

**N** Norte

**nm** Nanómetros

**O** Oeste

**•OH** Radical hidroxilo

**PCF** Congelamiento de condensación de poro

**PSU** Unidades prácticas de salinidad

**PVC** Policloruro de vinilo

**REPSA** Reserva Ecológica del Pedregal de San Ángel

**RTD** Detector de temperatura resistivo

**RUOA** Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos

**s** Segundos

**SIO** The Scripps Institution of Oceanography

**s.n.m** Sobre el nivel del mar

**SDS** Dodecilsulfato sódico

**SEMAR** Secretaría de Marina

**SEMARNAT** Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales

**SML** Microcapa superficial del mar

**SMPS** Scanning Mobility Particle Sizer

**SSA** Spray marino

**SSW** Agua sub-superficial

**T<sub>0</sub>** Temperatura inicial de congelamiento

**T<sub>50</sub>** Temperatura media de congelamiento

**Tg** Teragramo

**TSA** Agar de soya y tripticaseína

**UBC** Universidad de Columbia Británica

**UNAM** Universidad Nacional Autónoma de México

**UV** Ultravioleta

**V** Voltios

**W** Vatios

**WBCP** Costa Occidental de la Península de Baja California

**WMO** Organización Meteorológica Mundial

**yr** Año

**%** Porcentaje

**°C** Grados Celsius

**μL** Microlitro

**μm** Micrómetros

**μM** Micromolar

**μS** Microsiemens



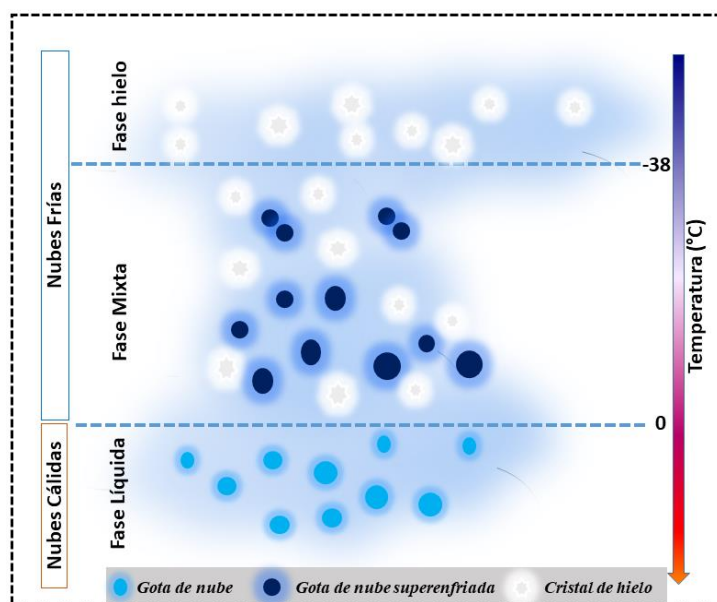
# I. Introducción

## 1.1. Marco Teórico

### 1.1.1. Las nubes

Una nube es un agregado de gotas de agua líquida o cristales de hielo, o la mezcla de ambos, las cuales están suspendidas en el aire (Noris, 2005). De acuerdo a la organización meteorológica mundial (WMO, por sus siglas en inglés), las nubes se pueden clasificar de acuerdo a su forma y altitud en la tropósfera en nubes de nivel bajo (Stratus, Stratocumulus, Cumulus, Cumulonimbus y Nimbostratus, estas últimas son consideradas de extensión vertical), nivel medio (Altostratus y Altocumulus) y nivel alto (Cirrus, Cirrostratus y Cirrocumulus) (Lohmann et al., 2016). En las regiones tropicales, las nubes bajas se pueden encontrar debajo de los 2 km, las nubes de nivel medio están entre 2 y 8 km y las nubes altas pueden formarse entre 6 y 18 km (Houze, 2014).

Sin embargo, de acuerdo a la *fase de la nube* (propiedad microfísica de las nubes), se pueden clasificar en **nubes cálidas**, que están netamente constituidas por agua líquida y se pueden formar por encima de los 0°C y las **nubes frías**, que a su vez se pueden subclasificar en **nubes de fase de hielo** y **nubes de fase mixta (MFC)**. Aquellas nubes que contienen únicamente cristales de hielo y se pueden encontrar por debajo de los -38°C se les conoce como **nubes de fase de hielo**. Por otro lado, las MFC se forman entre 0 y -38°C y contienen una mezcla de cristales de hielo y gotas de nube (Figura 1).



**Figura 1. Clasificación de las nubes de acuerdo a su composición. Adaptada de Lohmann et al. (2016).**

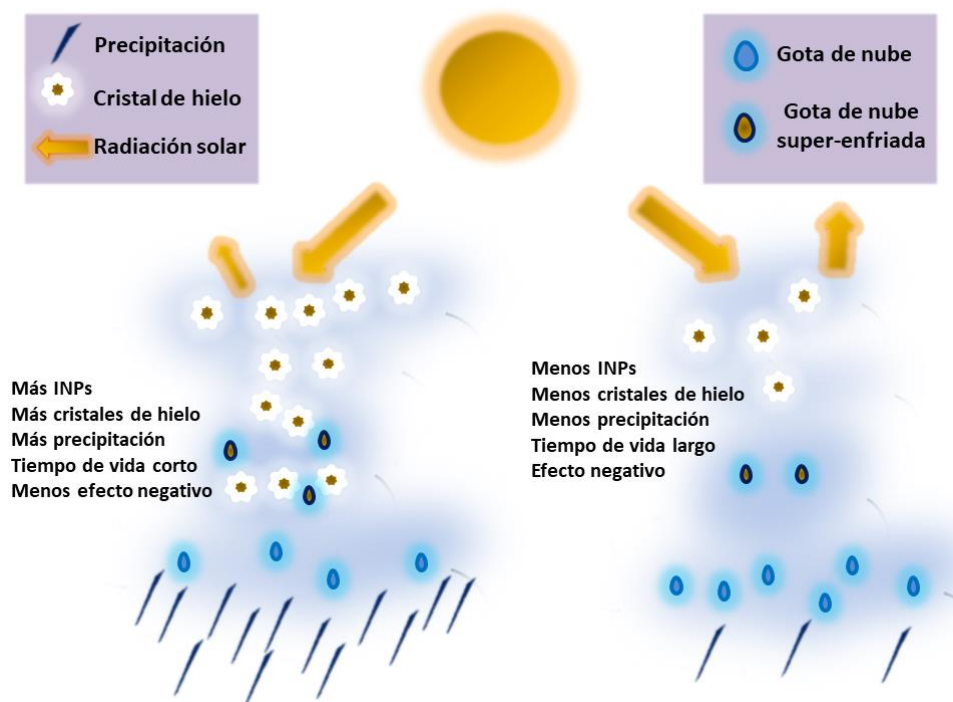
El promedio global de cobertura de nubes entre 2003 y 2012 fue del 66% (Mao et al., 2019). Sin embargo, hay una gran incertidumbre en la representación de las MFC debido a la falta de estudios tanto teóricos como experimentales sobre este tipo de nubes (Korolev et al., 2017). Las MFC se pueden encontrar en todas las latitudes, desde los polos hasta los trópicos. Este tipo de nubes son muy comunes en áreas continentales (Hu et al., 2010) y la precipitación fría que es causada por éste tipo de nubes es la que gobierna sobre los continentes (Mülmenstädt et al., 2015). Por esta razón, es de suma importancia estudiar su microfísica.

A pesar de los avances en las últimas décadas respecto a las MFC, aún existe incertidumbre tanto en descripciones teóricas como experimentales de cómo este tipo de nubes influye en el tiempo, así como en el ciclo hidrológico regional y global (Korolev et al., 2017).

### 1.1.2. Importancia de las nubes

Las nubes pueden influir en el balance radiativo, dado que pueden interactuar tanto con la radiación solar (radiación de onda corta) como con la radiación terrestre (radiación de onda larga) a través de procesos de absorción, dispersión y reflexión (Voigt et al., 2021). De acuerdo al quinto reporte del Panel Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC, Boucher et al., 2013), las nubes tienen un efecto radiativo neto negativo,

lo que se traduce a un enfriamiento de la superficie terrestre. Además, las nubes son importantes para el desarrollo de ciclo hidrológico regional y global a través del proceso de precipitación. Los diferentes hidrometeoros que se pueden encontrar en una nube son gotas de llovizna, gotas de lluvia, copos de nieve, granizo (diámetro < 5 mm) y piedra de granizo (diámetro > 5 mm). Dependiendo de la composición de la nube (gotas de nube o cristales de hielo), el tiempo de vida de una nube puede verse modificado en las MFC. En la Figura 2 se puede observar que cuando las MFC tienen una mayor cantidad de núcleos de glaciación (INPs, por sus siglas en inglés), poseen una fracción alta de cristales de hielo y, por lo tanto, habrá más precipitación y el tiempo de vida de la nube será corto. En el caso contrario, una menor cantidad de INPs se traduce en menos cristales de hielo, lo que genera menos precipitación y, por lo tanto, el tiempo de vida será mayor. Por otra parte, a diferencia de las nubes de hielo, el efecto radiativo neto de las MFC es de enfriamiento.



**Figura 2. Esquema ilustrando los efectos que puede causar el alto contenido de INPs en nubes de fase mixta. Adaptada de DeMott et al. (2010).**

### 1.1.3. Partículas de Aerosol Atmosférico

El aerosol atmosférico es definido como un sistema disperso de partículas sólidas o líquidas que están dentro de un gas, que en el caso de las Ciencias Atmosféricas es el aire (Lohmann et al., 2016). Sin embargo, las partículas de aerosol atmosférico se refieren únicamente a las partículas que son emitidas hacia la atmósfera, ya sea debido a actividades naturales o antropogénicas (Finlayson- Pitts & Pitts Jr, 2000). Anualmente se emiten alrededor de 10333 Tg de partículas de aerosol atmosférico (Lohmann et al., 2016) y pueden variar respecto a su tamaño, composición química, forma y concentración.

Las partículas de aerosol primarias son las emitidas directamente a la atmósfera (e.g., polvo, sal marina, carbono orgánico (OC, por sus siglas en inglés), carbono negro (BC, por sus siglas en inglés) y partículas biológicas), mientras que las secundarias son aquellas que se forman en la atmósfera a partir de gases precursores como SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> o compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés), o resultan de la transformación de una partícula primaria a través de diferentes procesos tanto químicos como físicos (Fadnavis et al., 2020).

En la Figura 3 se muestran las principales fuentes de emisión/generación de las partículas de aerosol atmosférico. Aunque hay un gran aporte por parte de las actividades antropogénicas, el mayor contribuidor a la carga es el mar, dado que aporta entre 1400 y 6800 Tg yr<sup>-1</sup> de sal marina (Boucher et al., 2013).

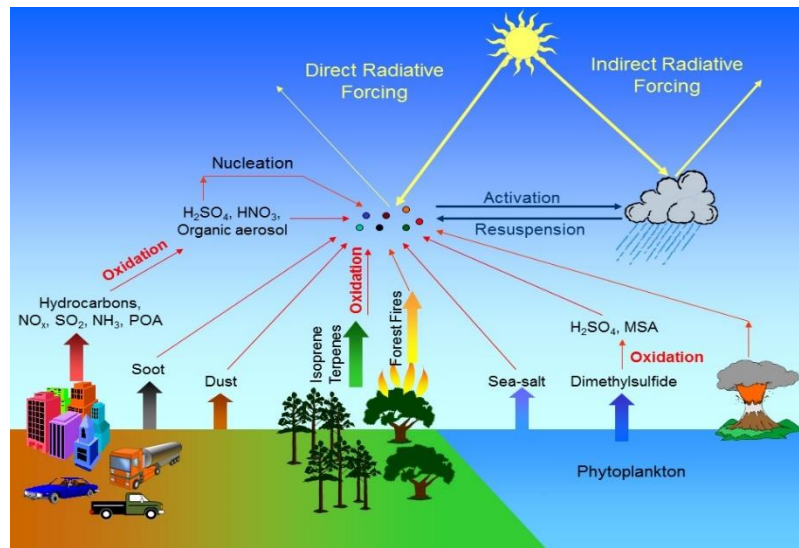


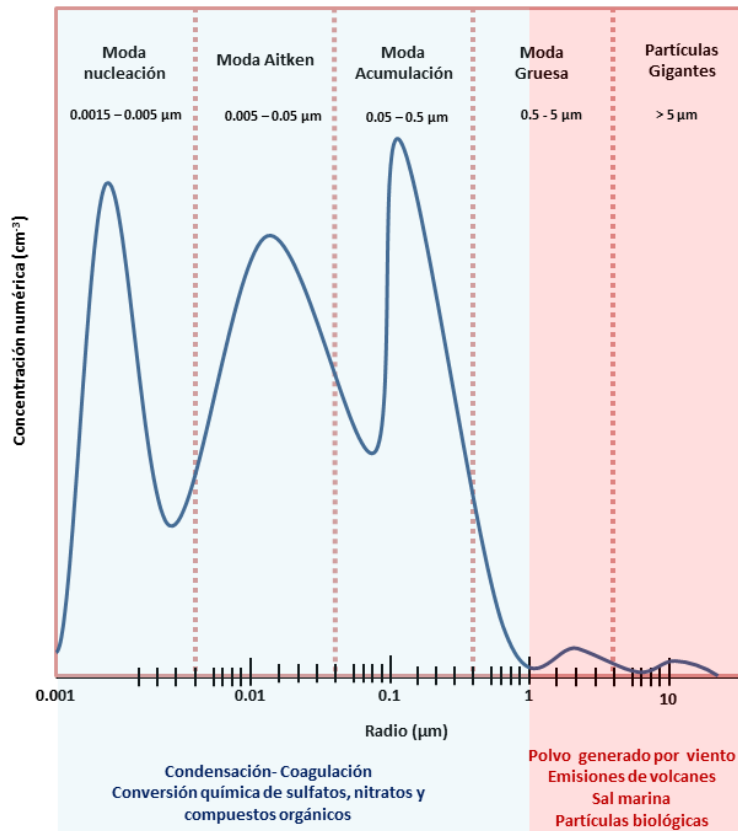
Figura 3. Fuentes de partículas de aerosol atmosférico (Cassie, 2016).

#### 1.1.4. Distribución de tamaño del aerosol atmosférico

El tamaño de las partículas de aerosol atmosférico pueden variar desde  $0.001 \mu\text{m}$  hasta  $100 \mu\text{m}$  (Ramachandran, 2018). Las partículas con un radio entre  $0.001 \mu\text{m}$  y  $1.0 \mu\text{m}$  son formadas a través de procesos moleculares como coagulación y condensación, donde hay una transformación de compuestos de baja volatilidad a partícula (Buseck & Adachi, 2008). Las partículas mayores de  $1.0 \mu\text{m}$  se forman a través de procesos mecánicos como la fricción del viento con superficies como a) el suelo, lo cual puede ocasionar la resuspensión de polvo, b) el agua, generando olas y a través de la ruptura de burbujas se puede producir la sal marina o c) la vegetación, liberando microorganismos biológicos o restos de ellos (Prospero et al., 1983). En la Figura 4 se resume la clasificación de las partículas de aerosol de acuerdo a su tamaño, así como los procesos por los cuales se puede producir el aerosol atmosférico.

#### 1.1.5. Concentración del aerosol atmosférico

La concentración numérica de las partículas de aerosol atmosférico varía entre  $10^2$  y  $10^8$  partículas  $\text{cm}^{-3}$  dependiendo del lugar donde se genere y la temporada. Por lo general, la mayor concentración de las partículas de aerosol atmosférico es registrada en el hemisferio norte debido a que la mayor proporción de continentes está presente en esta zona del planeta (Ramachandran, 2018).



**Figura 4. Concentración numérica de las partículas de aerosol atmosférico en función de su tamaño (Adaptada de Lohmann et al. 2016 y Ramachandran, 2018)**

### 1.1.6. Aerosol marino

Son partículas de aerosol que están presentes en la capa límite marina que, además de contener spray marino, puede tener presente partículas de origen antropogénico como producto de combustión de productos fósiles o quema de biomasa, e incluso de polvo mineral procedente de desiertos las cuales son transportadas por las corrientes de vientos (Quinn et al., 2015).

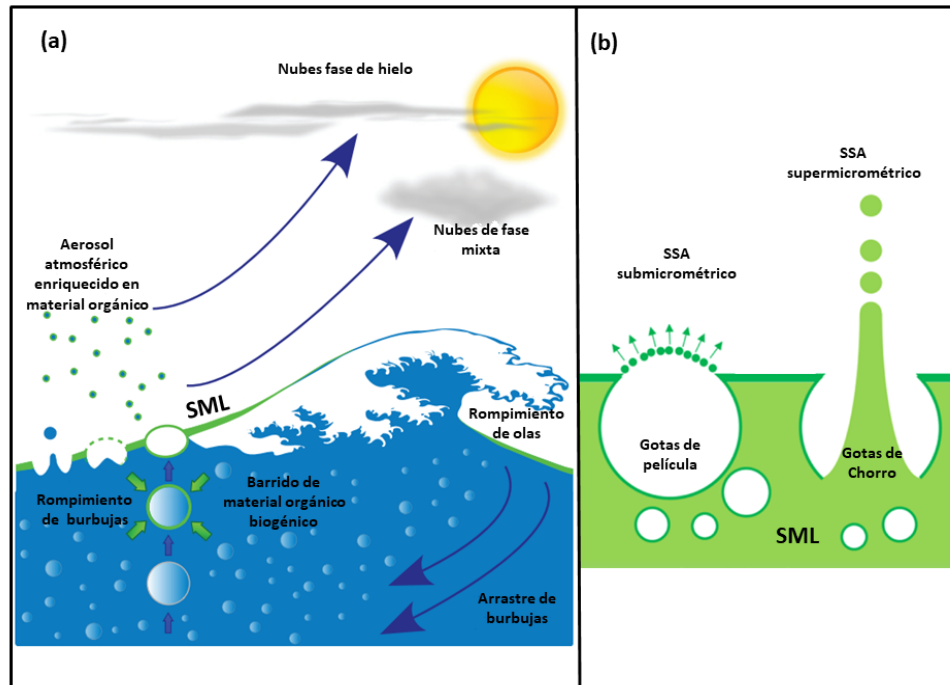
### 1.1.7. Spray marino (SSA)

El spray marino es material particulado emitido desde el océano hacia la atmósfera a través del proceso de ruptura de burbujas (ver sección 1.1.7). La mayor parte del SSA está compuesto por sales inorgánicas y el resto está conformado por material orgánico producto de actividades biológicas (Andreae & Rosenfeld, 2008). El rango de tamaño de las

partículas del spray marino varían entre 0.01 y 10  $\mu\text{m}$  y exhibe una distribución trimodal, con máximos entre 0.01 - 0.05  $\mu\text{m}$ , 0.1 - 0.2  $\mu\text{m}$  y 2.0 – 3.0  $\mu\text{m}$  (Quinn et al., 2015).

#### **1.1.8. Producción del spray marino**

La generación del spray marino se realiza a través del proceso de *ruptura de burbujas*. La fricción del viento con el océano es uno de los mecanismos que generan las olas, para lo que se necesitan velocidades mayores que 5  $\text{m s}^{-1}$  para su formación (Quinn et al., 2015). Cuando una ola se rompe, inyecta aire hacia el fondo del océano, generando burbujas de aire en la columna del agua. Debido a la diferencia de densidad entre las burbujas y el agua, las burbujas ascienden hacia la superficie del mar y la materia orgánica junto con las sales presentes en las aguas sub-superficiales (SSW, por sus siglas en inglés) se adhieren a la superficie de las burbujas. Este transporte de materia orgánica del fondo del mar a la superficie se puede acumular en la interfase entre la atmósfera y el mar formando la microcapa superficial del mar (SML, por sus siglas en inglés, (Wurl & Holmes, 2008)). Una vez que las burbujas llegan a la superficie del mar explotan eyectando hacia la atmósfera las partículas adheridas a ellas o presentes en la SML, como se observa en la Figura 5a (Wilson et al., 2015). El tamaño del spray marino depende del tipo de mecanismo por el cual se formaron las partículas. Por ejemplo, las partículas submicrométricas son producidas a través de gotas de película o “film drops”, mientras que las partículas supermicrométricas son emitidas a través del proceso de gotas de chorro o “jet drops”. En la Figura 5b se representan estos dos mecanismos, donde el SSA de las gotas de película son producidos por la explosión de las burbujas, mientras que el SSA de las gotas de chorro son formadas cuando un chorro llena el vacío que se genera luego de la explosión de las burbujas (Wang et al., 2017).



**Figura 5. Generación de spray marino (a) proceso de ruptura de burbujas y (b) tipos de mecanismo de producción de spray marino (Adaptada de Wilson et al. (2015) y Wang et al. (2015)).**

### 1.1.9. Núcleos de glaciación

Los INPs son un subconjunto de partículas de aerosol capaces de promover la formación de cristales de hielo a temperaturas mayores a  $-38^{\circ}\text{C}$  y humedades relativas respecto al hielo ( $\text{HR}_i$ ) menores que 140% (Kanji et al., 2017). En general, hay un núcleo de glaciación por cada  $10^5$  partículas de aerosol en la troposfera libre y ellos son los responsables de la generación de partículas de hielo primarias (DeMott et al., 2010). Las partículas de origen biológico (área verde, Figura 6) y de tipo marino (área azul oscuro, Figura 6) son de gran interés dado que pueden nuclear hielo a temperaturas tan altas como  $-6^{\circ}\text{C}$ , aunque su concentración es baja comparada con otros tipos de fuentes de INPs (Figura 6, Kanji et al., 2017).



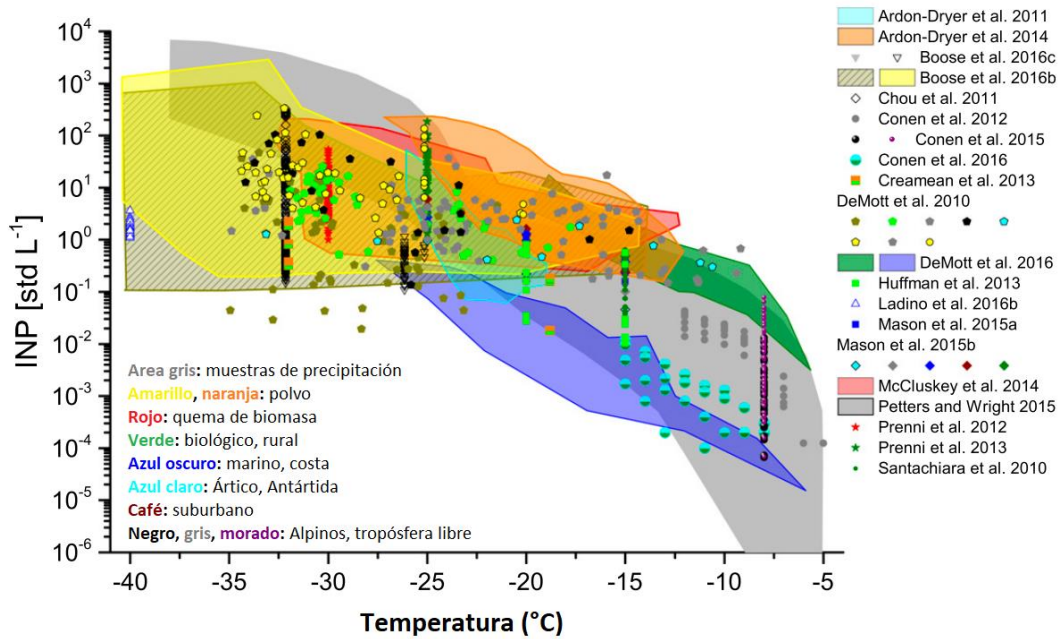


Figura 6. Concentración de INPs en función de la temperatura y su fuente (Adaptada de Kanji et al., 2017).

Las condiciones para que una partícula de aerosol sea considerada un INP son que sea una partícula insoluble, sólida y con diámetro preferentemente mayor a  $0.5 \mu\text{m}$ . La partícula de aerosol debe contener grupos funcionales químicos que puedan generar puentes de hidrógeno para la generación del embrión de hielo, poseer sitios activos como cavidades y poros facilitan la formación de hielo y debe tener un arreglo cristalino hexagonal el cual sirva como molde para el crecimiento del cristal de hielo (Pruppacher and Klett, 1997).

### 1.1.10. Mecanismo de formación de cristales de hielo

La producción primaria de hielo puede llevarse a cabo por diferentes mecanismos. A través de la **nucleación homogénea**, en la cual el cambio de fase líquida a sólida (en este caso el cristal de hielo) ocurre a temperaturas por debajo de  $-38^\circ\text{C}$  y  $\text{HR}_i > 140\%$  sin la intervención de un INP. Por otra parte, la **nucleación heterogénea** puede generar el cambio de fase en un rango de temperatura entre  $0$  y  $-38^\circ\text{C}$  y  $\text{HR}_i < 140\%$  con la presencia de un INP. En la nucleación heterogénea se pueden distinguir diferentes modos como nucleación por depósito, congelamiento por condensación, congelamiento por contacto y congelamiento por inmersión. Por otro lado, existen otros modos menos convencionales

como son el congelamiento de condensación de poro (PCF, por sus siglas en inglés) y congelamiento por evaporación de adentro hacia afuera. Los mecanismos para formar cristales de hielo se resumen en la Figura 7.

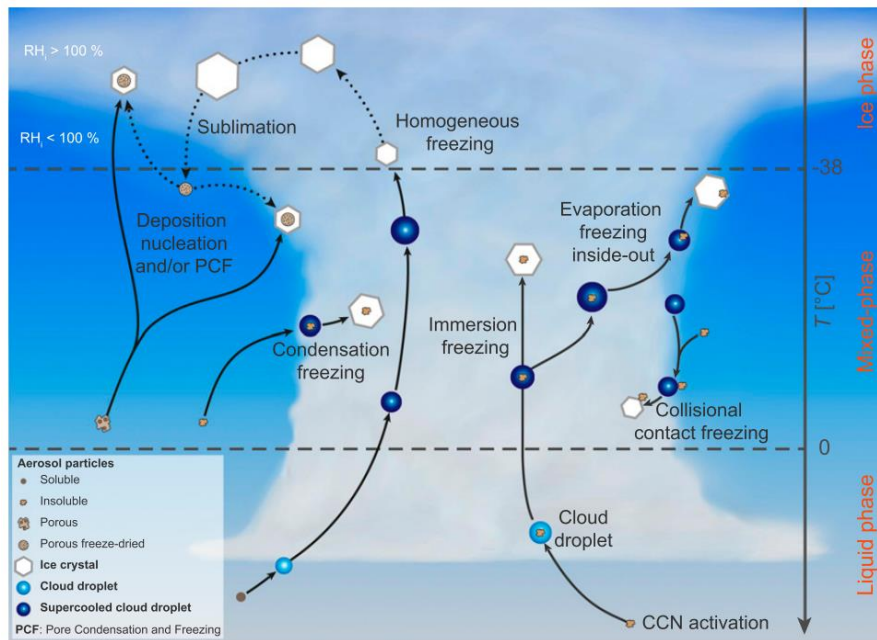


Figura 7. Principales mecanismos de formación de cristales de hielo (Kanji et al., 2017).

**Nucleación por depósito:** ocurre cuando las moléculas de vapor de agua se depositan directamente sobre un INP formando inmediatamente la fase de hielo sobre este. Es importante mencionar que este mecanismo no involucra la fase líquida ya que pasa directamente de vapor a sólido (Cziczo et al., 2013).

**Congelamiento por condensación:** toma lugar a temperaturas inferiores a 0°C, cuando las moléculas de agua súper-enfriada se condensan alrededor de un INP, formando una fase líquida que se congela inmediatamente formando la partícula de hielo (Lohmann et al., 2016).

**Congelamiento por contacto:** ocurre cuando una gota súper-enfriada colisiona con un INP. Cuando el INP hace contacto con el líquido se forma una triple interfaz aire-líquido-partícula y se inicia la formación de hielo (Ladino Moreno et al., 2013).

**Congelamiento por inmersión:** este proceso inicia por encima de los 0°C, cuando moléculas de agua se condensan sobre el INP quedando inmerso dentro de la gota.

Posteriormente, la gota (con el INP inmerso en ella) asciende en la atmósfera experimentando temperaturas por debajo de 0°C. El embrión de hielo se forma sobre el INP generando que la gota se congele formando una partícula de hielo. Este proceso es el más común en las MFC (Murray et al., 2012).

**Congelamiento de condensación de poro:** este tipo de congelamiento se da en partículas porosas, donde el agua se condensa en los poros o cavidades de estas partículas, llegando a formar el embrión del hielo y al llegar al tamaño crítico forma la partícula de hielo (Marcolli, 2014).

**Congelamiento por evaporación de adentro hacia afuera:** ocurre cuando una gota súper-enfriada que contiene un INP inmerso se somete a ambientes subsaturados respecto al agua líquida por lo cual la gota comienza a evaporarse. Debido a la reducción del tamaño de la gota el INP entra en contacto con la superficie de la misma, formando el embrión del hielo en la interfaz aire-agua, congelando la gota de forma espontánea (Durant & Shaw, 2005).

## 1.2. Antecedentes del aerosol marino

Blanchard (1964) fue el primero en proponer que el material particulado marino es aerotransportado hacia la atmósfera a través del proceso de “ruptura de burbujas”. Algunas de estas partículas pueden comportarse como INPs como lo demostraron Schnell & Vali, (1975) después de realizar experimentos de congelación de hielo a muestras de agua marinas superficiales colectadas en Vancouver, Huntington Beach, Nassau Bahamas y Bedford. La eficiencia de los INPs (i.e., temperaturas de nucleación muy cercanas a 0°C) se asocia con afloramientos de fitoplancton, en este caso la mejor eficiencia la presentaron las muestras de Bedford.

Los INPs han sido encontrados en agua de mar, niebla y aerosol marino. La mayoría de muestras colectadas en Nova Scotia, Canadá, nuclearonban hielo a temperaturas cercanos a -8°C e incluso hubo muestras que nuclearon hielo a -4°C. Esta alta eficiencia se relaciona con el contenido biológico, especialmente con las glicoproteínas presentes en las bacterias aisladas de estas muestras (Schnell, 1977).

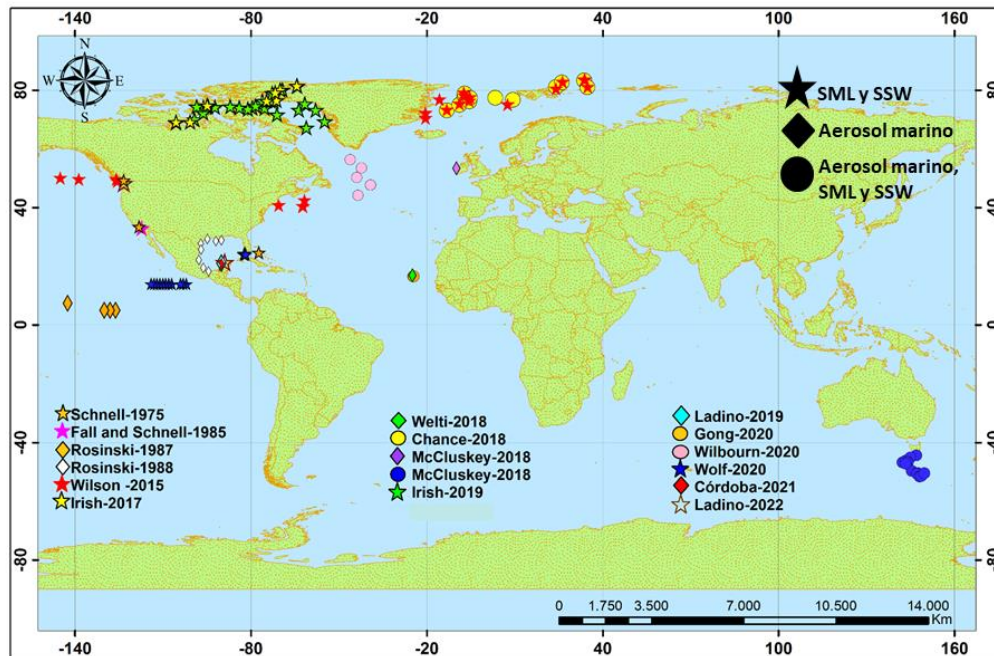
En 1978, bacterias como *Pseudomona syringae* y *Pseudomona fluorescens*, de origen terrestre, fueron identificadas como los mejores INPs, ya que presentan temperaturas de nucleación alrededor de  $-3^{\circ}\text{C}$  e incluso en algunos casos nuclearon a  $-1.3^{\circ}\text{C}$ . Su gran eficiencia se asocia con la membrana celular dado que al someter a las bacterias a centrifugación la parte sedimentada (porción que contiene la membrana celular) continuaba con la capacidad para nuclear hielo (Schnell, 1977; Maki & Willoughby, 1978). Además de evaluar la capacidad para actuar como INP en bacterias, también se han analizado en especies de fitoplancton como el *Heterocapsa niei*, un dinoflagelado de origen marino, el cual se ha reportado que puede nuclear hielo a  $-12^{\circ}\text{C}$  y, después de pasar por un proceso de filtrado, las soluciones del filtrado resultante nucleaba alrededor de  $-5^{\circ}\text{C}$  (Fall & Schnell, 1985).

Como se mencionó anteriormente, el tamaño es un factor importante para que una partícula pueda comportarse como INP. Rosinski et al. (1988) mostró que las partículas más grandes que  $0.4\ \mu\text{m}$  de diámetro presentaron mejores eficiencias (i.e., nuclearon hielo a temperaturas  $\sim -4^{\circ}\text{C}$ ) en el Golfo de México (GoM). Además, la composición química también influye en la capacidad para actuar como INP. O'Dowd et al. (2004) y Cavalli et al. (2004) propusieron que en el aerosol marino se puede encontrar partículas inorgánicas, las cuales corresponden a sales y partículas orgánicas como material lipídico, proteínico y sustancias húmicas, las cuales se acumulan en la SML, aunque también están presentes en menor cantidad en la SSW. Sin embargo, la composición química del aerosol marino depende de las temporadas de productividad biológica del océano (Facchini et al., 2008).

Debido a lo anterior, se realizaron experimentos más específicos los cuales se centraron en la fuente del aerosol marino. Estudios como los de Wilson et al. (2015), Irish et al. (2017), Gong et al. (2020), Wolf et al., (2020) y Ladino et al. (2022) comparan la capacidad para actuar como INP de muestras de SML y SSW. La mayoría concuerda en que las muestras que presentaron mayor eficiencia son las SML dado que esta capa típicamente esta enriquecida en materia orgánica; sin embargo, los resultados reportados por Ladino et al. (2022) revelan lo contrario en muestras colectadas en el GoM. Los autores proponen que la discrepancia puede radicar en que el muestreo realizado en el GoM fue en un período de

baja afloración de fitoplancton y su recolección fue una época donde había alto oleaje lo que conllevó a la destrucción de la SML y mezclar el material orgánico con la SSW.

En la Figura 8 se muestra un resumen de los diferentes estudios relacionados con las capacidades nucleadoras de la SML, SSW y aerosol marino.



**Figura 8. Mapa de la ubicación de estudios de INP (modo de inmersión) en la SML, SSW y aerosol marino (Elaboración propia).**

La recolección y análisis de INPs de origen marino pueden hacerse a bordo de cruceros como lo reporta McCluskey et al. (2018) e Irish et al. (2019) en el sur de Australia y el Ártico, respectivamente, o en campañas de campo donde las estaciones de muestreo se ubican cerca al mar a nivel superficial como lo hicieron Mason et al. (2015) en Amphitrite Point (Canadá), Welti et al. (2018) en Cabo Verde (África), Ladino et al. (2019) en Sisal (México) y Gong et al. (2020) en Cabo Verde (África). Por lo general las concentraciones de INP de origen marino son bajas, suelen oscilar entre  $1 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^2 \text{ L}^{-1}$  y las partículas de aerosol recolectadas en estas campañas pueden estar influenciadas por otras masas de aire como polvo mineral de desiertos o aerosol transportado de continentes.

Además, debido a las limitaciones para llevar a cabo estudios de aerosol marino directamente desde el océano, se han usado diferentes equipos para su análisis como

atomizadores, tanques en acrílico o de acero inoxidable los cuales simulan el proceso de ruptura de burbujas de aire para generar partículas de aerosol marino (Svenningsson et al., 2006; Niedermeier et al., 2008; Taketani et al., 2009; Stokes et al., 2016; Christiansen et al., 2019). Algunos de estos arreglos experimentales han consistido en colocar aireadores porosos como fritas de vidrio en la parte interna inferior de los tanques para generar burbujas de aire o construir sistemas que generen caídas de agua como chorros o cascadas (Cipriano & Blanchard, 1981; Cloke et al., 1991; Sellegri et al., 2006; Fuentes et al., 2010; Prather et al., 2013; Stokes et al., 2016).

De estos experimentos varias aportaciones fueron obtenidas. Por ejemplo, se pudo determinar que las burbujas de aire con un diámetro mayor que 1 mm producen gotas con diámetros menores a 10  $\mu\text{m}$  a través del mecanismo de “film drops” y las gotas con diámetros mayores que 20  $\mu\text{m}$  eran originadas por el mecanismo de “jet drops”, las cuales se originan de burbujas de aire con diámetros menores de 1mm (Cipriano & Blanchard, 1981).

Otro hallazgo importante fue que las partículas de aerosol marino exhiben una distribución trimodal y los máximos de estas distribuciones pueden variar con la temperatura, a 23°C se encontraron modos a 45 nm, 110 nm y 300 nm y a 4°C a < 30 nm, 85 nm y 200 nm. Por lo tanto, la temperatura a la cual se encuentre el agua de mar es importante en la generación del aerosol (Sellegri et al., 2006).

La presencia de material orgánico puede afectar las propiedades de las partículas de aerosol como por ejemplo la disminución de la higroscopicidad afectando la capacidad para actuar como núcleos de condensación de nube (CCN, Fuentes et al. (2010)), pero siendo de gran utilidad para actuar como INPs (McCluskey et al., 2017). Fuentes et al. (2010) concluyeron que el enriquecimiento orgánico de una muestra de agua de mar es más alto con el sistema de caída de chorro, después de probar diferentes sistemas (i.e., burbujeadores, aireadores porosos y caída de chorro).

Con el objetivo de realizar un análisis más detallado y realista de lo que sucede con las partículas de aerosol en un ambiente marino, en el Laboratorio de Hidráulica en The Scripps Institution of Oceanography (SIO) en San Diego- Estados Unidos se construyó el “wave channel”, un tanque de 33 m de largo x 0.5 m de ancho x 1 m de alto (Prather et al.,

2013). Con el “wave channel” se pudo determinar que el tamaño y la composición química de las partículas era muy sensible al tipo de mecanismo de producción del spray marino y a las especies biológicas presentes. Las partículas de aerosol se pueden clasificar en cuatro tipos respecto a su composición química en función de su tamaño, las *tipo 1* están netamente conformadas por sales marinas y se encuentran entre 0.55 y 3.0  $\mu\text{m}$ ; las *tipo 2* formadas por una mezcla de sales inorgánicas y compuestos orgánicos, estas partículas se encuentran en un rango de tamaño entre 0.03 y 3.0  $\mu\text{m}$ ; las *tipo 3* formadas únicamente por material biológico, se encuentran en partículas de mayor tamaño (0.55 y 3.0  $\mu\text{m}$  con un incremento pronunciado a partir de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro aerodinámico) y por último, las *tipo 4* que corresponden a una composición netamente orgánica, estas partículas exhiben un diámetro menor a 0.5  $\mu\text{m}$  (Prather et al., 2013).

Posteriormente, se diseñó un nuevo tanque con capacidad de 210 L, el MART (por sus siglas en inglés). La diferencia con los anteriores tanques es que utiliza un mecanismo de “inmersión de hoja” permitiendo que la caída del agua sea similar a la de una cascada y no de un chorro. Además, la cascada funciona de manera intermitente lo que confiere al sistema una mayor semejanza con la ruptura de olas en el océano, creando más turbulencia, y formando la pluma de burbujas de aire al igual que la formación de espuma marina (Stokes et al., 2013). Con el MART se demostró que las partículas generadas por el mecanismo de “gotas de chorro” producen hasta el 43% de las concentraciones numéricas del spray marino submicrométrico y estas partículas pueden ser moduladas por la actividad biológica marina, por lo tanto, la composición química, la fracción de volumen orgánico y la capacidad para actuar como INPs está controlada por la composición de la SML (Wang et al., 2017). Asimismo, la presencia de microorganismos y macromoléculas contribuyen de manera significativa a la concentración de INPs debido a que existe un incremento de INPs cuando la concentración de compuestos orgánicos aumenta (McCluskey et al., 2017).

### **Afloramientos de fitoplancton**

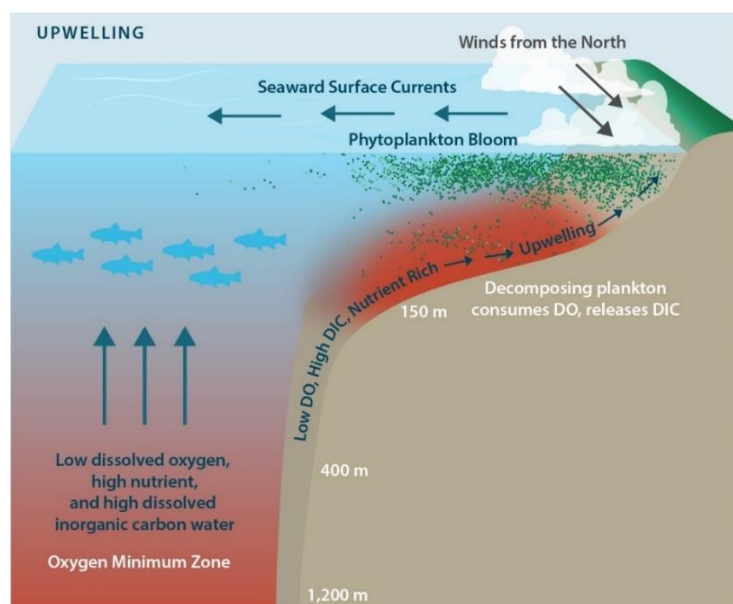
Como se mencionó anteriormente, la eficiencia de los INP marinos está asociada con la presencia del fitoplancton. El fitoplancton son comunidades de microalgas autótrofas y su movimiento depende de las corrientes de agua. La composición de especies de fitoplancton depende de los cambios temporales ambientales y la disponibilidad de nutrientes. El

tamaño del fitoplancton varía desde 1.0  $\mu\text{m}$  hasta 70  $\mu\text{m}$  y algunas especies de 1.0 mm de diámetro (Miller & Wheeler, 2012). Los afloramientos de fitoplancton son considerados como picos máximos en la biomasa de algas planctónicas o cianobacterias (Phlips, 2016). Algunas de sus causas pueden ser las surgencias, precipitación, escorrentía de ríos, cambio en dirección y velocidad de vientos (Cloern, 1996).

## Surgencias

Las surgencias se refieren a movimientos ascendentes de parcelas de agua profundas ricas en nutrientes y pueden mantenerse por varios días a semanas. Existen surgencias costeras, surgencias ecuatoriales y surgencias al límite del hielo (Kämpf & Chapman, 2016). En este trabajo se considerará las primeras.

Surgencia costeras ocurren cuando los vientos que fluyen paralelos a la costa empujan el agua superficial hacia mar abierto debido a la rotación de la tierra (fuerza de Coriolis) y el transporte de Ekman (es el movimiento de las masas de agua con un ángulo de  $90^\circ$  respecto a la dirección del viento en la capa superficial) y las masas frías de agua profundas ocupan el lugar de las masas de aguas desplazadas (Figura 9; Kämpf & Chapman, 2016).



**Figura 9. Esquema de surgencia costera. Las flechas negras corresponden a los vientos provenientes del norte que generan el transporte de Ekman (flechas azules en la superficie con dirección hacia mar abierto), lo que permite el ascenso de aguas profundas ricas en nutrientes por la plataforma continental y desencadenamiento de los afloramientos de fitoplancton (Chan et al., 2019).**



### **1.3. Justificación**

El océano cubre tres cuartas partes del planeta tierra y aporta una concentración significativa de partículas de aerosol a la atmósfera, las cuales son de gran importancia para el balance radiativo terrestre y para el ciclo hidrológico tanto regional como global. El presente trabajo se enfoca en el análisis de las habilidades nucleadoras de hielo tanto de la fuente (i.e., agua oceánica) como de las partículas emitidas desde el océano hacia la atmósfera. La mayoría de trabajos relacionados con INPs marinos se realizaron en latitudes medias y altas y son muy pocos los llevados a cabo en las costas mexicanas.

México presenta una ubicación estratégica dado que se encuentra en una región tropical que favorece la diversidad de una microbiota muy diferente a la que se encuentra en latitudes más altas. Además, en el Golfo de California, Golfo de Tehuantepec, y el nor-este de la Península de Yucatán, la ascendencia de masas de agua o surgencias permite afloramientos de fitoplancton y, por lo tanto, la generación de materia orgánica que podrían actuar como INPs (Monreal Gómez et al., 1999).

Dado que material proteico, polisacáridos y exudados de microorganismos marinos considerados como agentes nucleantes de hielo (INAs, por sus siglas en inglés) pueden estar dispersos en el agua de mar (Alpert et al., 2022), con el presente trabajo se analizó la capacidad que tienen las muestras de aguas colectadas para nuclear hielo a diferentes profundidades. Adicionalmente, la capacidad para actuar como INPs fue evaluada de una gran lista de microorganismos (e.g. bacterias, hongos y fitoplancton) colectados y aislados de las campañas de muestreos realizadas previamente en territorio mexicano debido a que la eficiencia de los INPs está relacionada con la presencia de organismos biológicos. Por último, teniendo en cuenta que la mayoría de estudios de laboratorio se han enfocado en evaluar los mecanismos de formación del aerosol, su composición química y su distribución de tamaño y a que muy pocos se han enfocado en evaluar la capacidad que tienen las partículas marinas para comportarse como INPs, el presente trabajo busca entender las propiedades que posee el spray marino generado en ambientes controlados a partir de muestras de agua oceánicas colectadas en las costas mexicanas en la formación de MFC. Como menciona Mülmenstädt et al. (2015) estas nubes son de gran importancia en la formación de precipitación en los continentes y en latitudes tropicales, incluyendo México.

De esta manera, con el presente trabajo se espera proporcionar información única y novedosa en el campo del aerosol marino, la nucleación de hielo y la formación de MFC, información actualmente desconocida pero necesaria para reducir las incertidumbres en los pronósticos del clima futuro. Un pronóstico más preciso puede generar alertas tempranas de inundaciones, sequías, heladas u otro fenómeno climático extremo que pueden afectar la economía y seguridad de una región. Por lo tanto, con el aumento de datos e información relacionados con los INPs la sociedad y los tomadores de decisiones tienen mayores herramientas para mitigar estos impactos.

#### **1.4. Hipótesis**

El aerosol marino generado en las costas mexicanas posee un excelente potencial para formar nubes de fase mixta por la presencia de núcleos de glaciación eficientes en las aguas oceánicas.

#### **1.5. Objetivos**

##### **1.6. Objetivo general**

Evaluar la capacidad para nuclear hielo del spray marino y bio-partículas emitidas de aguas oceánicas de las costas mexicanas.

##### **1.7. Objetivos específicos**

- Evaluar las capacidades nucleadoras de hielo de aguas oceánicas colectadas en la Costa Occidental de la Península de Baja California (WBCP) y el Golfo de California (GoC) a diferentes profundidades mediante la técnica de ensayo de congelamiento de gota (UNAM-DFA).
- Evaluar las capacidades para actuar como INPs de diferentes microorganismos (fitoplancton, bacterias y hongos) colectados en ambientes marinos y terrestres de México.
- Construir y validar un dispositivo para la generación de aerosol marino, i.e., el UNAM- MARine Aerosol Tank (UNAM-MARAT).
- Generar aerosol marino de diferentes puntos de las costas mexicanas en el UNAM-MARAT.

- Evaluar las capacidades nucleadoras de hielo de las partículas de aerosol generadas en el UNAM-MARAT mediante la técnica de congelamiento de gota (UNAM-DFT).

## **II. Sección experimental**

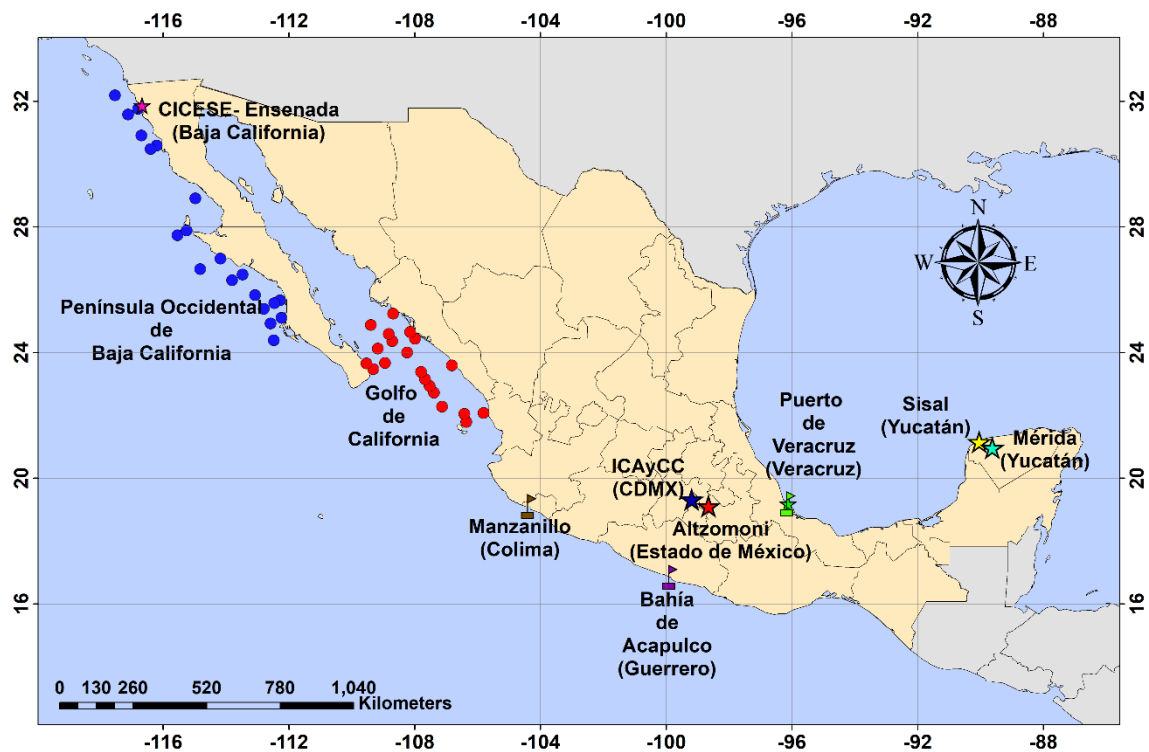
### **2.1. Sitios de muestreo**

#### ***Costa Occidental de la Península de Baja California***

La WBCP se ubica al noroccidente de México entre el Océano Pacífico y el Golfo de México (Figura 10). Las concentraciones más altas de nutrientes (i.e., nitrógeno, fósforo y silicatos) han sido encontradas en Punta Baja, Punta Eugenia y en Bahía de Magdalena (Morales-Zárate et al., 2000) a lo largo de la WBCP. Durante marzo y junio las surgencias, que son el movimiento de aguas profundas ricas en nutrientes hacia la superficie, son causadas por los vientos del norte, mientras que durante agosto y noviembre son debidas a tormentas tropicales (Cervantes et al., 1993).

#### ***Golfo de California***

El GoC se localiza entre la Península de California y los Estados de Sonora, Sinaloa y Nayarit (Figura 10). En el GoC convergen diferentes masas de agua, como las aguas superficiales tropicales, la corriente de California, la corriente del Golfo de California y las aguas subsuperficiales subtropicales, las cuales tienen diferentes propiedades como salinidad, temperatura y densidad. Adicionalmente, el GoC es una zona donde se presentan surgencias a diferentes escalas temporales y espaciales promoviendo la productividad biológica (Sánchez et al., 2013). Las surgencias más fuertes se presentan en invierno y las más débiles durante el verano. Esta tendencia se ha atribuido a que durante el invierno se tienen vientos fuertes (entre 8 y 12 ms<sup>-1</sup>) que soplan desde el noroccidente y que impulsan el desarrollo de las surgencias costeras, mientras que en verano los vientos desde el sureste son débiles (< 5 ms<sup>-1</sup>) (Lavín & Marinone, 2003).



**Figura 10. Mapa de los sitios de muestreo. En círculos se muestran las estaciones donde se colectaron las muestras de aguas profundas en la WBCP (azul) y el GoC (rojo). Las estrellas representan lugares donde se recolectaron los microorganismos en azul para ICAyCC, rojo para Altzomoni, amarillo para Sisal y azul claro para Mérida y ceparios que facilitaron los microorganismos (CICESE, fucsia y Acuario de Veracruz, verde). Las banderas muestran los puntos donde se recolectaron las muestras de agua para experimentos de UNAM-MARAT en café para Manzanillo, morado para Bahía de Acapulco, morado y verde para Puerto de Veracruz. Elaboración propia.**

Se llevaron a cabo dos cruceros oceanográficos a bordo del buque de investigación Dr. Jorge Carranza Fraser, del Instituto Nacional de Pesca (INAPESCA) a lo largo de la WBCP y en la entrada del GoC entre el 28 de septiembre y el 24 de octubre del 2020 y desde el 07 al 18 de noviembre del 2020, respectivamente. Para ambos cruceros, se escogieron 20 estaciones para colectar las muestras de agua de mar a tres rangos de profundidades: de 3 a 7 m, 10 a 72 m y a 500 m de profundidad. Las coordenadas y las fechas de cada estación de muestreo se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1. Estaciones de muestreo con su respectiva fecha y coordenadas. Las letras P y G corresponden a las estaciones de la WBCP y del GoC, respectivamente.**

<b>Estación</b>	<b>Fecha</b>	<b>Latitud</b>	<b>Longitud</b>	<b>Estación</b>	<b>Fecha</b>	<b>Latitud</b>	<b>Longitud</b>
<b>P1</b>	28/09/2020	32°11'30" N	117°32'04" O	<b>G1</b>	07/11/2020	21°47'47" N	106°21'45" O
<b>P2</b>	30/09/2020	31°34'48" N	117°07'18" O	<b>G2</b>	08/11/2020	22°04'46" N	105°48'46" O
<b>P 3</b>	30/09/2020	31°45'35" N	116°48'10" O	<b>G3</b>	08/11/2020	22°03'08" N	106°25'25" O
<b>P 4</b>	07/10/2020	30°54'52" N	116°41'56" O	<b>G4</b>	09/11/2020	22°16'35" N	107°07'53" O
<b>P 5</b>	08/10/2020	30°35'25" N	116°12'27" O	<b>G5</b>	11/11/2020	22°43'28" N	107°23'11" O
<b>P 6</b>	09/10/2020	30°28'49" N	116°24'04" O	<b>G6</b>	11/11/2020	22°56'32" N	107°31'50" O
<b>P 7</b>	13/10/2020	28°54'40" N	114°58'45" O	<b>G7</b>	12/11/2020	23°35'34" N	106°49'02" O
<b>P 8</b>	15/10/2020	27°44'10" N	115°32'57" O	<b>G8</b>	12/11/2020	23°09'26" N	107°40'19" O
<b>P 9</b>	15/10/2020	27°53'31" N	115°15'16" O	<b>G9</b>	12/11/2020	23°23'07" N	107°47'46" O
<b>P 10</b>	17/10/2020	26°59'43" N	114°10'56" O	<b>G10</b>	14/11/2020	24°00'08" N	108°14'31" O
<b>P 11</b>	18/10/2020	26°39'26" N	114°49'30" O	<b>G11</b>	14/11/2020	23°40'11" N	108°56'34" O
<b>P 12</b>	19/10/2020	26°18'08" N	113°48'41" O	<b>G12</b>	15/11/2020	23°28'40" N	109°19'10" O
<b>P 13</b>	19/10/2020	26°29'11" N	113°28'52" O	<b>G13</b>	15/11/2020	23°39'21" N	109°32'19" O
<b>P 14</b>	20/10/2020	25°49'45" N	113°05'03" O	<b>G14</b>	16/11/2020	24°26'32" N	107°59'38" O
<b>P 15</b>	21/10/2020	25°39'57" N	112°17'18" O	<b>G15</b>	16/11/2020	24°39'21" N	108°08'36" O
<b>P 16</b>	22/10/2020	25°34'23" N	112°28'08" O	<b>G16</b>	16/11/2020	24°21'47" N	108°42'56" O
<b>P 17</b>	22/10/2020	25°23'37" N	112°48'04" O	<b>G17</b>	16/11/2020	24°07'47" N	109°10'29" O
<b>P 18</b>	23/10/2020	25°06'20" N	112°14'22" O	<b>G18</b>	17/11/2020	24°35'42" N	108°49'44" O
<b>P 19</b>	23/10/2020	24°55'34" N	112°35'19" O	<b>G19</b>	18/11/2020	24°52'51" N	109°24'02" O
<b>P 20</b>	24/10/2020	24°23'22" N	112°28'56" O	<b>G20</b>	18/11/2020	25°14'30" N	108°41'18" O

### *Sisal*

Sisal es un pequeño pueblo de 20978 habitantes ubicado al noroccidente de la Península de Yucatán (21°09'36"N, 90°02'24"O) que pertenece al corredor biológico Mesoamericano (Mendez, 2016). El muestreo se llevó a cabo en la azotea del Instituto de Ingeniería de la UNAM a 50 m de la costa sin influencia de actividades industriales. Además, Sisal

### *Mérida*

Mérida, capital del Estado de Yucatán (20°58'11"N, 89°37'23"O) cuenta con una población de 995129 habitantes (INEGI, 2020) y se desarrollan una variedad de actividades industriales, transporte y turismo. El muestreo se llevó a cabo en la azotea de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán (FQ-UADY), ubicada en la parte centro-occidental de la ciudad.

La mayor parte de la Península de Yucatán tiene dos períodos de baja cantidad de lluvia o sin lluvia: primavera (entre enero y abril) y medio verano durante julio y agosto. Vientos del sur con velocidades entre 0 y 15 km h<sup>-1</sup> son característicos en esta zona en la mayoría del año. Sin embargo, desde noviembre a febrero, los vientos del noreste son predominantes con velocidades entre 50 y 90 km h<sup>-1</sup>, los cuales son asociados con los frentes fríos (Osnaya, 2020).

### *Altzomoni*

Altzomoni se encuentra ubicado en el Parque Nacional Izta-Popo Zoquiapan (19°07'12"N, 98°39'14"O). El lugar de muestreo es parte de la Red Universitaria de Observatorios Atmosféricos (RUOA, <https://www.ruoa.unam.mx>) a 4000 m s.n.m entre los volcanes Popocatepetl e Iztaccíhuatl (SEMARNAT, 2013). El Parque Nacional Izta-Popo Zoquiapan es reconocido por la gran biodiversidad y riqueza de sus ecosistemas, los cuales proveen ambientes adecuados para la flora y fauna de esta región (SEMARNAT, 2016).

Debido a su altura, Altzomoni es afectado por sistemas meteorológicos típicos de latitudes medias como frentes fríos, intrusiones de masas de aire polar continental y durante el verano puede ser afectado por huracanes y ondas tropicales (SEMARNAT, 2013). El clima en Altzomoni es muy variable ya que se pueden encontrar temporadas con un clima templado húmedo a muy frío. Debido a su latitud, Altzomoni también es afectado por los

vientos alisios, una zona donde predominan las circulaciones de tipo convectivo local, lo que permite una gran estabilidad meteorológica durante gran parte del año (SEMARNAT, 2013).

### ***Ciudad de México***

El lugar de muestreo se localizó en la azotea del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático (ICAYCC, 19°19'44"N, 99°11'14"O) en el campus central de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al sur de la Ciudad de México. Dentro del campus universitario se encuentra la Reserva Ecológica del Pedregal de San Ángel (REPSA), que cuenta con más de 1500 especies nativas de plantas, animales, hongos y microorganismos vivos (DGCS, 2015). Dado que la población de la Ciudad de México para el 2020 fue de 9209944 habitantes (INEGI, 2020), es un sitio impactado por actividades antropogénicas.

La ciudad de México se caracteriza por presentar un clima sub-húmedo con temporada de lluvias durante el verano (entre mayo y octubre) y una temporada seca entre noviembre y abril. La lluvia promedio anual es de 833 mm y la temperatura promedio anual es 15.5°C (INEGI, 2022).

### ***Puerto de Veracruz***

El Puerto de Veracruz está localizado en el Estado de Veracruz. en la zona central de la vertiente del GoM. El puerto de Veracruz (19°12'02"N, 96°08'15"O). Se caracteriza por ser un puerto marítimo comercial. El puerto de Veracruz posee un clima cálido-húmedo, con una temperatura promedio anual de 25.3°C y una lluvia promedio anual de 1500 mm (SEMAR, 2013c). Durante los meses de octubre y mayo es influenciado por frentes fríos, asociados con fuertes vientos que pueden generar olas con alturas mayores a 2.5 m y, en algunos casos, hasta de 5 m de altura. Por otra parte, durante los meses de mayo y noviembre es impactado por sistemas de baja presión y ciclones tropicales (SEMAR, 2013c).

### ***Ensenada***

La ciudad de Ensenada se encuentra al noroccidente del Estado de Baja California. El clima de Ensenada es templado seco con eventos de lluvia durante el invierno. La precipitación es

muy escasa, entre 100 y 300 mm por año (SEMAR, 2013a). Las temperaturas ambientales oscilan entre 5°C (enero) y 30 °C (agosto). Durante la primavera y verano, son comunes vientos del noroestes (5.6 a 18.5 km h<sup>-1</sup>), pero durante el otoño e invierno los vientos dominantes soplan del noreste (38.9 km h<sup>-1</sup>), llamados “Vientos de Santa Ana” (SEMAR, 2013a).

### ***Acapulco***

La bahía de Acapulco se encuentra en el municipio de Acapulco de Juárez, Estado de Guerrero, y cuenta con una población de 779566 habitantes (INEGI, 2020). La Bahía de Acapulco presenta un clima tropical lluvioso, la temporada de lluvias suelen ocurrir entre los meses de mayo y noviembre. Los vientos predominantes provienen del suroeste de enero a junio y del noroeste para los meses de agosto, octubre y noviembre. La temperatura promedio en Acapulco varía entre 23 y 32°C (Meteoblue, 2014). Dos de las principales actividades económicas en el puerto de Acapulco son el turismo y la pesca. La Bahía de Acapulco está rodeada por montañas de la Sierra Madre del Sur y durante la temporada de lluvias la escorrentía desemboca en la Bahía (Mayo, 2004).

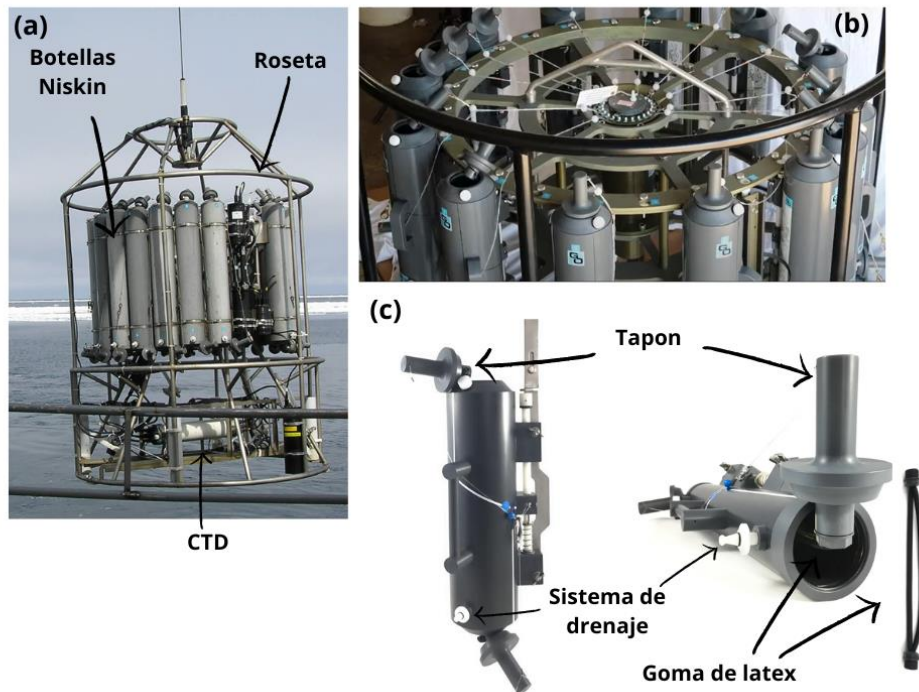
### ***Manzanillo***

La Bahía de Santiago se encuentra ubicada en el municipio de Manzanillo, localizado al suroeste del Estado de Colima y cuenta con una población de 191031 habitantes (INEGI, 2020). Debido a su ubicación geográfica, Manzanillo se considera un punto estratégico para actividades portuarias y turísticas, siendo considerado uno de los motores del desarrollo económico del Estado de Colima (Velasco Hernández et al., 2014). Manzanillo se encuentra ubicado en la región marítima del Pacífico central mexicano y presenta un declive pronunciado y fondo casi uniforme en su perfil costero. Manzanillo posee en promedio una humedad relativa de 77% y una temperatura ambiente de 26.4°C. La temporada de lluvias se registra entre junio y octubre y posee un clima tropical cálido subhúmedo. En Manzanillo predominan vientos del Oeste y Noroeste y es caracterizado por presentar un régimen de olas largas y altas (SEMAR, 2013b).



## 2.2. Recolección de aguas profundas

Para coleccionar las aguas profundas se usó una roseta (Figura 11a y 10b), un dispositivo circular que tiene la capacidad de llevar entre 12 y 36 botellas Niskin. Además, diferentes sensores pueden ser instalados en el centro o debajo de la roseta como un instrumento que mide conductividad, temperatura y profundidad (CTD, por sus siglas en inglés). Las botellas Niskin utilizadas en este estudio tenían un volumen de 5 L. La botella Niskin consiste de un tubo de policloruro de vinilo (PVC) y dos tapones en los extremos que se conectan a través de una goma elástica de látex. Durante el descenso la botella entra abierta, una vez alcanzada la profundidad deseada, se activa el mecanismo de cierre de manera remota.



**Figura 11. (a) Montaje de la roseta con botellas Niskin (b) Vista superior de la roseta (c) Botella Niskin con sus partes. Adaptada de Napp (2010); GeneralOceanics (2020) y Aquatic (2017).**

### **2.3. Determinación de nutrientes en aguas oceánicas: Auto-analizador Skalar San ++**

De cada muestra recolectada se tomaron alícuotas de 500 mL las cuales fueron trasvasadas a botellas oscuras (marca Nalgene) previamente lavadas con jabón libre de fosfatos, ácido clorhídrico 0.1 N y agua destilada. Las muestras fueron almacenadas a  $-40^{\circ}\text{C}$  hasta su análisis. Se analizaron nutrientes como ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), nitrito + nitrato ( $\text{NO}_x$ ), amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y silicato ( $\text{SiO}_2^-$ ) con un auto-analizador de nutrientes de flujo segmentado (Skalar San ++) por medio de métodos espectrofotométricos (SKALAR, 2023). El auto-analizador consta de tres partes: la unidad de muestreo, la unidad química y la unidad tratamiento de datos (Figura 12). El límite de detección para cada nutriente fue determinado de  $0.01 \mu\text{M}$ . Los análisis fueron llevados a cabo en el Laboratorio de Calidad de Agua del Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas, de la Universidad de Colima.

#### ***Unidad de muestreo***

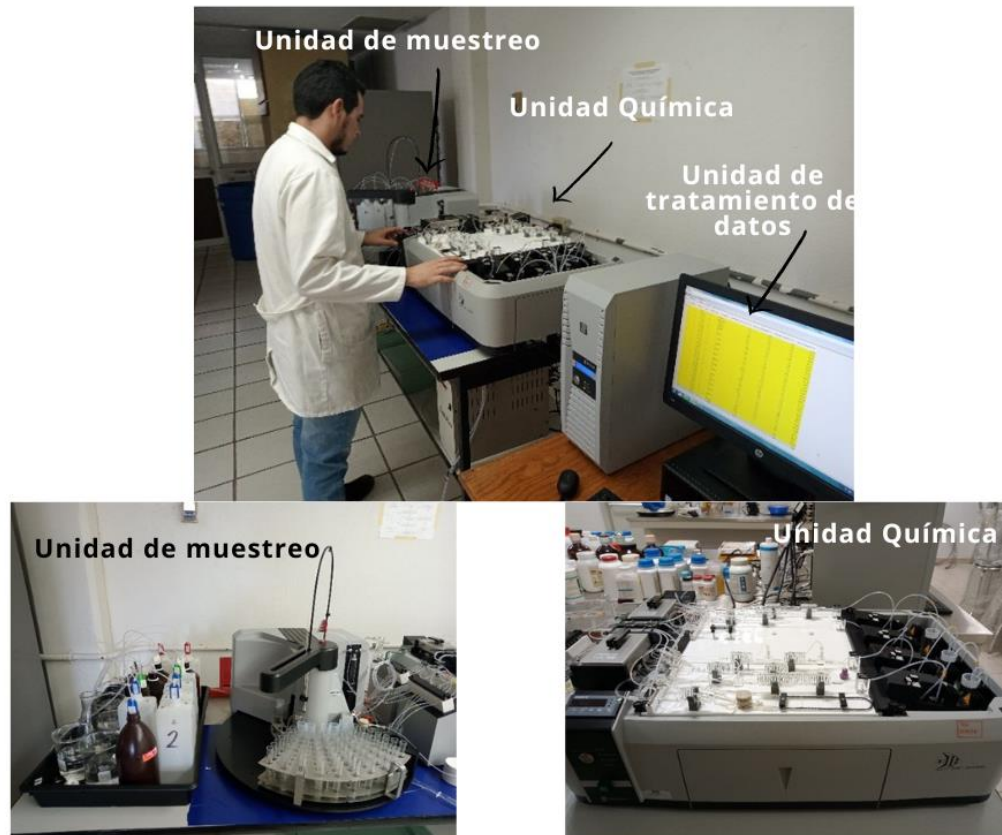
El muestreador está controlado por el software del equipo. Consta de una aguja que succiona las soluciones de manera automática a través de una bomba peristáltica y también contiene un carrusel de 4 racks de 35 posiciones donde se colocan los tubos con las muestras, los patrones y los blancos (SKALAR, 2007).

#### ***Unidad Química***

Es un sistema integrado automático en el cual se pueden encontrar calefactores en línea, dializadores, digestores y unidades de destilación. Todos los componentes son integrados en secciones separadas (SKALAR, 2007).

Antes de cada análisis se realiza la estabilización del sistema haciendo un lavado con agua destilada Milli-Q libre de nutrientes con el objetivo de tener una línea base estable y posteriormente se obtiene una segunda línea base, pero con la introducción de los reactivos. Los patrones y los reactivos se introducen al sistema de análisis con concentraciones conocidas. La introducción de las muestras se hace a través de una bomba peristáltica multicanal, la cual mezcla muestra y reactivos químicos en una corriente que fluye hacia el análisis colorimétrico automático (Gordon, 1993). Adicionalmente, se realizan breves lavados con agua destilada para evitar el solapamiento entre muestras, acumulación salina y

residuos. Las reacciones químicas ocurren mientras pasan a través de un sistema de espirales de vidrio. El flujo continuo segmentado se alcanza mediante la introducción de burbujas de aire (relación 1:3 a 1:4 aire-líquido) y estas son retiradas antes de llegar al colorímetro (Perez, 1999).



**Figura 12. Auto-analizador Skalar San ++ (Cortesía de Aramis Olivos).**

Debido a que los componentes inorgánicos al reaccionar con los diferentes reactivos forman complejos coloreados, sus concentraciones son determinadas a través de un detector ultravioleta (UV) por medio de técnicas espectrofotométricas en donde la absorbancia es proporcional a la concentración de nutrientes (Perez, 1999).

### ***Determinación de nitrato***

La cuantificación de nitrato ocurre mediante la oxidación hasta nitrito cuando se hace pasar la muestra a través de una columna que contiene limaduras de cadmio recubiertas con cobre metálico en una solución buffer de cloruro de amonio. Luego el nitrito resultante se hace

reaccionar con sulfanilamida y *N*-(1-naftil)-etilendiamina que dará una solución color rosa y se mide la absorbancia a 520 nm (Figura 13, Strickland & Parson, 1972).

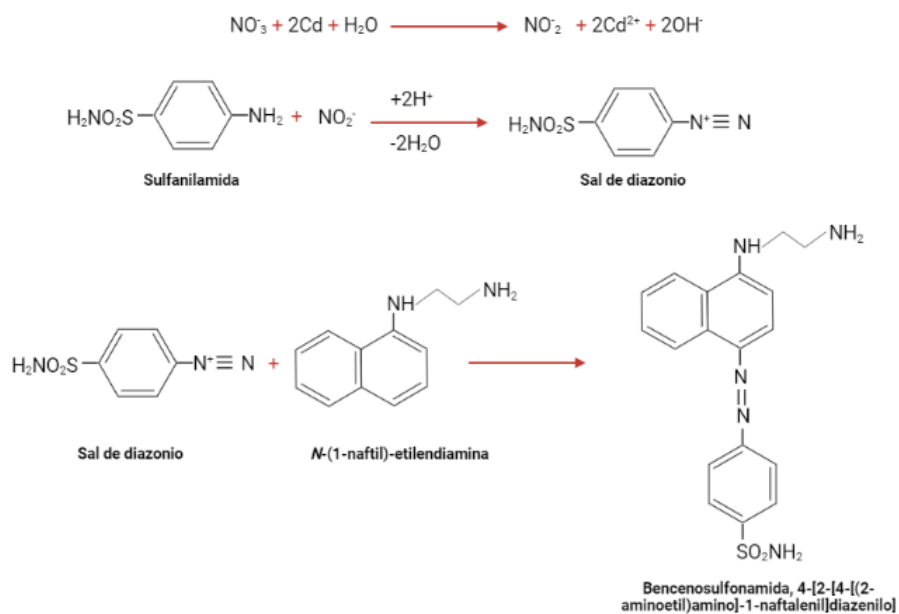


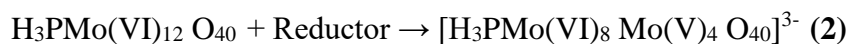
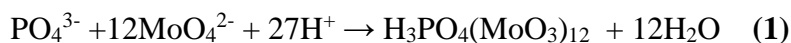
Figura 13. Reacción para la determinación de nitrato. (Creada con BioRender.com).

### *Determinación de nitrito*

Para la determinación de nitrito se usan los mismos reactivos utilizados para la determinación de nitrato y a la misma absorbancia pero se omite el paso de pasar por la columna de cadmio (Strickland & Parson, 1972).

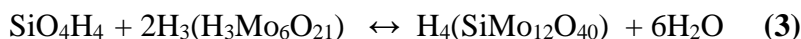
### *Determinación de ortofosfato*

El análisis de ortofosfato consiste en hacer reaccionar ácido molíbdico, antimonio trivalente y ácido ascórbico, como reductor. Al reaccionar con el ortofosfato presente en la muestra se forma un complejo de fosfomolibdato de coloración azul, el cual es analizado por colorimetría a 880 nm. Adicionalmente, se agrega ácido sulfúrico para favorecer la reacción y disminuir interferencias por presencia de silicatos (Ecuación 1 y 2, Strickland & Parson, 1972; Nagul et al., 2015).



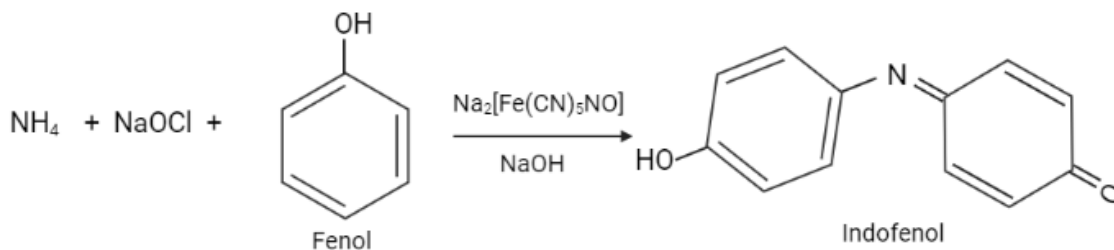
### *Determinación de silicatos*

Su determinación se hace a través de la formación del complejo  $\beta$ -1:12 ácido silicomolibdico, el cual tras su reducción se observa un color azul, conocido como azul de molibdeno que es detectado a 660 nm por colorimetría. El complejo se forma acorde a la reacción entre molibdato de sodio dihidratado con la muestra y su posterior reducción se alcanza tras la adición de ácido ascórbico y por último se agrega ácido oxálico para evitar interferencias con los fosfatos (Ecuación 3, Strickland & Parson, 1972).



### *Determinación de amonio*

Su determinación por colorimetría se realiza a 660 nm debido al azul de indofenol, el cual es formado por la reacción entre el amonio presente en la muestra y el hipoclorito en presencia de fenol y nitroprusiato. Además, se utiliza una solución buffer compuesta por hidróxido de sodio, citrato trisódico y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). El EDTA favorece la formación del complejo y la precipitación de Mg o Ca que pueden estar disueltos en la muestra (Figura 14, Strickland & Parson, 1972; Patton & Crouch, 1977).



**Figura 14** Reacción para determinación de amonio (Creada con BioRender.com).

### *Unidad de tratamiento de datos*

El Auto-analizador Skalar San ++ es controlado por el software FlowAccess de Skalar. Este software es multitarea dado que es el encargado de controlar el equipo y se encarga de la adquisición de datos, generar gráficas y cálculos en tiempo real (SKALAR, 2007).

#### **2.4. Identificación y cuantificación de abundancia de fitoplancton: Técnica de Utermöhl.**

Para realizar el análisis de fitoplancton el agua colectada en cada estación con las botellas Niskin fue filtrada con una malla de 160  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro para remover microorganismos con tamaños más grande que el mencionado donde se encuentran algunas especies de microplancton y del mesoplancton. A continuación, se trasvasaron 250 mL de la muestra filtrada a botellas oscuras (Nalgene) y se le agregó 1 mL de una solución de lugol y acetato de sodio para fijar las muestras. Las muestras fueron almacenadas en la oscuridad y a temperatura ambiente hasta su análisis.

La identificación y cuantificación se llevó a cabo en el Laboratorio de biología algal/FICOTOX en el Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada (CICESE), Baja California. Se siguió la metodología de Utermöhl descrita por Sournia (1978). Las muestras se sedimentaron en cámaras de Utermöhl con capacidad de 10 mL por 24 h. Posteriormente, las muestras fueron analizadas a través de un microscopio invertido (Leica DMI3000B LED) con un sistema fotográfico integrado con objetivos de 10X, 20X, 40X y 63X. La identificación y cuantificación se realizó analizando el fondo de la cámara hasta un total de 400 células, pero en los casos que la abundancia era muy baja se contó el número total de microorganismos presentes. El fitoplancton fue identificado a nivel de especies o género acorde a Cupp (1943) y Omura et al. (2012). La abundancia absoluta del fitoplancton es expresada en número de células por litro y la abundancia relativa en porcentaje.

#### **2.5. Recolección de microorganismos: Hongos, bacterias y fitoplancton.**

##### ***Hongos y bacterias***

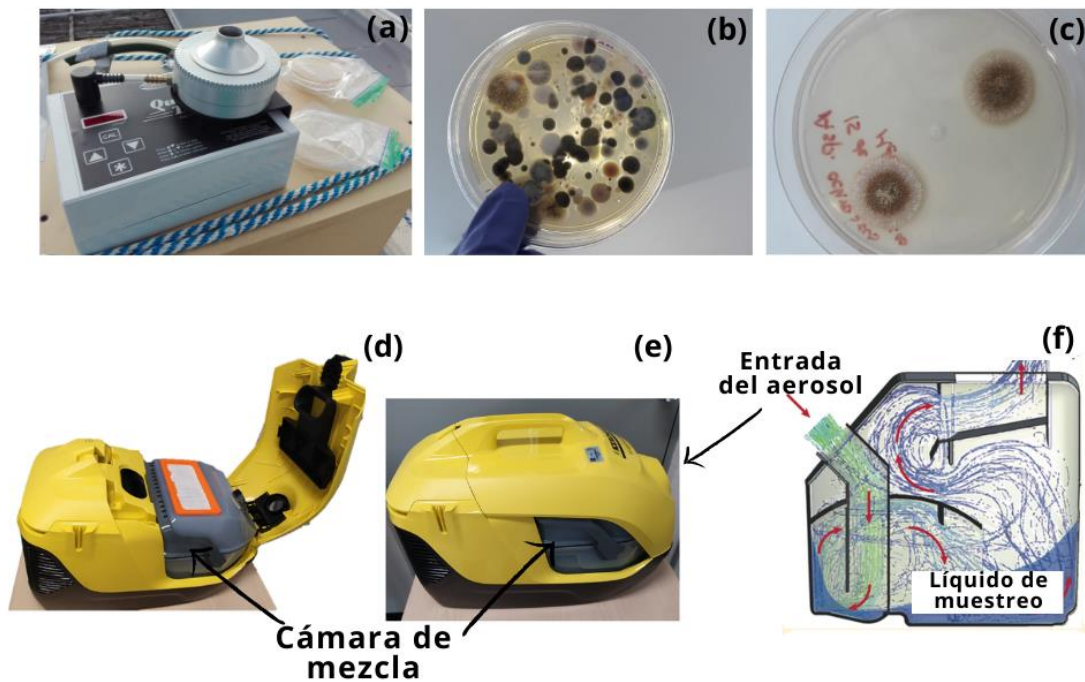
Microorganismos como hongos y bacterias fueron colectados en cajas Petri (100 mm x 10 mm) con diferentes medios de cultivo. Para las bacterias se usó agar de soya y tripticaseína (TSA, por sus siglas en inglés) con 100 g L<sup>-1</sup> de cicloheximida, que previene el crecimiento de hongos. El agar de extracto de malta (MEA, por sus siglas en inglés) se usó para colectar los hongos. Por último, el agar con extracto de malta, levadura y glucosa (GYM, por sus siglas en inglés) con y sin agua marina fue utilizado para colectar actinobacterias marinas y

terrestres. Al medio de cultivo GYM sin agua marina se le agregó  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$  de nistatina (antimicótico, Bristol Myers Squibb de México, S. de R. L. de C.V).

En Sisal, Mérida y Ciudad de México, los microorganismos fueron succionados de la atmósfera e impactados en el medio de cultivo a través del bioimpactador Quick Take 30 de una etapa (SKC Inc. USA, Figura 15a). Las muestras fueron tomadas por 5 min en Sisal y Mérida y por 15 min en Ciudad de México con un flujo de  $28.3 \text{ L min}^{-1}$  para todos los lugares de muestreo.

Los microorganismos fueron colectados a las 8:00 h y 12:00 h hora local, a 2 m de la superficie. Como se describe en Raga et al. (2021), los muestreos fueron conducidos en enero del 2017 y julio del 2018 en el Instituto de Ingeniería de la UNAM en Sisal y en la FQ-UADY en Mérida, respectivamente.

El muestreo en Altzomoni fue llevado a cabo durante la temporada de lluvias en dos campañas de campo realizadas del 12 al 14 de septiembre de 2019 y del 25 al 27 de septiembre de 2019. Los microorganismos fueron colectados con un *impinger* (Šantl-Temkiv et al., 2017), una aspiradora de alto flujo (Karcher modelo DS5800) que succiona aire de la atmósfera (Figuras 15e y f). Las partículas quedan atrapadas en el agua depositada en la aspiradora, la cual fue previamente esterilizada (autoclave a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 15 min). El agua se encuentra en constante agitación en una cámara de mezclado, debido a las direcciones flujo que sigue el aire (Figura 15g). El *impinger* colecta partículas de  $0.5 - 3.0 \mu\text{m}$  de diámetro (Šantl-Temkiv et al., 2017) . El muestreo se llevó a cabo en la azotea del Observatorio Atmosférico Altzomoni, donde se colocó aproximadamente 2 L de agua en la aspiradora por 5 h a un flujo de  $61 \text{ L min}^{-1}$ . El nivel de agua estuvo en constante revisión dado que el volumen puede reducirse debido a la agitación y evaporación. Posteriormente, el agua se homogeneizó, se trasvasó en tubos Falcon de 50 mL y se almacenó a  $4^\circ\text{C}$ . Una vez en el laboratorio cada muestra se agitó manualmente y se colocaron alícuotas en medios de cultivos TSA y MEA para el crecimiento de hongos y bacterias, respectivamente (Silva, 2020).



**Figura 15. (a) Bioimpactor (b) Foto después de la incubación del medio de cultivo de hongos (c) Ejemplo de un hongo aislado (d) Vista interior del *impinger* (e) Vista exterior del *impinger* y (f) Diagrama de dirección de flujo de aire. Adaptada de Šantl-Temkiv et al. (2017).**

La temperatura de incubación fue de 37°C, 25°C y 30°C para el TSA, MEA y GYM, respectivamente. El período de incubación fue de 48 h para bacterias y 72 h para hongos y actinobacterias. La Figura 15b muestra un medio de cultivo de hongos en su etapa de incubación. Concluido el proceso de incubación las cajas Petri fueron selladas con Parafilm y almacenadas a 4°C. Las concentraciones de microorganismos son reportadas en unidades formadoras de colonias por m<sup>-3</sup> (CFU m<sup>-3</sup>, por sus siglas en inglés). Una vez en el laboratorio de aerobiología, los microorganismos fueron aislados y resembrados en nuevos medios de cultivo hasta su posterior análisis. En la Figura 15c se muestra la fotografía de un hongo aislado (Rodríguez et al., 2020).

### ***Fitoplancton***

Las especies de fitoplancton (tabla 8) fueron adquiridas del Cepario del Acuario del Puerto de Veracruz en Veracruz y del Laboratorio de biología algal/FICOTOX, CICESE en Ensenada, las cuales fueron colectadas en previas campañas de campo.



## **2.6. Construcción y experimentación con el UNAM-MARine Aerosol Tank (UNAM-MARAT)**

### ***Descripción del UNAM-MARAT***

Con el propósito de estudiar el spray marino en el laboratorio en condiciones controladas se construyó un tanque en acrílico de 42 cm de largo, 32 cm de ancho y 60 cm de alto con una capacidad para 80.6 L inspirado en el tanque MART (Stokes et al., 2013). Para evitar el contacto con la atmósfera exterior el tanque es sellado con una tapa del mismo material la cual se ubica en la parte superior. El aislamiento se consigue al usar un empaque de neopreno y tornillos. Las partículas de aerosol generadas en el tanque son succionadas por la parte superior del tanque a través de un orificio de un cuarto de pulgada. En la parte trasera del tanque se ubicó una cascada comercial de 30.5 cm de largo (DYNASTY SpaParts.com). En la parte lateral, el tanque posee un orificio para la entrada de aire. El aire antes de entrar al tanque se hace pasar a través de un filtro de partículas de alta eficiencia (HEPA, por sus siglas en inglés- TSI, # 16020551) para material particulado  $\geq 0.3 \mu\text{m}$  y un filtro de carbono negro (PALL, PN 12011) para retener compuestos volátiles. Por último, en la parte inferior del tanque se ubica un orificio para la conexión con el sistema de circulación del agua.

El sistema de circulación está constituido con mangueras de 1" de diámetro interno, tubos y uniones de PVC. Además, cuenta con una válvula para desagüe en la parte inferior y una válvula de paso. El agua es impulsada con una bomba de tipo centrífuga (Little Giant PondWorks, modelo 2-MDQ-SC), la caída de agua intermitente automática es generada y controlada con una válvula solenoide de PVC resistente a la corrosión de 1/2" (WIC VALVE, modelo 2PCZ-1/2-D-L) y un relevador eléctrico con retraso (Macromatic Relay, Model TR 65122) previamente programado. El flujo del agua es monitoreado con un medidor de flujo (GPI TM SERIES, modelo TM050-N). En la Figura 16 se muestra el arreglo experimental del UNAM-MARAT.

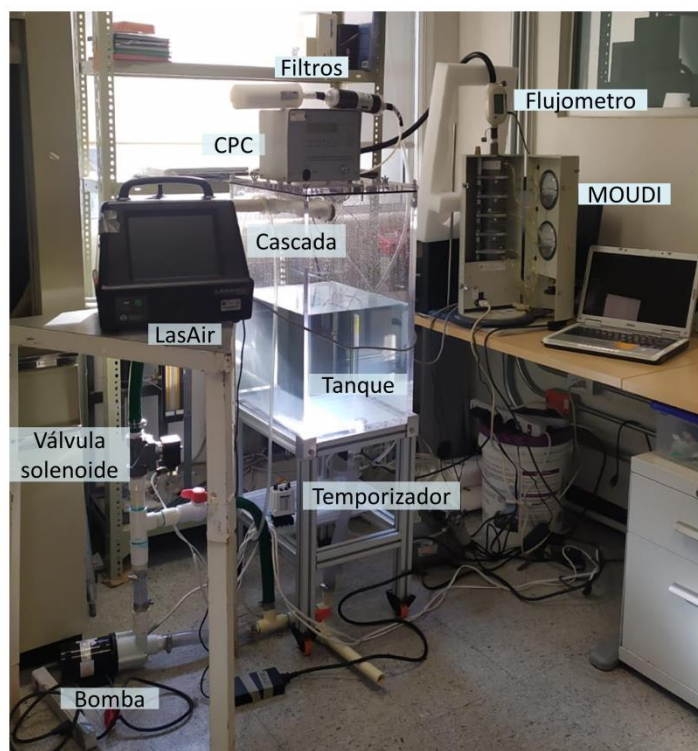


Figura 16. Arreglo experimental del UNAM-MARAT (elaboración propia).

### *Operación del UNAM-MARAT*

Antes de cada experimento se realizan dos limpiezas del sistema, el primero con agua destilada y el segundo con isopropanol y agua destilada. El agua y la solución con isopropanol al 5% se hace recircular por 30 min. Este procedimiento se realiza con el fin de eliminar residuos y microorganismos que contribuyan a la concentración y habilidades de nucleación de hielo del spray marino. Una vez que el sistema está limpio se hace recircular 10 L de la muestra a tratar por 30 min con el fin de purgar el tanque.

Posteriormente, se llena el tanque con 40 L de la muestra a tratar, se cierra y se deja reposar hasta el día siguiente. Para monitorear la producción del spray marino se conecta un contador de partículas por condensación (CPC, por sus siglas en inglés - se discutirá en la sección 2.6.2) en la parte superior del tanque y se toman datos que son almacenados en una computadora por 20 min para asegurar la línea base. Una vez transcurrido este tiempo se enciende la cascada por 20 minutos para generar las partículas de aerosol y posteriormente se toman las muestras por 10 min. La cascada es intermitente para reproducir de una mejor manera las rupturas de las olas y para tener partículas de aerosol con un rango amplio de

tamaño (i.e., desde 0.01 hasta 10.0  $\mu\text{m}$ ). Se realizan cuatro ciclos de colección de muestra en los mismos filtros. Las muestras fueron colectadas con un impactador en cascada utilizando diferentes filtros para el análisis de INPs y análisis químicos.

Las condiciones de trabajo e instrumentos serán discutidas en las secciones 2.6.2 y 2.6.3.

### **2.6.1. Colección de muestras de agua oceánica para el UNAM-MARAT**

Las muestras de agua marina para generar el aerosol en el UNAM-MARAT se colectaron en recipientes de polietileno de 20 L previamente lavados con agua destilada y purgados con agua de mar. En total se tomaron aproximadamente 60 L de agua de mar para cada experimento en la Bahía de Acapulco (Guerrero), el Puerto de Veracruz (Veracruz) y la Bahía de Santiago-Manzanillo (Colima) (Figura 10 y Tabla 2). Las muestras se transportaron a la Ciudad de México por vía terrestre a temperatura ambiente. En el caso de Manzanillo, el UNAM-MARAT fue transportado al Laboratorio de Calidad de Agua del Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas, Universidad de Colima, donde se llevaron a cabo algunos experimentos. Adicionalmente, se tomaron 60 L de agua de mar el día 09/04/2022 para transportarla a la Ciudad de México y evaluar los cambios que pueden sufrir durante el transporte.

**Tabla 2. Coordenadas de los sitios de muestreo para las muestras de agua marina para los experimentos con el UNAM-MARAT.**

<b>Lugar</b>	<b>Fecha</b>	<b>Latitud</b>	<b>Longitud</b>
<b>Bahía de Acapulco</b>	22/10/21	16°50'37.2"N	99°52'31.1"O
<b>Puerto de Veracruz</b>	23/11/21	19°11'13.9"N	96°7'10.8"O
<b>Manzanillo</b>	06/04/22	19°5'44"N	104°22'3"O
	09/04/22	19°5'40"N	104°21'43"O

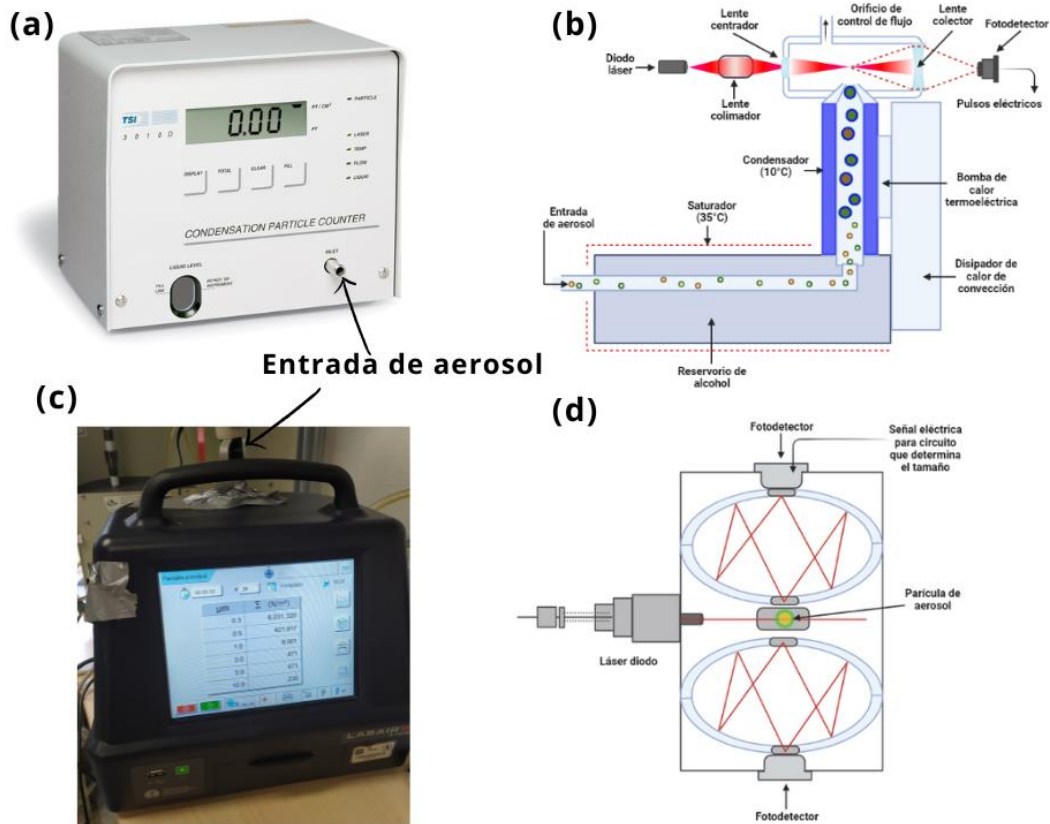
### **2.6.2. Medición de partículas de aerosol: CPC, LasAir y SMPS**

Para medir la concentración de las partículas de aerosol que se generan con el UNAM-MARAT se utilizaron diferentes equipos los cuales se describen a continuación.

#### ***Contador de partículas por condensación (CPC, por sus siglas en inglés)***

La concentración de partículas mayores a  $0.03 \mu\text{m}$  fue monitoreada con el CPC (TSI, modelo 3010; Figura 17a) a un flujo de  $1.0 \text{ L min}^{-1}$ . Los datos son tomados cada segundo, almacenados con el software LabVIEW 6.1 (National Instruments) y la concentración se reporta en partículas por  $\text{cm}^{-3}$ .

Un flujo de aire con partículas entra a la cámara de saturación en la cual se evapora el butanol por calentamiento ( $35^\circ\text{C}$ ). El alcohol y el flujo de aire se mezclan y son dirigidos hacia el condensador, un bloque de aluminio que se enfría termoeléctricamente a alrededor de  $10^\circ\text{C}$ . Debido a que existe una supersaturación de moléculas del alcohol, las partículas crecen por condensación y las de mayor tamaño son dirigidas a la cámara de detección. Finalmente, un haz de rayo láser incide sobre las partículas, la luz es dispersada y posteriormente es dirigida por los colimadores hasta el fotodetector. El fotodetector transforma la radiación óptica en pulsos eléctricos para obtener la concentración de partículas (TSI, 2002; Figura 17b).



**Figura 17. (a) CPC modelo 3010 (b) Esquema de funcionamiento del CPC (c) LasAir III 310B (d) Esquema del funcionamiento del LasAir (imagen adaptada con biorender - TSI, 2002; Particle Measuring System Inc., 2000)**

### *LasAir III*

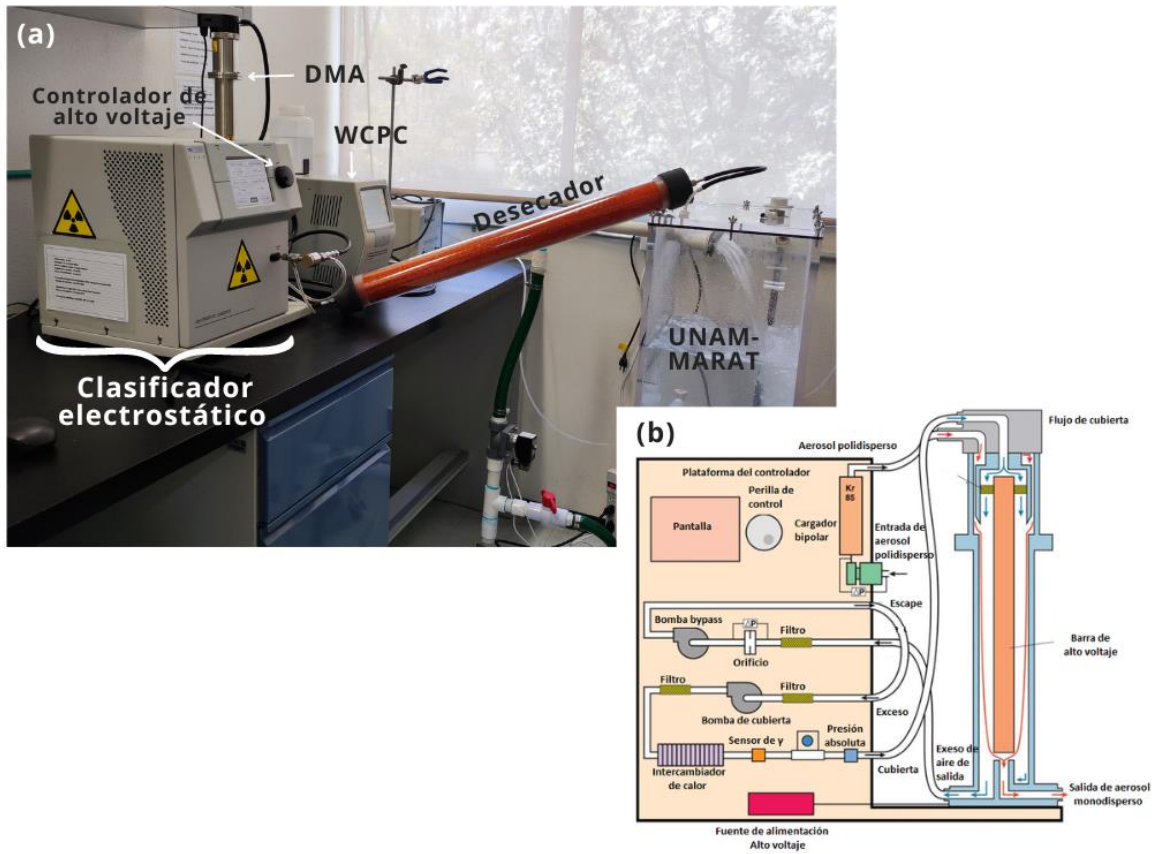
El LasAir III (Particle Measuring Systems, modelo 310B) es un contador óptico que mide partículas con tamaños de diámetro mayores a  $0.3 \mu\text{m}$  con un flujo de  $28.3 \text{ L min}^{-1}$ . Las partículas son detectadas y clasificadas en función de su tamaño (cuenta con 6 canales para su clasificación los cuales son 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, y  $10 \mu\text{m}$ ). La concentración es reportada en número de partículas por  $\text{m}^{-3}$  cada 11 segundos (Figura 17c).

Dentro del LasAir III una bomba succiona las partículas de aerosol a la cámara de análisis. En la Figura 17d se puede observar que en la cámara de análisis un haz de luz proveniente de un diodo laser irradia las partículas, las cuales dispersan esta luz en diferentes direcciones. Debido a la presencia de espejos, la luz es redirigida al fotodetector que las convierte en pulsos eléctricos, donde la altura de la señal corresponde a un determinado

tamaño de partículas y el número de pulsos eléctricos es equivalente a su concentración (Particle Measuring System Inc., 2000).

***Espectrómetro SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)***

El Espectrómetro SMPS (TSI) es un instrumento que se utiliza para analizar las distribuciones de partículas de aerosol en función de su tamaño (el rango de diámetro de movilidad de la partícula es 10 a 400 nm) con un flujo de 0.6 L min<sup>-1</sup>. El Espectrómetro SMPS consta de un clasificador electrostático modelo 3080 con un analizador de movilidad diferencial (DMA, por sus siglas en inglés) modelo 3081. Además, posee un contador de partículas por condensación WCPC (modelo 3787) donde la diferencia con el CPC descrito anteriormente es que el WCPC usa agua en lugar de butanol (Figura 18a).



**Figura 18. (a) Imagen del UNAM-MARAT con el SMPS. (b) Esquema del funcionamiento del SMPS.**

(Adaptada de Particle Measuring System Inc., 2000).

### *Descripción de funcionamiento del SMPS*

Un flujo de aerosol polidisperso pasa a través de un impactador inercial, el cual tiene como función impedir la entrada de partículas con un tamaño mayor al seleccionado y medir el flujo de aerosol polidisperso. Posteriormente, el flujo de aerosol es expuesto a una gran cantidad de iones bipolares radioactivos producidos por la fuente radioactiva  $^{85}\text{Kr}$  cuya función es cargar eléctricamente a las partículas de aerosol por el proceso de difusión (Figura 18b).

De acuerdo a Vivas (2007), el proceso de difusión consiste en que las partículas que inicialmente son neutras pueden cargarse a través de colisiones entre los iones y las partículas cargadas perderán su carga lentamente debido a la atracción de iones con carga opuesta. Como resultado de estos dos procesos, de carga y neutralización, se genera un proceso de equilibrio en el cual coexisten partículas neutras, partículas cargadas positivamente y otras negativamente.

Las partículas son conducidas al DMA, un equipo que consiste de dos cilindros concéntricos de metal, donde el cilindro exterior está conectado a tierra y el cilindro interior posee tensión negativa controlada para así crear dos flujos laminares. Las partículas de aerosol cargadas pasan a través de los dos cilindros y solo las partículas con una movilidad eléctrica ( $Z_p$ ) específica, la cual se define en función de la carga y el tamaño de la partícula, pasan a través del DMA después de aplicar un voltaje específico.

De acuerdo a la Ecuación 4,  $Z_p$  es la capacidad que tienen las partículas cargadas para moverse en un campo eléctrico (Vivas, 2007).

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu D_p} \quad (4),$$

donde  $n$  es el número de cargas elementales,  $e$  la carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  Coulomb);  $C$  es el factor de corrección de Cunningham,  $\mu$  es la viscosidad del gas y  $D_p$  el diámetro de la partícula que se expone al campo eléctrico.

Por otra parte, la movilidad eléctrica depende de las características geométricas del DMA, por lo tanto, Knutson & Whitby (1975) propone la Ecuación 5 para calcular la movilidad eléctrica y la Ecuación 6 para determinar el ancho de la banda de movilidad ( $\Delta Z_p$ )

$$Z_p^* = \frac{q_{sh}}{2\pi VL} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (5)$$

$$\Delta Z_p = \frac{q_a}{q_{sh}} Z_p^* \quad (6)$$

donde  $q_{sh}$  es el flujo de cubierta libre de partículas,  $V$  el voltaje promedio aplicado en el cilindro interno,  $L$  la longitud de la región de clasificación dentro del DMA,  $r_1$  y  $r_2$ , son los radios anulares interior y exterior, respectivamente y  $q_a$  es el flujo del aerosol a través del clasificador.

Debido a que la movilidad eléctrica de las partículas es inversamente proporcional a su tamaño, las partículas más pequeñas tendrán una mayor movilidad eléctrica y serán conducidas más rápidamente al WCPC que las partículas de mayor tamaño. Por último, los datos son analizados con el software Aerosol Instrument Manager®.

### 2.6.3. Recolección de las muestras: MOUDI.

Para coleccionar el aerosol generado en el UNAM-MARAT se utilizó un impactador en cascada de depósito uniforme de micro-orificios (MOUDI, por sus siglas en inglés). El MOUDI (MSP, Modelo 100R) colecta las partículas por impactación inercial en función del diámetro aerodinámico de las partículas y la homogeneidad de las partículas impactadas se consigue debido a su rotación de etapas de impactación alternantes. El MOUDI está conformado por ocho etapas y cada una de ellas posee orificios con determinados rangos de tamaños (Tabla 3) que direccionan y clasifican las partículas de aerosol. Cuando las partículas entran al MOUDI por la parte superior, siguen las líneas de flujo y de acuerdo al tamaño del corte nominal de cada etapa (Tabla 3) van impactando en los sustratos de vidrio. Las partículas de mayor tamaño se impactan en la parte superior y las de menor tamaño en las etapas inferiores (Marple et al., 1991).

En la Figura 19a se muestra una fotografía del MOUDI. En la parte inferior del MOUDI se observa una manguera la cual está conectada a una bomba que succiona el aerosol con un flujo de  $28.3 \text{ L min}^{-1}$ . La rotación se produce debido a que los engranajes de las etapas coinciden con los engranajes del eje giratorio. El flujo de aire cargado con aerosol es controlado debido a las válvulas que contiene el rotador, donde el flujo de las cuatro

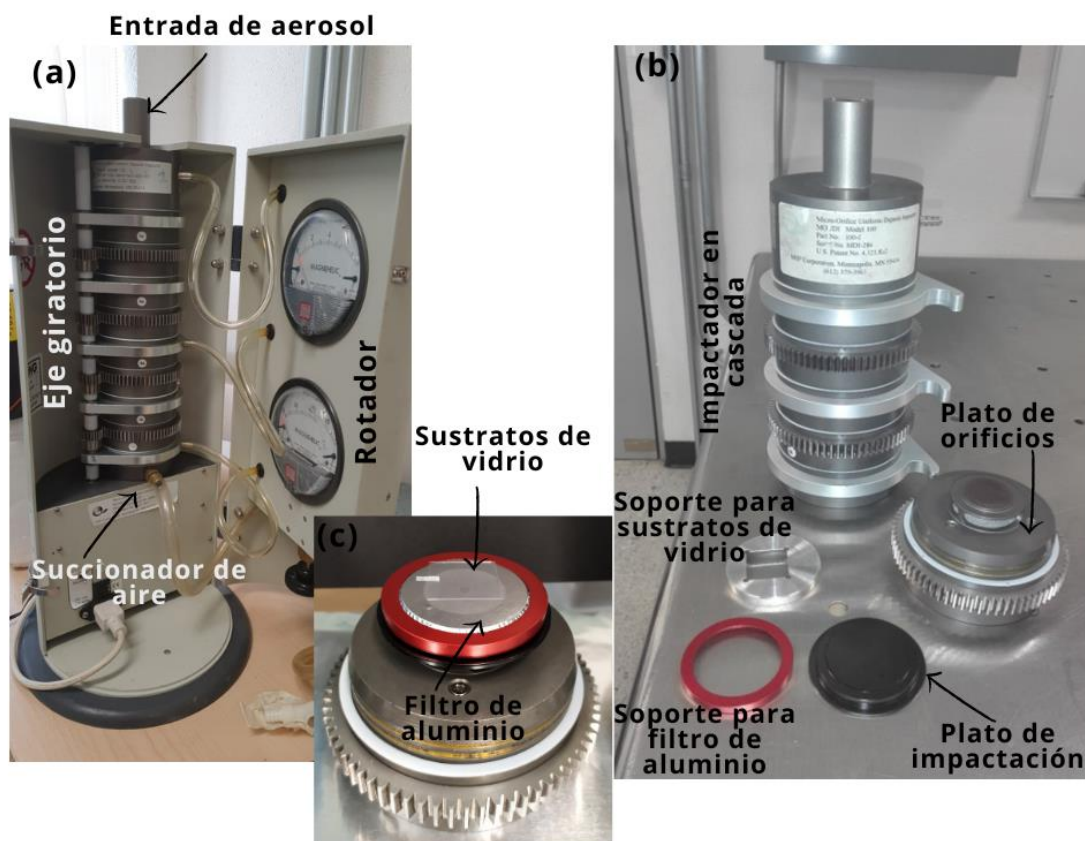


primeras etapas es regulado por el manómetro superior y el manómetro inferior regula las etapas inferiores (Marple et al., 1991).

**Tabla 3. Tamaños nominales y números de orificios para cada etapa del MOUDI (adaptada de Marple et al., 1991).**

Etapa	Tamaño nominal ( $\mu\text{m}$ )	Número de orificios
1	>10	3
2	5.60 - 10	10
3	3.20 – 5.60	10
4	1.80 – 3.20	20
5	1.00 – 1.80	40
6	0.56 – 1.00	80
7	0.32 – 0.56	900
8	0.18 – 0.32	900

Para el análisis de los INPs, las partículas de aerosol son impactadas en sustratos de vidrio (Siliconized Glass Square Cover Slides, Hampton Research, HR3-215, 22 mm) colocados sobre los platos de impactación. Para evitar el movimiento de los sustratos y mantener la reproducibilidad de la impactación de las partículas, éstos son sostenidos con soportes de acero inoxidable (Figura 19b).



**Figura 19. (a) MOUDI modelo 100R (b) partes del impactador y (c) partículas de aerosol marino depositadas en el sustrato de vidrio y el filtro de aluminio.**

Para el análisis de cromatografía de intercambio iónico, las partículas de aerosol son impactadas en filtros de aluminio de 47 mm (TSI, modelo 0100-47-AF) y estos se sujetan con un soporte, pero con diseño circular (Figura 19b). Los filtros de aluminio se calentaron previamente en una mufla a 500°C por 6 h para evitar posibles interferencias con impurezas, además los filtros se pesan antes y después del muestreo. Una vez colectadas las partículas para el análisis de INPs y cromatografía de intercambio iónico (Figura 19c), los filtros y sustratos se almacenan en cajas Petri, se etiquetan, se sellan con parafilm y se guardan en un refrigerador a 4°C hasta su análisis.

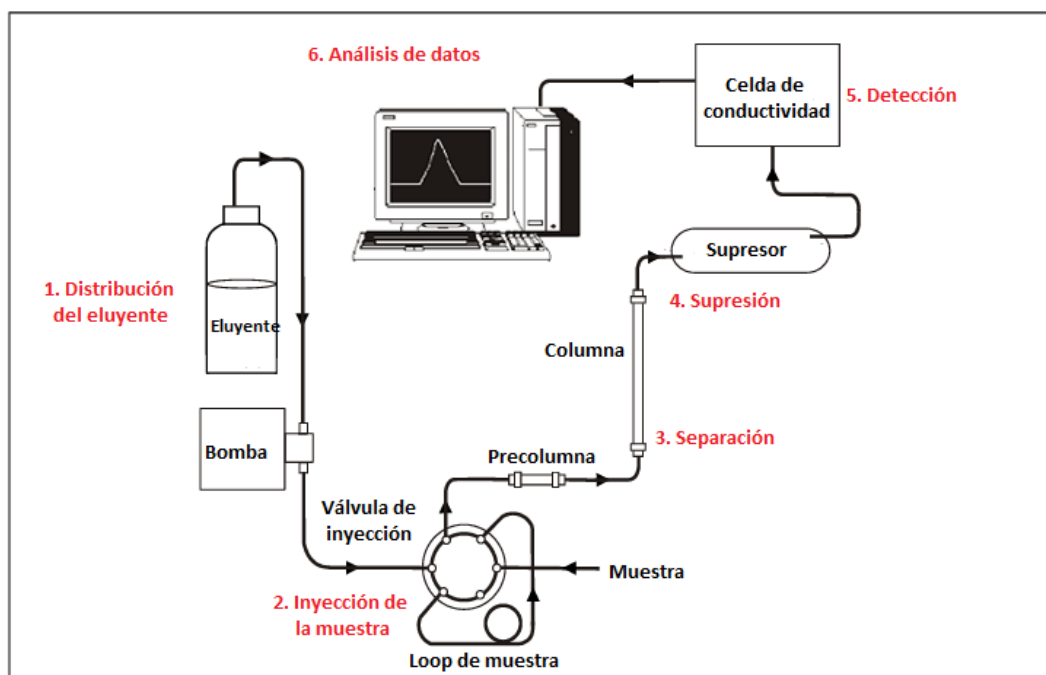
#### **2.6.4. Determinación de iones en aguas oceánicas: Cromatografía iónica**

La cromatografía iónica (IC, por sus siglas en inglés) es una técnica cromatográfica utilizada para separación y determinación de pequeñas moléculas con carga (cationes y

aniones) que se basan en el uso de las resinas de intercambio iónico. El principio físico de la IC se basa en las interacciones iónicas (o electrostáticas) de los analitos iónicos y los iones presentes en la fase estacionaria y móvil. Mientras que para la separación de cationes se utiliza una resina iónica con grupos funcionales cargados negativamente o grupos ácidos como ácidos sulfónicos, para la separación de aniones la resina posee grupos cargados positivamente o grupos básicos como las aminas cuaternarias (Skoog et al., 2005). Los detectores de conductividad eléctrica son usados como sistema de detección en la IC. Las ventajas de estos detectores es que son sensibles, universales para cualquier especie cargada, económicos, de larga duración y responden a los cambios de concentración de los iones. Sin embargo, una de las limitaciones después del proceso de elución, es que la señal de la conductividad de los componentes de la fase móvil tiende a enmascarar la señal de los iones y, por lo tanto, se reduce su sensibilidad (Skoog et al., 2005).

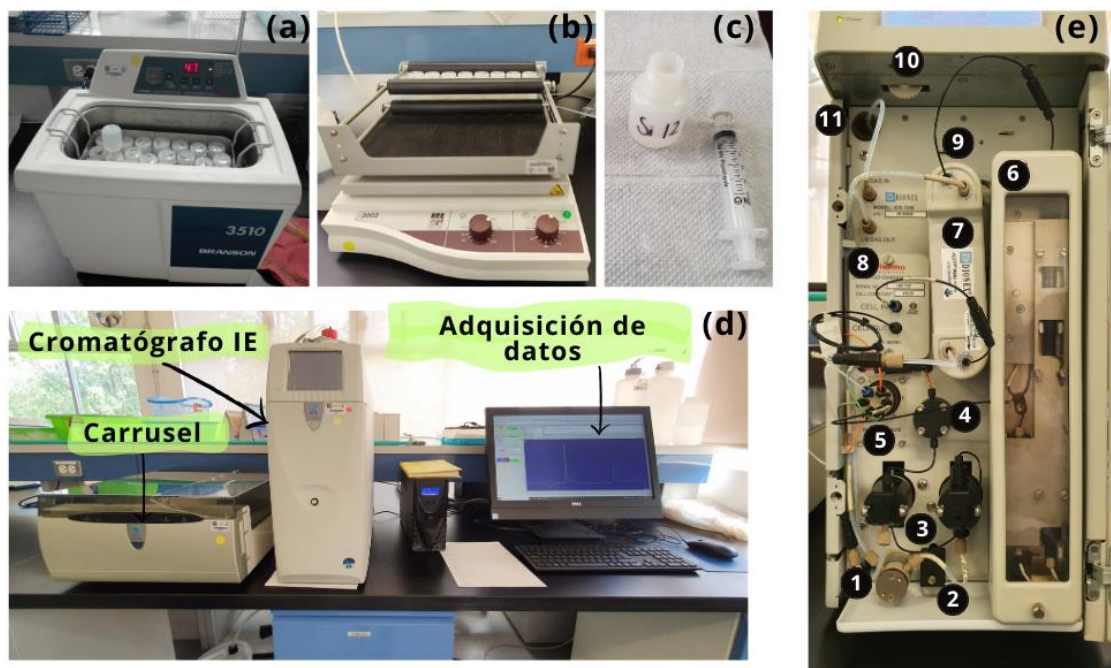
Para solucionar el problema anterior, se optó por el uso de supresores. El supresor consiste de una columna rellena con una segunda resina de intercambio iónico, la cual convierte los iones del disolvente en especies moleculares poco ionizables, sin alterar los iones del analito. El supresor se localiza después de la columna de separación (Skoog et al., 2005).

En la Figura 20 se muestran los principales componentes de un cromatógrafo de intercambio iónico. El equipo consta de un sistema de suministro de eluyente, una válvula de inyección de la muestra, una columna de alta presión (en donde se encuentra la fase estacionaria), un supresor, un detector y un ordenador, el cual controla el equipo y permite visualizar los datos (ThermoScientific, 2005).



**Figura 20. Componentes de un cromatógrafo de intercambio iónico. Adaptada de ThermoScientific (2005).**

El análisis de intercambio iónico se llevó a cabo en el laboratorio de Aerosoles Atmosféricos del Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, UNAM. Lo primero que se realizó fue la extracción de las muestras (Figura 21 a, b y c). Para esto se cortaron los filtros de aluminio en cuatro partes, se agregó 10 mL de agua desionizada en frascos nalgene de poliuretano y se sometió a un baño ultrasónico (Branson, modelo 3510) durante 1 h a 47°C, permitiendo la desorción y fragmentación de las partículas. Posteriormente, los frascos se colocaron en un agitador mecánico (agitador orbital GFL, modelo 3005) por 6 h a 350 rpm. Las muestras fueron filtradas con la ayuda de acrodiscos para cromatografía iónica de 25 mm de diámetro con tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$  (Pall Corporation), esto con el fin de evitar obstrucciones en el sistema del cromatógrafo. Por último, el filtrado se almacena a -4°C (Chow & Watson 1999).



- 1** Válvula eluyente **2** Sensor de fugas **3** Cabezales de bomba **4** Transductor de presión  
**5** Válvula de inyección **6** Calentador de pre-columna y columna **7** Supresor **8** Celda de detección, DS6 **9** Soporte de montaje para un segundo supresor **10** Perilla de ajuste de la pantalla **11** Seguimiento de tuberías

**Figura 21. Cromatografía de intercambio iónico: (a) proceso de sonicación, (b) agitación, (c) filtrado con acrodiscos, (d) imagen del cromatógrafo de intercambio iónico modelo ICS-1500 y (e) parte interna del cromatógrafo (Cortesía de Isabel Márquez y Montserrat Silva).**

Las condiciones cromatográficas para la separación de iones presentes en el aerosol muestreado desde el UNAM-MARAT se reportan en la Tabla 4.

La identificación y cuantificación de aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) y cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ) se llevó a cabo en un cromatógrafo modelo ICS-1500, en el cual la composición y las concentraciones del eluyente permanecen constantes durante todo el tiempo de corrida (método isocrático). Una bomba mantiene el flujo de la fase móvil constante a través de toda la columna. La muestra es colocada en la válvula de 6 pasos, la cual es un arreglo de acero inoxidable con 6 orientaciones y permite la conexión del sistema de flujo. La válvula tiene un loop o rizo que determina el volumen de inyección total de manera automática (Figura 20).

Tabla 4. Condiciones cromatográficas para analizar aniones y cationes.

	<b>Aniones</b>	<b>Cationes</b>
<b>Columna</b>	Dionex IonPac AS23 (4 x 250 mm)	Dionex IonPac CS12A (4 x 250 mm)
<b>Pre-columna</b>	Dionex IonPac AG23 (4 x 50 mm)	Dionex IonPac CG12A (4 x 50 mm)
<b>Supresor</b>	Anion self-regenerating neutralizer 300 (ASRS 300, 4 mm)	Cation self-regenerating neutralizer 300 (CSRS 300, 4 mm)
<b>Fase móvil</b>	Solución de carbonato/bicarbonato de sodio (0.8 mM)	Solución de ácido metanosulfónico (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) (20 mM)
<b>Método</b>	Isocrático	Isocrático
<b>Flujo</b>	1 mL min <sup>-1</sup>	1 mL min <sup>-1</sup>
<b>Temperatura</b>	30 °C	30 °C
<b>Detección</b>	Celda de conductividad eléctrica a 40 mA	Celda de conductividad eléctrica a 50 mA
<b>Volumen de inyección</b>	500 µL	500 µL
<b>Estándar</b>	Dionex Seven Anion Standard II ([NaF] 20 mg/L, [NaCl] 100 mg/L, [NaNO <sub>2</sub> ] 100 mg/L, [NaBr] 100 mg/L, [NaNO <sub>3</sub> ] 100 mg/L, [K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ] 200 mg/L, [Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] 100 mg/L)	Dionex Six Cation Standard II ([LiCl] 50 mg/L, [NaCl] 200 mg/L, [NH <sub>4</sub> Cl] 250 mg/L, [KCl] 500 mg/L, [MgCl <sub>2</sub> ] 250 mg/L, [CaCl <sub>2</sub> ] 500 mg/L)
<b>Presión</b>	1120 psi	1046 psi

Posteriormente, el eluyente con la muestra pasa a través de una pre-columna con el fin de evitar el paso de impurezas y alargar el tiempo de vida de la columna. Luego entra a la columna cromatográfica donde ocurre el proceso de separación. Debido a que algunos iones poseen más afinidad por la fase estacionaria son fuertemente retenidos y se mueven de manera lenta con la fase móvil y a su vez los que son débilmente unidos a la fase estacionaria, se mueven más rápido y gracias a esta diferencia de movilidad, los iones son separados. Después de que el eluyente y la muestra abandonan la columna, pasan a través de un supresor el cual tiene la función de mejorar selectivamente la detección de iones dado que se encarga de suprimir la conductividad del eluyente (ThermoScientific, 2005).

La identificación y cuantificación ocurre en el detector, el cual posee una celda de flujo de conductividad que tiene dos electrodos en acero inoxidable 316. Los electrodos miden la diferencia del potencial cuando los iones pasan a través de la celda y la conductividad eléctrica es calculada a partir de esta medida. La señal en un tiempo de retención determinado que corresponden a un analito específico y el área bajo la curva de los picos corresponde a una medida cuantitativa del respectivo ion (ThermoScientific, 2005). Estos datos son presentados en un cromatograma que es un gráfico que muestra las señales en función del tiempo de retención.

Los datos son recolectados y analizados con el software Chromeleon y las unidades son reportadas en microsiemens por minuto ( $\mu\text{S min}^{-1}$ ). Sin embargo, la concentración de cada ion en este estudio es reportada en  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Para calcular las concentraciones de cada ion presente en las muestras colectadas se utiliza la ecuación de la recta obtenida de la curva de calibración. El valor obtenido se multiplica por el volumen de agua destilada usada para la extracción (i.e., 10 mL) y posteriormente se divide entre el flujo del MOUDI y el tiempo que tardó en colectarse las muestras con el impactador.

La calibración del equipo se realizó con soluciones estándares certificadas (Dionex Seven Anion Standard II y Dionex Six Cation Standard II para aniones y cationes, respectivamente). Se utilizaron 9 soluciones estándares con concentraciones de 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 4 y  $8 \text{ mg L}^{-1}$  para ambos tipos de iones.

### 2.6.5. Análisis de las habilidades nucleadoras de hielo: UNAM-DFA y UNAM-DFT

Los instrumentos para evaluar las habilidades nucleadoras de hielo de las diferentes muestras por nucleación heterogénea, vía inmersión, fueron construidos en el grupo Interacción Micro y Mesoescala del Instituto de Ciencias de la Atmosfera y Cambio Climático – UNAM. Ambos equipos simulan la formación de partículas de hielo bajo condiciones similares a las encontradas en la atmósfera, pero en un ambiente controlado en el laboratorio. El propósito de estas técnicas es encontrar un patrón de comportamiento de congelación de las diferentes muestras en función de la temperatura. Por lo tanto, la primera aproximación es encontrar la fracción congelada ( $ff$ , por sus siglas en inglés) en intervalos de  $0.5^{\circ}\text{C}$  desde  $0^{\circ}\text{C}$  hasta  $-40^{\circ}\text{C}$ . La  $ff$  indica el número de gotas congeladas a una temperatura específica ( $N_f$ ) sobre el total de las gotas de cada experimento ( $N$ ) y se calculó con la Ecuación 7.

$$ff = \frac{N_f}{N} \quad (7)$$

La  $ff$  es útil para una identificación cualitativa de la eficiencia de nucleación de hielo de diferentes muestras. Entre más cerca de  $0^{\circ}\text{C}$  se encuentren las curvas, estas se consideran más eficientes. Para presentar la eficiencia de manera cuantitativa se usan variables como la **temperatura inicial de congelamiento** ( $T_0$ ), que corresponde a la temperatura a la cual se congela la primera gota en una muestra y la **temperatura media de congelamiento** ( $T_{50}$ ), que es la temperatura a la cual el 50% de las gotas han congelado (Kanji et al., 2017).

#### **UNAM-DFA**

El UNAM-DFA se usó para evaluar muestras que se encuentran en una matriz líquida, que en este estudio corresponden a las muestras de agua de mar y de los microorganismos. El UNAM-DFA consta de tres partes, (i) Sistema de iluminación y video (lámpara y videocámaras), (ii) Sistema mecánico (soporte de acero inoxidable y placas de ELISA), y (iii) Sistema de enfriamiento (baño termostático LAUDA Mod. ECO RE1050, Ladino et al., 2022).

La muestra se deja descongelar a temperatura ambiente y se agita manualmente. Posteriormente se colocan  $50 \mu\text{L}$  de la muestra a analizar en cada uno de los 96 pozos de la



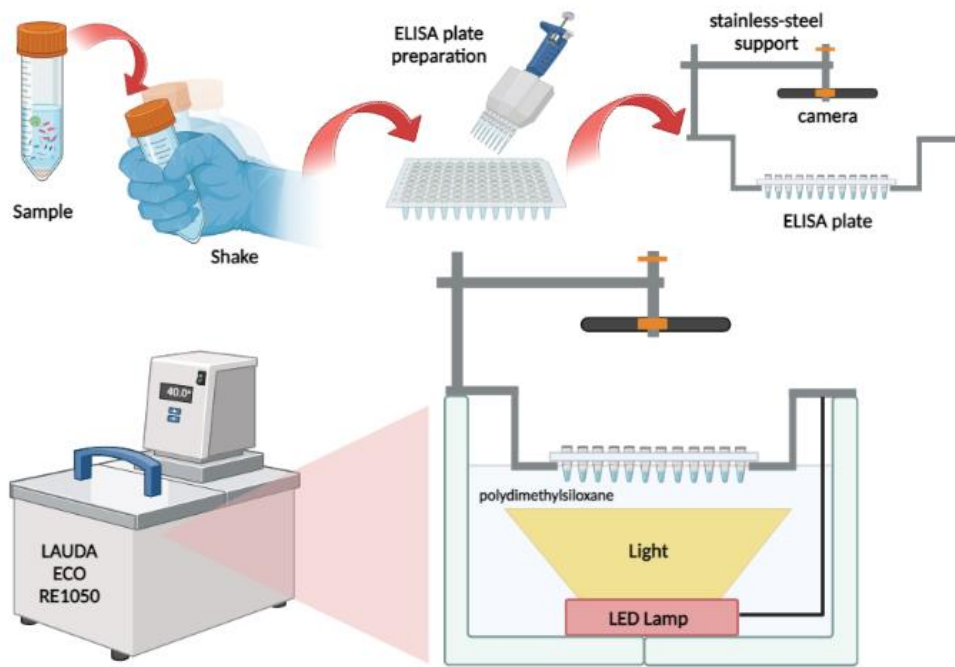
placa de ELISA (Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay) con una micropipeta de ocho canales (Eppendorf 300). En el DFA se asume que cada pozo corresponde a una gota de nube. Luego la placa se sella con una lámina transparente para evitar contaminación de la muestra con el aire ambiente y se procede a colocar la placa en un soporte de acero inoxidable (Figura 22).

A continuación, se introduce parcialmente la placa junto con el soporte metálico en un baño termostático de circulación (intervalo de temperatura de funcionamiento entre -50 y -200°C) de tal manera que el líquido refrigerante (polidimetilsiloxano, KRYO 51) cubra el volumen de muestra usado. El ajuste del nivel del líquido se realiza por medio de los tornillos que posee el soporte metálico. Debido a la bomba de circulación interna del termostato, la temperatura se mantiene homogénea en toda la tina del baño (Figura 22).

Por último, se programa una rampa de temperatura desde 0 a -40°C en 20 minutos y se graba el procedimiento con una cámara localizada en la parte superior del soporte metálico para su posterior análisis. Con la ayuda de los videos y las temperaturas reportadas por el equipo se determina la temperatura exacta a la cual se congela cada pozo o gota de nube. Este cambio de líquido a sólido puede ser evidenciado gracias a la ayuda de una lampara LED que está sumergida en el fondo de la tina del baño termostático. Cuando las gotas están líquidas son brillantes y una vez se congelan se observan opacas. La concentración de INPs ( $C_{INP}(T)$ ) con el UNAM-DFA es calculada por medio de la Ecuación 8

$$C_{INP}(T) = \frac{-\ln(F_{uf})}{V_{drop}} \quad (8)$$

donde,  $F_{uf}$  es la fracción de gotas sin congelar a una temperatura dada T (°C) y el  $V_{drop}$  (L) corresponde al volumen de la gota usada en la placa de ELISA (50 µL).



**Figura 22. Esquema del procedimiento para el análisis de habilidades nucleadoras de hielo de diferentes muestras con el UNAM-DFA. (Creada con BioRender)**

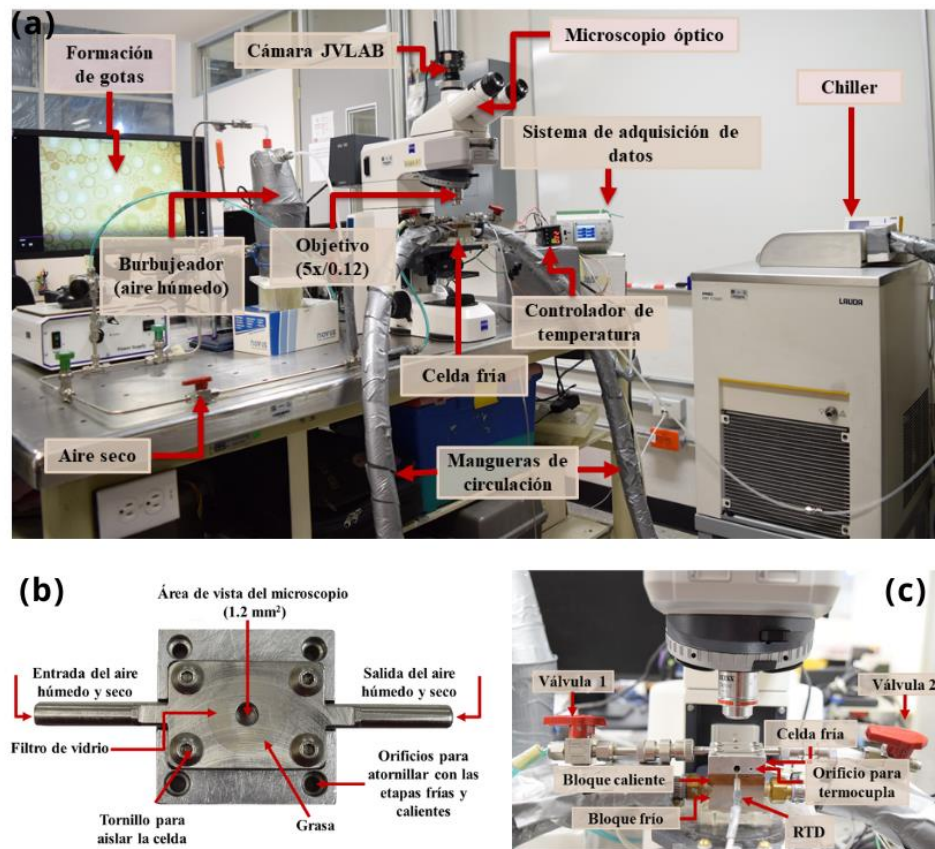
### ***UNAM-DFT***

El diseño del DFT se basó en el estudio realizado por Mason et al. (2015). En la Figura 23a se presenta el arreglo experimental del UNAM-DFT y como se mencionó anteriormente, la intención es reproducir el modo de inmersión para analizar si las partículas de aerosol marino generadas en el UNAM-MARAT pueden comportarse como INPs (Córdoba et al., 2021).

### ***Descripción del equipo UNAM-DFT***

Las partículas de aerosol impactadas en los sustratos de vidrio se colocan en la parte inferior de la celda fría (fabricado en acero inoxidable, 4.0 cm x 4.0 cm x 1.5 cm), previamente limpiada con etanol (Figura 23b). La celda se cierra herméticamente con tornillos y un vidrio circular en la parte superior para aislar el sistema. Posteriormente (Figura 23c) la celda fría se coloca sobre un bloque caliente (fabricado en cobre, 4.0 cm x 4.0 cm x 1.0 cm) que tiene en la parte posterior dos resistencias de 100 W y 120 V las cuales regulan su temperatura a través de un controlador vía termocupla. El bloque de cobre calienta el sistema para que la celda fría tenga una temperatura de 0°C y así poder formar

las gotas sobre las partículas de aerosol. El bloque caliente se encuentra sobre un bloque frío (fabricado en acero inoxidable, 4.0 cm x 4.0 cm x 2.0 cm), el cual tiene como función permitir la recirculación del líquido refrigerante (polidimetilsiloxano, Kryo 95) manteniendo una temperatura constante ( $\sim -80^{\circ}\text{C}$ ). Estos dos bloques y la celda fría (área de estudio) son fijados con cuatro tornillos esquineros y se encuentran acoplados a un microscopio óptico Axiolab (Axiolab Zeiss, Alemania) con un objetivo de 5x/0.12.



**Figura 23. (a) Arreglo experimental del UNAM-DFT, (b) celda fría y (c) ampliación del área de estudio (adaptada de Córdoba et al., 2021).**

Para obtener las temperaturas bajo cero se usó un baño termostático (LAUDA, PRO-RP1090), el cual con la ayuda de una bomba interna, permite el transporte del polidimetilsiloxano a través de las mangueras de circulación.

Para formar las gotas líquidas sobre las partículas de aerosol se necesitó de un sistema de aire húmedo y seco. Como se muestra en la Figura 24, el nitrógeno gaseoso (grado 4.8, INFRA) pasa a través de un burbujeador el cual tiene agua pura (LAL reagent water,

Associates of Cape Cod, Inc.) generando vapor de agua que se condensa sobre las partículas de aerosol formando las gotas. El aire seco consiste en hacer circular únicamente nitrógeno. El aire húmedo/seco fluye a través de un sistema de tuberías en acero inoxidable (Swagelok) y su flujo es controlado por siete válvulas Swagelok. Cada experimento se grabó con una cámara acoplada al microscopio (MC500-W, JVLAB). Los datos de temperatura a la cual las gotas congelan fueron almacenados en un dispositivo de adquisición de datos (RS485, NOVUS), el cual estaba conectado a un sensor de temperatura RTD (resistance temperature detector, 0.1°C de precisión) que estaba introducido en medio de la celda fría (Figura 23c).

### ***Descripción de un experimento de nucleación de hielo***

Para llevar a cabo un experimento, la celda fría debe encontrarse a una temperatura de 0°C y se deja circular aire húmedo induciendo la formación y crecimiento de gotas líquidas sobre las partículas de aerosol. El flujo de aire húmedo se detiene una vez que las gotas alcanzan un diámetro de alrededor de 170  $\mu\text{m}$  (promedio) y se deja circular el aire seco con el objetivo de reducir un poco el tamaño de las gotas y evitar el congelamiento por contacto entre ellas, dado que se busca estudiar el mecanismo de inmersión y no el de contacto. Cuando la separación entre las gotas es evidente, se impide la circulación de aire húmedo/seco y se procede a aislar el sistema cerrando las válvulas localizadas en ambos costados de la celda fría. Por último, para simular el cambio de temperatura que experimenta una partícula de aerosol mientras asciende en la atmósfera, se disminuye la temperatura desde 0°C hasta -40°C con una tasa de enfriamiento de 10°C  $\text{min}^{-1}$ . Durante esta rampa de temperatura las gotas se congelan por acción de las partículas de aerosol que están inmersas en ellas. Posteriormente, se realiza un análisis de los videos para determinar la temperatura a la cual las gotas congelaron y se procede a realizar las curvas de fracción congelada y las concentraciones de INPs.

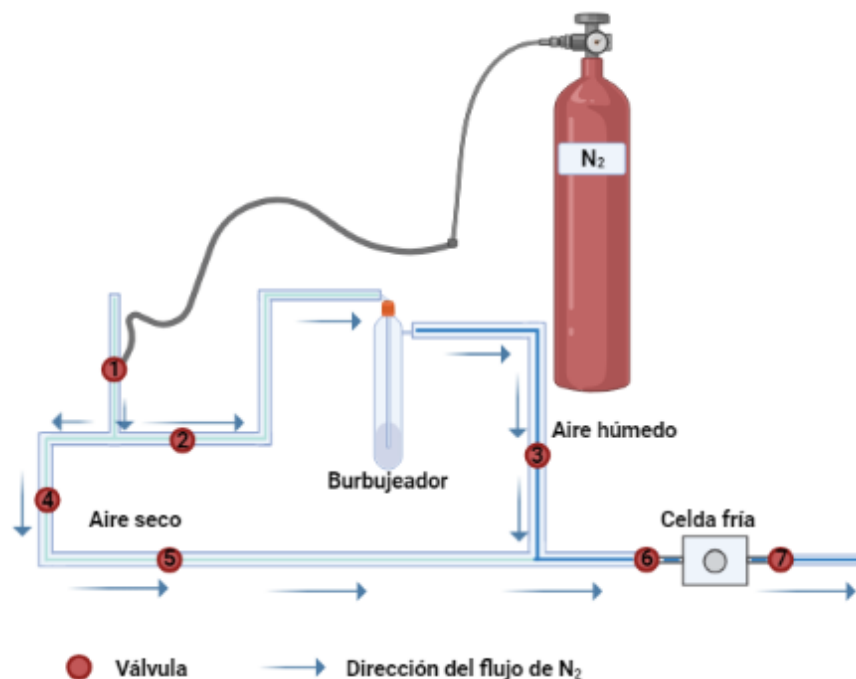


Figura 24. Esquema del sistema de aire húmedo y seco (creado con BioRender).

La concentración de INPs a una temperatura dada ( $C_{INP}(T)$ ) es calculada usando la Ecuación (9).

$$C_{INP}(T) = -\ln\left(\frac{N_u(T)}{N_0}\right) \cdot \left(\frac{A_{deposit}}{A_{DFT}V}\right) \cdot N_0 \cdot f_{ne} \cdot f_{nu, 0.25-0.10mm} \cdot f_{nu, 1mm} \quad (9)$$

donde  $N_u(T)$  corresponde al número de gotas sin congelar a una temperatura  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $N_0$  es el número total de gotas (adimensional),  $A_{deposit}$  es el área total de las partículas de aerosol depositadas en el sustrato de vidrio ( $\text{cm}^2$ ),  $A_{DFT}$  es el área de la muestra analizada por el DFT ( $\text{cm}^2$ ),  $V$  es el volumen de aire que pasa a través del MOUDI (L),  $f_{ne}$  corresponde al factor de corrección para la incertidumbre asociada con el número de eventos de nucleación en cada experimento (adimensional) y  $f_{nu}$  es el factor de corrección debido al cambio de la concentración de partículas en cada etapa del MOUDI (adimensional). Cabe mencionar que la Ecuación 9 considera la posibilidad que en una gota estén presentes múltiples partículas (Vali, 1971).

La densidad de sitios activos de hielo ( $n_s$ ) es una variable más robusta, la cual representa el número de sitios responsables de la nucleación de hielo por el área de la superficie del INP

(Vali et al., 2015). Para calcular la  $n_s$  se siguió la metodología reportada en Córdoba et al. (2021) y en el estudio de Si et al. (2018). Primero se calculó la densidad de la partícula ( $\rho_{p,RH}$ ) en función de la humedad relativa (RH) con la Ecuación 10.

$$\rho_{p,RH} = \rho_w + (\rho_{p,dry} - \rho_w) \frac{1}{gf^3} \quad (10)$$

donde  $\rho_w$  es la densidad del agua y  $\rho_{p,dry}$  es la densidad de las partículas secas, en este caso se tomó el valor de  $1.87 \text{ g cm}^{-3}$  para el aerosol marino (Si et al., 2018). El factor de higroscopicidad ( $gf$ ) fue obtenido de Ming & Russell (2001) asumiendo una RH de 95%.

Posteriormente, se calculó el factor  $x$  con la Ecuación 11, donde  $x'$  es el factor dinámico de forma para partículas no esféricas y  $\rho_0$  es la densidad unitaria  $1 \text{ g cm}^{-3}$ .

$$X = gf \sqrt{\frac{\rho_{p,RH}}{x' \rho_0}} \quad (11)$$

Por último, la  $n_s$  se calculó con la Ecuación 12.  $C_{INP}(T)$  corresponde a la concentración de INP para cada temperatura (i.e., -20, -25 y -30°C) de cada muestra. El área de superficie total ( $S_{tot,ae,RH}$ ) fue calculada a partir del diámetro aerodinámico de una partícula a una RH,  $N_{tot}$  es el número total de partículas de aerosol. El diámetro de cada canal del LasAir es representado por  $D_{geo,dry}$  (Tabla 6). Es importante señalar que solo se usaron los canales del 1 al 4 del LasAir, dado que coinciden con el tamaño de partículas colectadas con las etapas 2 a 7 del MOUDI.

$$n_s = \frac{C_{INP}(T)}{S_{tot,ae,RH}} = \frac{C_{INP}(T)}{\pi X^2 D_{geo,dry}^2 N_{tot}} \quad (12)$$

**Tabla 5. Canales del LasAir y diámetros usados para el cálculo de  $n_s$  con su correspondiente área de superficie.**

Canal del LasAir	Rango de diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Etapas del MOUDI ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{geo,dry}}$ ( $\mu\text{m}$ )	$D_{\text{geo,dry}}^2$ ( $\text{cm}^2$ )
D1	0.30 - 0.50	7 (0.32 - 0.56)	0.40	$1.60 \times 10^{-9}$
D2	0.50 - 1.00	6 (0.56 - 1.00)	0.75	$5.62 \times 10^{-9}$
D3	1.00 - 5.00	3+4+5 (1.00 - 5.60)	3.00	$8.99 \times 10^{-8}$
D4	5.00 - 10.00	2 (5.60 - 10.00)	7.50	$5.62 \times 10^{-7}$

### *Correlaciones*

Se calcularon correlaciones de Spearman en Matlab entre los valores de  $T_{50}$  con variables como temperatura de agua de mar, salinidad de agua, concentración de clorofila y concentración de nutrientes y abundancia de fitoplancton. Los valores p fueron calculados con un nivel de confianza  $p < 0.05$ .

### **III. Resultados y discusión**

Dado que la principal intención de este trabajo de investigación es entender la capacidad para actuar como INP que tienen las partículas de aerosol emitidas desde el mar en las costas mexicanas el desarrollo del proyecto doctoral se dividió en tres partes:

- a) Evaluación de las habilidades nucleadoras de hielo de las aguas profundas (entre 3 y 500 m) de la Costa Pacífica mexicana.
- b) Determinación de las capacidades para actuar como INPs de diferentes microorganismos (bacterias, hongos y fitoplancton) marítimos y continentales colectados en México.
- c) Evaluación de las capacidades del aerosol marino generado en el laboratorio para actuar como INP.

Si bien estos tres subproyectos se evaluaron individualmente, al final se complementan entre ellos robusteciendo los alcances del proyecto doctoral.

#### **3.1. Evaluación de las habilidades nucleadoras de hielo en aguas profundas (entre 3 y 500 m) de la Costa Pacífica mexicana**

Las curvas de fracción congelada en función de la temperatura de las aguas de mar colectadas a diferentes profundidades en el GoC y de la WBCP por el mecanismo de inmersión se muestran en la Figura 25a y b, respectivamente. A los resultados obtenidos se les aplicó la corrección del punto de congelación debido a la salinidad de las muestras. Las muestras del GoC y WBCP mostraron capacidad para nuclear hielo desde  $-14^{\circ}\text{C}$  hasta  $-36^{\circ}\text{C}$ , excepto una curva del GoC que empezó a nuclear desde  $-10^{\circ}\text{C}$ . Se observó que las muestras colectadas a 500 m de profundidad están ubicadas a temperaturas muy bajas indicando baja eficiencia. Las curvas obtenidas para los intervalos de 3-7 m y 10-72 m de profundidad, no se observa una diferencia clara en cuanto a la eficiencia entre ellas. La curva homogénea corresponde a una muestra de agua destilada para microbiología (LAL reagent water, Associates of Cape Cod, Inc), la cual tiene un contenido muy bajo de impurezas ( $< 1.6 \text{ pg/mL}$  de glucano) y por lo tanto se sitúa a temperaturas de nucleación muy bajas. Las muestras de agua de mar analizadas se ubican hacia la derecha de la curva homogénea indicando que las muestras de agua de mar poseían material que nucleaba hielo,



aunque en algunos casos este material pudo ser escaso, y por lo tanto, algunas curvas se encuentran muy cercanas a la curva homogénea.

### 3.1.1. Eficiencia de las muestras de agua analizadas.

Se encontró que las  $T_0$  son relativamente comparables, dado que las  $T_0$  para el GoC están entre  $-10^{\circ}\text{C}$  y  $-22^{\circ}\text{C}$  (Figura 25a) y el intervalo de  $T_0$  para el WBCP se encuentran entre  $-14.5^{\circ}\text{C}$  y  $-23^{\circ}\text{C}$  (Figura 24b). Se evidencia que las muestras colectadas entre 3-7 m y 10-72 m de profundidad son comparables, pero las muestras colectadas a 500 m de profundidad fueron las más ineficientes dado que los valores de  $T_0$  encontrados están más alejadas de los  $0^{\circ}\text{C}$ .

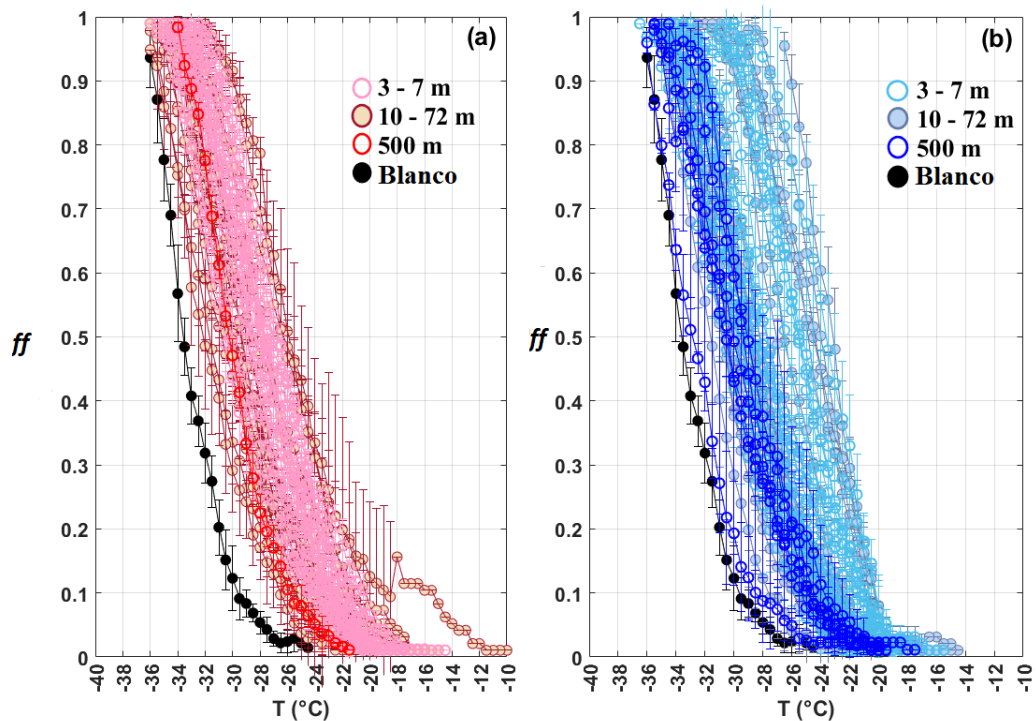


Figura 25. Curvas de fracción congelada en función de la temperatura para las muestras recolectadas en (a) GoC y (b) WBCP. Cada curva corresponde a un promedio de tres experimentos para cada punto de muestreo con su correspondiente incertidumbre. Los diferentes colores muestran las profundidades de las muestras colectadas. La curva en color negro representa la curva de nucleación homogénea, una muestra de agua pura que se asume que no posee impurezas.

Los intervalos de  $T_0$  en latitudes altas y en los trópicos es muy amplio (Tabla 6) y los datos de  $T_0$  encontrados en este estudio son consistentes con los de la literatura. Estos datos

muestran que hubo diversidad de material nucleante de hielo y no se puede atribuir a una sola clase de partículas. Al ser el océano tan dinámico las condiciones (disponibilidad de nutrientes, masas de agua, afloramientos de fitoplancton) van a estar en constante cambio y habrá ocasiones en que los INP presentes en estas aguas sean más eficientes que en otra temporada. Sin embargo, esta variabilidad es buena dado que muestra que, aunque no hayan INPs eficientes, siempre habrá partículas que puedan comportarse como INP e influenciar en la formación de nubes que contienen hielo.

**Tabla 6. Intervalos de T<sub>0</sub> de diferentes estudios de muestras de agua de mar.**

Referencia	Lugar	Intervalo de T <sub>0</sub>
Schnell & Vali, (1975)	Cuenca de Bedford, Vancouver, Nassau, Bahamas y Huntington California	-3.5 °C a -26 °C
Schnell, (1977)	Nova Scotia, Canadá	-4 °C a -24 °C
Wilson et al. (2015)	Atlántico Norte	-14 °C a -29 °C
	Océano Ártico	-7 °C a -32 °C
Irish et al. (2019)	Océano Ártico	-7 °C a -33 °C
Gong et al. (2020)	San Vicente Island, Cabo Verde	-7 °C a -28 °C
Ladino et al. (2022)	GoM	-15 °C y -35 °C

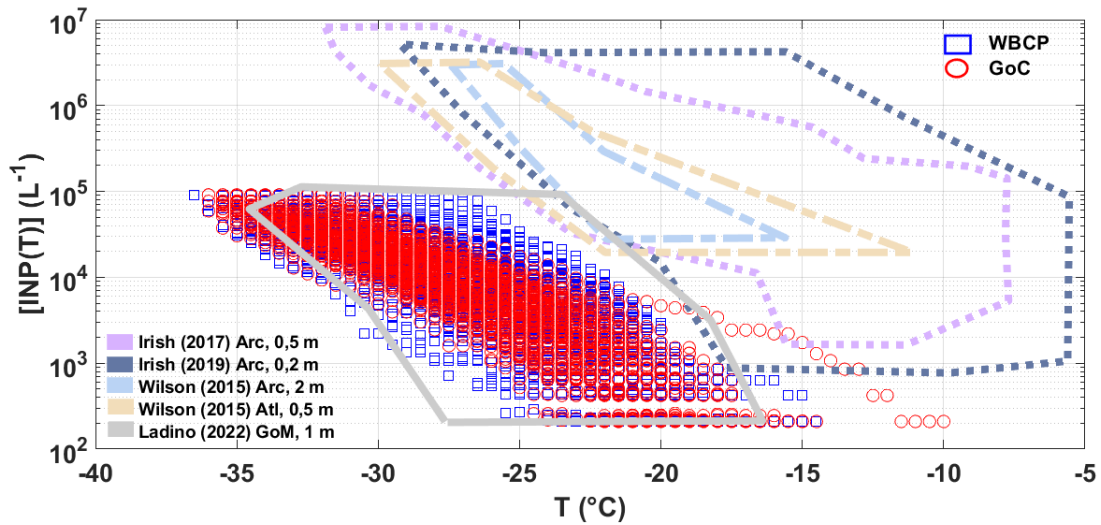
Hay que tener en cuenta que todos los estudios mencionados previamente (tabla 6) corresponden a muestras que fueron colectadas en la SML y a máximo 2 m de profundidad, donde se acumula material orgánico para ser potenciales INP. Los resultados encontrados en este estudio evidencian que, aunque no son tan eficientes, se encuentran en este rango demostrando que este material nucleante puede estar disperso a grandes profundidades.

Otra razón para explicar estas diferencias es que en la metodología usada para el análisis de las habilidades nucleadoras de hielo utilizaron volúmenes de muestra menores (i.e., 0.6 o 1  $\mu\text{L}$ ) que el volumen que se utilizó en el presente estudio (i.e., 50  $\mu\text{L}$ ), excepto Ladino et al. (2022) quienes usaron el mismo volumen. Además, cabe mencionar que este es el primer estudio en reportar las habilidades nucleadoras de hielo de aguas tan profundas.

En cuanto a las  $T_{50}$ , los resultados obtenidos exhibieron una menor variabilidad que los valores de  $T_0$ , es decir, el rango de  $T_{50}$  observado de las muestras del GoC fue de  $9^\circ\text{C}$  mientras que el de las muestras de WBCP fue de  $11^\circ\text{C}$ . Aunque se encontró un  $T_{50} \geq -28^\circ\text{C}$  para la mayoría de que fueron colectadas entre 3 m y 72 m de profundidad (Anexos - Tabla A1), es evidente que no hay una diferencia marcada entre los valores de  $T_{50}$  y la profundidad (Anexos - Figura A). Si bien las aguas profundas no muestran gran eficiencia al nuclear hielo como las superficiales, con este estudio se demostró que puede existir material activo disperso con la capacidad de nuclear hielo y puede ser de gran importancia en la formación de MFC debido a la dinámica oceánica. Los resultados obtenidos confirman las observaciones realizadas por Alpert et al. (2022), quienes determinaron que exudados de fitoplancton son responsables de la actividad de nucleación de hielo en las partículas de aerosol marino. Los exudados o INAs como los llamaron Alpert et al. (2022), son una mezcla compleja de material proteináceo y polisacárido con funcionalidades carboxílicas y que pueden estar dispersos en la columna de agua de ambientes marinos.

### **3.1.2. Concentración de INPs en aguas profundas.**

Se encontró que las concentraciones de INPs varían entre  $2 \times 10^2 \text{ L}^{-1}$  y  $9 \times 10^4 \text{ L}^{-1}$  en un rango temperatura de congelamiento entre  $-10^\circ\text{C}$  y  $-36^\circ\text{C}$  para el GoC y para la WBCP (Figura 26). Además, las concentraciones de aguas superficiales (entre 0.2 y 2 m de profundidad) reportadas por Wilson et al. (2015), Irish et al. (2017) y Ladino et al. (2022) son presentadas en la Figura 25.



**Figura 26. Concentración de INPs en función de la temperatura para las muestras de WBCP (cuadros azules) y GoC (círculos rojos).**

Las concentraciones de INPs encontradas para las aguas profundas de la costa pacífica mexicana fueron más bajas que las reportadas para latitudes altas como lo reportan Wilson et al. (2015) y Irish et al. (2017, 2019), pero son comparables a las encontradas en el GoM (Ladino et al., 2022).

Adicionalmente, la concentración de INP marinos modelados por Wilson et al. (2015) están en concordancia con los resultados encontrados en el presente estudio. Los autores reportaron que las concentraciones de INPs activos a  $-20^{\circ}\text{C}$  (congelamiento por inmersión) es más bajo en los trópicos (incluyendo las costas mexicanas) en comparación a latitudes medias y altas. La concentración de INPs se asocia con la materia orgánica, la cual está relacionada con eventos de afloramientos de fitoplancton y esto puede ser una de las razones de las bajas concentraciones de INPs. Es interesante notar que las concentraciones encontradas en este estudio son comparables a las muestras de SML del GoM, indicando que material activo puede ser encontrado incluso a 500 m de profundidad. Se realizaron distribuciones espaciales de concentraciones de INPs a los diferentes rangos de profundidad, pero no se observó una tendencia clara (Anexos - Figura B).

### 3.1.3. Variables ambientales vs. $T_{50}$

Con el fin de identificar los factores que pudieron afectar las habilidades nucleadoras de hielo de las aguas colectadas en los dos cruceros, se analizaron otros datos recolectados

como la temperatura del agua y salinidad debido a que estas variables pueden influenciar en los afloramientos de fitoplancton y clorofila-a (Chl-a) como indicadora de la presencia afloramientos. Los cambios de estas variables respecto a la profundidad y los sitios de muestreo son presentados en anexos (Figuras C y D). Como era de esperar, las temperaturas del agua de mar más altas fueron las superficiales (30.2°C para el GoC y 27.2°C para WBCP) y las más bajas fueron las aguas profundas (7.4°C y 6.2°C para el GoC y WBCP, respectivamente). En contraste con el perfil de la temperatura del agua de mar, la salinidad no mostró un cambio relevante, dado que sus valores mostraron una variabilidad entre 34 y 35 unidades prácticas de salinidad (PSU). Temperaturas similares a las encontradas en los dos cruceros han sido observadas por Contreras et al. (2012), Sánchez-Velasco et al. (2013) y Coria-Monter et al. (2018) en el sur del GoC (SGC) y por Etnoyer et al. (2006) y Aceves et al. (2019) en la Península de California.

Por otra parte, la concentración de Chl-a fue más baja en las muestras colectadas entre 3 y 7 m, que en las muestras colectadas entre 10 - 72 m de profundidad (Anexos-Figuras C y D) en ambos sitios de muestreo. En la mayoría de muestras colectadas entre 3 y 7 m, la concentración de Chl-a estuvo por debajo de 1.0 mg m<sup>-3</sup>, mientras que para las muestras colectadas entre 10 y 72 m de profundidad, el rango de Chl-a estuvo entre 0.36 y 3.98 mg m<sup>-3</sup>. La concentración de Chl-a en las muestras más profundas (500 m de profundidad) estuvo por debajo de 0.05 mg m<sup>-3</sup>.

Los valores de concentración de Chl-a observados en el GoC son comparables a aquellos reportados por Monreal et al. (2001), Hidalgo & Alvarez (2004), Contreras et al. (2012) y Sánchez-Velasco et al. (2013) en el SGC y la zona de entrada del GoC a profundidades entre 0 m y 70 m. La diferencia en las concentraciones de Chl-a entre los dos conjuntos de muestras (i.e. muestras colectadas entre 3 - 7 m y 10 - 72 m de profundidad) pueda deberse probablemente a la estratificación del agua causando una barrera que impide la llegada de los nutrientes hacia la superficie, lo cual limita el desarrollo de la actividad primaria entre 3 y 7 m de profundidad. Sin embargo, en este estudio no se determinó si se presentó tal estratificación.

Se encontró que las concentraciones de Chl-a para las muestras colectadas entre 10 y 72 m de profundidad en el GoC son más bajas que las de la WBCP, ya que como se mencionó en

la Sección 2.1, en el GoC existe una convergencia de masas de agua. El forzamiento del Océano Pacífico tiene como consecuencia bajas concentraciones de nutrientes, baja salinidad y altas temperaturas al sur del GoC ocasionando que sea una zona oligotrófica y por lo tanto, una zona de baja productividad primaria (Alvarez & Lara, 1991). Espinosa & Valdez, (2007) determinó que estas bajas concentraciones de Chl-a en el sur del GoC eran debidas a la alta dinámica física del sistema producida por los vientos.

Finalmente, los valores obtenidos de  $T_{50}$  fueron correlacionados con la temperatura del agua de mar, la salinidad y Chl-a. Sin embargo, los coeficientes de correlación de Spearman obtenidos no fueron estadísticamente significativos (Tabla 7), indicando que ninguno de ellos es responsable de las tendencias de nucleación de hielo observados. Si bien las variables (Tw, Sw y Chl-a) nos muestran los cambios que están experimentando las masas de agua de agua en estas zonas de estudio, estas variables no son las adecuadas para explicar el comportamiento que tiene el material disuelto para comportarse como INPs.

**Tabla 7. Correlaciones de Spearman entre valores  $T_{50}$  y variables ambientales, concentración de nutrientes y abundancia fitoplanctónica. Los valores p fueron calculados para un nivel de confianza del 95% ( $p < 0.05$ ).**

	$T_{50}$ GoM				$T_{50}$ WBCP			
	3 – 7 m		10 – 72 m		3 – 7 m		10 – 72 m	
<b>Variables ambientales</b>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>
<b>Tw</b>	0.35	0.13	0.15	0.53	-0.11	0.63	0.40	0.08
<b>Sw</b>	-0.38	0.10	0.11	0.65	0.05	0.84	0.38	0.10
<b>Chl-a</b>	-0.30	0.19	0.12	0.61	0.45	0.05	-0.02	0.92
<b>Concentración de nutrientes</b>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	0.19	0.45	0.07	0.79	-0.26	0.37	-0.12	0.68

$\text{NO}_x^-$	0.39	0.10	-0.01	0.95	0.31	0.28	-0.05	0.87
$\text{PO}_4^{3-}$	0.34	0.15	0.14	0.56	0.12	0.68	-0.07	0.81
$\text{SiO}_2$	0.00	1.00	0.04	0.86	-0.07	0.98	-0.02	0.93
<b>Abundancia de fitoplancton</b>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>	$\rho$	<i>Valor-p</i>
<b>Diatomeas</b>	0.00	0.99	0.18	0.51	0.07	0.76	-0.28	0.24
<b>Dinoflagelados</b>	-0.20	0.44	-0.21	0.45	-0.04	0.86	-0.11	0.64
<b>Otros</b>	-0.25	0.33	0.05	0.87	-0.08	0.75	-0.14	0.55

### 3.1.4. Concentración de nutrientes vs. $T_{50}$

Un incremento de la concentración de los nutrientes ( $\text{NO}_x^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) con la profundidad fue evidente en ambas regiones de muestreo (Figura 27). Entre los 0.01 y 1000 m de profundidad el fosfato varía entre 0.01 y 3  $\mu\text{M}$ , el nitrato varía entre 0.01 y 40  $\mu\text{M}$  y los silicatos se pueden encontrar en concentraciones entre 0 y 100  $\mu\text{M}$  de acuerdo a sus perfiles verticales en la columna de agua (Brown et al., 1995). Comportamientos similares fueron reportados por Jiménez-Quiroz et al. (2019) para nitrato, fosfato y silicatos en la Bahía Magdalena (Baja California Sur) y por Gonzáles et al. (2020) para nitrito y silicatos a 10 km de la Bahía de Todos Santos (Baja California Norte). Zaytsev et al. (2003) también observaron un incremento en los nutrientes con la profundidad en Punta Abreojos (WBCP) y cerca de la zona de entrada del GoC (Bustos & Castro, 2006). Las concentraciones de  $\text{SiO}_2$  más altas fueron encontradas a la profundidad de 500 m (> 118  $\mu\text{M}$ ), seguidas de las muestras colectadas en profundidades desde 3 m a 72 m, la cual varió entre 11.7  $\mu\text{M}$  and 71  $\mu\text{M}$  para ambos cruceros.

Las concentraciones de  $\text{NO}_x^-$  variaron entre 4.9  $\mu\text{M}$  y 28.4  $\mu\text{M}$  para el GoC y entre 4.7  $\mu\text{M}$  y 40.4  $\mu\text{M}$  para la WBCP. Las concentraciones de  $\text{PO}_4^{3-}$  variaron desde 0.8  $\mu\text{M}$  a 4.5  $\mu\text{M}$  para el GoC y desde 0.7  $\mu\text{M}$  hasta 4.4  $\mu\text{M}$  para la WBCP. Además de los nutrientes

analizados, el amonio mostró las más bajas concentraciones (i.e., valores que fluctuaron entre 0.10  $\mu\text{M}$  y 2.4  $\mu\text{M}$  para el GoC y entre 0.02  $\mu\text{M}$  y 2.8  $\mu\text{M}$  para la WBCP; Figura 27) probablemente debido a al proceso de nitrificación, donde bacterias oxidan el amonio a nitrato. Las concentraciones de  $\text{NO}_x^-$  reportadas para la WBCP en este estudio son similares a aquellas reportadas por Gonzáles et al. (2020) (i.e. < 23.8  $\mu\text{M}$  para  $\text{NO}_x^-$ ); sin embargo, las concentraciones de  $\text{SiO}_2$  (varían entre 11.7 y 213  $\mu\text{M}$ , en este estudio) son tres veces más altas a las reportadas por Gonzáles et al. (2020) que fueron de 0.28 a 22.8  $\mu\text{M}$ .

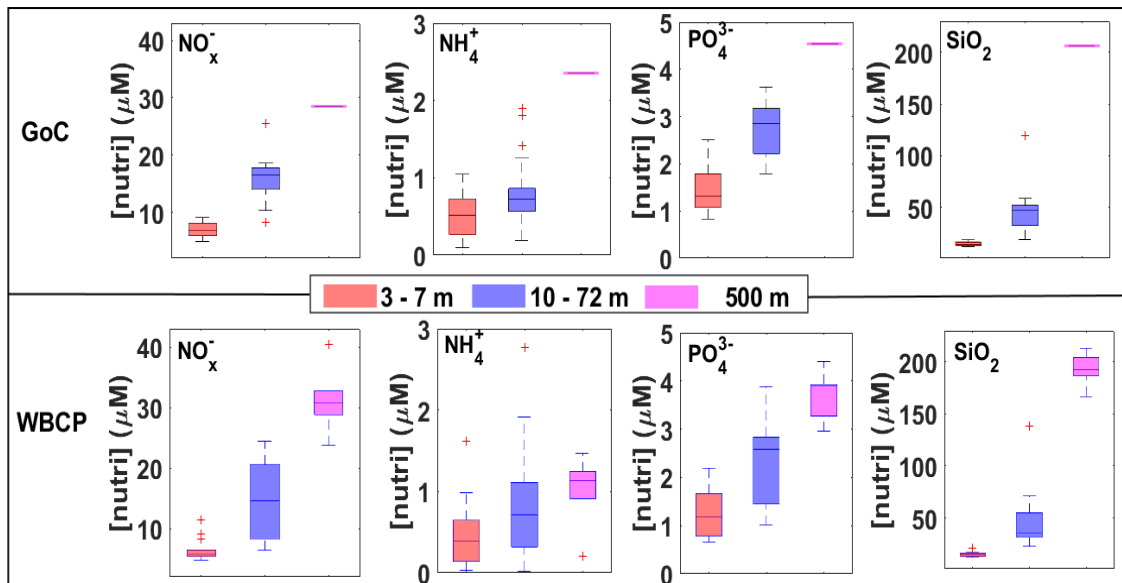
Wolf et al. (2020) reportaron que las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  oscilaban entre 0  $\mu\text{M}$  y 1.34  $\mu\text{M}$  y entre 0.22  $\mu\text{M}$  y 0.39  $\mu\text{M}$ , respectivamente, para muestras de agua colectadas entre 2 m y 5 m de profundidad en el Pacífico Norte Tropical Oriental (ETNP, por sus siglas en inglés). Las concentraciones mencionadas anteriormente son más bajas que las reportadas en el presente trabajo, probablemente debido a las diferencias geográficas entre las zonas de estudio lo cual hace que varíen las fuentes y la cantidad de aportes continentales. Mientras las muestras de Wolf et al. (2020) fueron colectadas en el océano abierto, las muestras colectadas en este estudio son más cercanas a la costa que es el lugar para que se favorezcan las surgencias costeras.

Las altas concentraciones de nutrientes observadas en superficie suelen sugerir la existencia de surgencias. De los resultados de los nutrientes encontrados en el GoC y WBCP se podría inferir que si hubieron surgencias en ambos sitios de muestreo, ya que de acuerdo a Cervantes et al. (1993), concentraciones por encima de 5.0  $\mu\text{M}$  y 1.0  $\mu\text{M}$  para  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ , respectivamente, pueden ser considerados como un índice de surgencia. Finalmente, la diferencia entre las concentraciones encontradas entre muestras colectadas entre 3 - 7 y 10-72 m podrías deberse a la estratificación de la columna o al consumo de nutrientes por parte de microorganismos tales como el fitoplancton para su crecimiento (Gaxiola-Castro et al., 1999).

Por otra parte, es notable la existencia de una alta eficiencia de nucleación de hielo (en términos de  $T_{50}$ ) en las muestras colectadas entre 3 m y 7 m de profundidad, comparadas a las muestras profundas. Por lo tanto, se puede asumir que la disminución de nutrientes está relacionada con el desarrollo de las especies de fitoplancton las cuales pueden influir en la presencia de INPs y, por lo tanto, en la eficiencia de nucleación de hielo de las aguas



colectadas. Sin embargo, los coeficientes de correlación entre valores de  $T_{50}$  y las concentraciones de nutrientes no fueron significativos (Tabla 7), quizá porque las partículas de las muestras colectadas no tenían las propiedades adecuadas para actuar como eficientes INP.



**Figura 27. Diagrama de cajas de la concentración de nutrientes ( $NO_x^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_2$ ) para el GoC (paneles superiores) y de la WBCP (paneles inferiores) en función de los tres intervalos de recolección de las muestras, de 3-7 m (rojo), 10 – 72 m (azul) y a los 500 m (magenta). En el GoC para las concentraciones a 500 m solo se muestra una línea dado que solo se tuvo una muestra.**

### 3.1.5. Producción primaria vs. $T_{50}$

El fitoplancton fue identificado y cuantificado para las muestras de agua colectadas a 3-7 m y 10-72 m de profundidad. La Figura 27 muestra la abundancia de las diatomeas, dinoflagelados y las especies como Raphidophyceae, *Dyctyocha sp.*, *Euglena sp.* y *Mirionecta sp.* fueron clasificadas en un grupo adicional llamado “otros”. Adicionalmente, el promedio de  $T_{50}$  para cada estación es mostrada en la misma figura. La abundancia total de fitoplancton osciló entre 40 células  $L^{-1}$  y 63717 células  $L^{-1}$  para el GoC y entre 20 células  $L^{-1}$  y 34105 células  $L^{-1}$  para las muestras de la WBCP. Por tal motivo, se encontró que la abundancia de células de fitoplancton era casi el doble en las muestras del GoC.

La comunidad de fitoplancton fue ampliamente dominada por diatomeas, seguida por dinoflagelados en ambos sitios de muestreo (Figura 28). Observaciones similares son

reportadas por Gaxiola-Castro et al. (1999) en algunas partes del GoC y por Cervantes et al. (2018) en la Bahía Magdalena en la WBCP. Las especies de diatomeas más abundantes fueron *P. pseudodelicatissima*, *Cylindrotheca sp.*, *Chaetoceros sp.*, *Cerataulina sp.*, *Thalassionema sp.*, y *Chaetoceros sp.* Por otra parte, los dinoflagelados más abundantes fueron *Simbiodinium sp.*, *Gyrodinium sp.*, *Dino sp. 1*, *Gyrodinium sp.*, *Scrippsiella sp.*, y *Lioma sp.*, como se resumen en la Tabla S4 de Córdoba et al. (2023). Aunque pareciera existir una correlación entre valores más cálidos de  $T_{50}$  y el incremento de algunas especies de fitoplancton (Figura 28), al igual que con las variables ambientales y concentración de nutrientes, las correlaciones de Spearman no mostraron valores estadísticamente significativos (Tabla 7).

Varios estudios han investigado el potencial que tienen las diatomeas para actuar como INPs tales como la *Thalassiosira pseudonana* (Alpert et al., 2011; Knopf et al., 2011; Wilson et al., 2015), la *Skeletonema marinoi* y *Melosira arctica* (Ickes et al., 2020), la *Nitzschia stellate* y *Berkeleya sp.* (Xi et al., 2021) y la *Fragilariopsis cylindrus* (Eickhoff et al., 2022). La *Thalassiosira pseudonana*, *Skeletonema marinoi*, y *Melosira arctica* han sido reportadas que actúan como INPs entre  $-23.2^{\circ}\text{C}$  y  $-33.2^{\circ}\text{C}$  por el mecanismo de inmersión. Similarmente, la temperatura de nucleación de la diatomea *Fragilariopsis cylindrus* fue reportada que oscilaba entre  $-31^{\circ}\text{C}$  y  $-38^{\circ}\text{C}$  y entre  $-14^{\circ}\text{C}$  y  $-25^{\circ}\text{C}$  para las diatomeas *Nitzschia stellate* y *Berkeleya sp.* Adicionalmente, Wolf et al. (2020) enfatizaron en que las habilidades nucleadoras de hielo de las partículas de aerosol están fuertemente enlazadas con la biogeoquímica del agua de mar, dado que las muestras de ETNP fueron más productivas que las que colectaron en Florida Strain. Sin embargo, las partículas de aerosol generadas por Wolf et al. (2020) fueron a partir de muestras de SML y SSW donde el material nucleante de hielo está más concentrado en comparación a los análisis realizados con el presente estudio. Sus resultados junto con los encontrados en el presente estudio sugieren que las partículas de aerosol marino generadas en el Océano Pacífico pueden influenciar la formación de MFC, y por lo tanto, afectar los patrones de precipitación regional. Si bien no fueron muy eficientes, se demostró que hay presencia de material o agentes nucleantes de hielo en el océano e incluso aguas muy profundas.

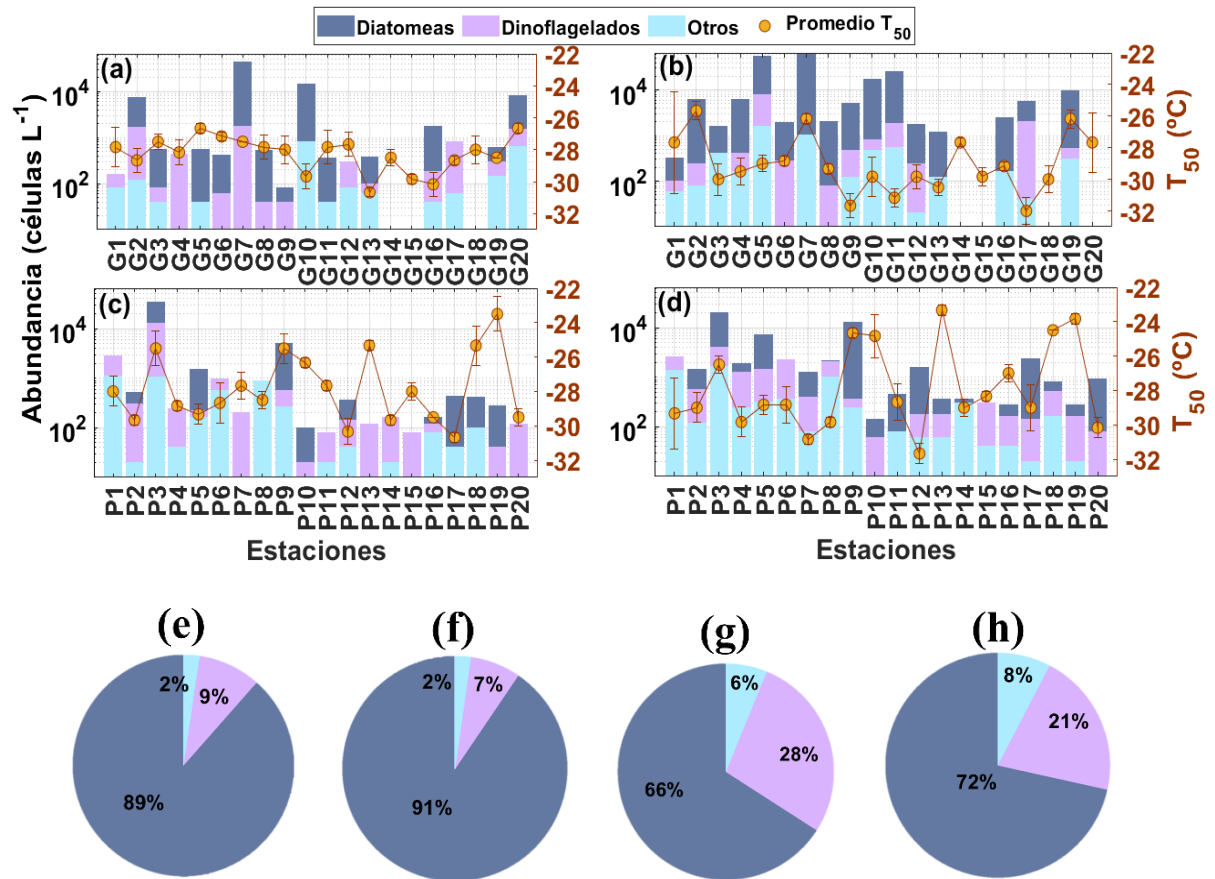


Figura 28. Abundancia de fitoplancton para el GoC de 3m a 7 m (a y e) y de 10 m a 72 m (b y f) y abundancia de fitoplancton para el WBCP de 3m a 7 m (c y g) y de 10 m a 72 m (d y h). Las gráficas de pastel se refieren a la abundancia total de diatomeas, dinoflagelados y “otros (Dyctyocha, Euglena, Mirionecta y Raphidophyceae)”.

### 3.2. Determinación de las capacidades para actuar como INPs de diversos microorganismos (bacterias, hongos y fitoplancton) marítimos y continentales colectados en México.

En la Sección 3.1 se reportaron las habilidades nucleadoras de hielo de muestras de agua colectadas en las costas mexicanas del Océano Pacífico, encontrando que las partículas de aerosol presentes en estas aguas tienen la capacidad de actuar como INPs. Adicionalmente, se encontró que es altamente probable que la actividad biológica marina sea un factor importante. Por lo tanto, en esta sección se presentan los resultados de la evaluación de las

habilidades como núcleos de glaciación de microorganismos individuales recurrentes en aguas marinas tanto del Pacífico mexicano como del GoM.

### 3.2.1. T<sub>0</sub> y T<sub>50</sub> de diferentes microorganismos biológicos.

Se evaluaron las habilidades nucleadoras de hielo de 32 especies de bacterias, 6 propágulos de hongos y 18 especies de fitoplancton marino con el UNAM-DFA. Como se muestra en las Figuras 29 y 30 y en la Tabla 8, hay una gran variabilidad en las temperaturas T<sub>0</sub> de las muestras evaluadas, las cuales oscilan entre -11.8°C y -34.3°C. De las 56 especies evaluadas, solo 15 especies fueron capaces de iniciar la formación de hielo por encima de -21.5°C. Esto significa que solo algunas especies pueden ser consideradas como INPs moderados. Sin embargo, basados en los valores T<sub>0</sub>, la mayoría de ellos (73.2%) fueron encontrados ser ineficientes en la formación de hielo. Esto se encuentra en concordancia con las observaciones realizadas por Kunert et al. (2019) quienes encontraron que solo el 11% de las 100 especies de *Fusarium* spp. evaluadas mostraron habilidades para nuclear la formación de hielo.

Las temperaturas T<sub>0</sub> encontradas en las especies analizadas están lejos de aquellas que han sido clasificadas anteriormente como INPs biológicos muy eficientes tales como la *Pseudomonas syringae* (-2.0°C; Wex et al., 2015), *Isaria farinosa* (-4.0°C; Huffman et al., 2013), *Puccinia* sp. (-4.0°C; Morris et al., 2013), *Fusarium oxysporum* (-3.6°C; Richard et al. 1996), *Fusarium acuminatum* (-3.5°C; Kunert et al. 2019) y *Erwinia herbicola* (-2.3°C; Lindow, 1978), entre otros. *Cupriavidus pauculus* fue identificada como una nueva especie bacteriana con el potencial de actuar como INP con valores de T<sub>0</sub> de -11.8°C.

**Tabla 8.** Lista de microorganismos, promedio de T<sub>0</sub>, T<sub>50</sub> con su correspondiente desviación estándar. El símbolo \* y \*\* se refieren a microorganismos colectados en el Océano Pacífico cercano a Oaxaca y en el centro del GoC, respectivamente.

Tipo de Microorganismo	Familia	Etiqueta	T <sub>0</sub> (°C)	std (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	std (°C)
	<i>Kocuria palustris</i>	B1	-18.3	2.1	-29.0	1.7
	<i>Staphylococcus kloosii</i>	B2	-25.0	0.2	-33.9	1.2
	<i>Rhodococcus corynebacteroide</i>	B3	-15.2	1.0	-28.1	0.3

BACTERIAS	<i>Enterobacter soli</i>	B4	-25.0	1.9	-32.9	1.7
	<i>Paenibacillus dendritiformis</i>	B5	-19.3	1.4	-29.7	0.3
	<i>Sphingomonas mucosissima</i>	B6	-20.2	2.7	-23.4	0.4
	<i>Micrococcus luteus</i>	B7	-23.9	3.2	-31.2	0.8
	<i>Bacillus nealsonii</i>	B8	-24.2	2.3	-30.2	6.7
	<i>Vibrio alginolyticus</i>	B9	-23.9	2.3	-31.7	0.3
	<i>Microbacterium arborescens</i>	B10	-22.9	3.4	-29.1	2.5
	<i>Pantoea séptica</i>	B11	-21.2	5.2	-30.3	3.1
	<i>Staphylococcus hepdensis</i>	B12	-25.4	2.0	-34.6	1.8
	<i>Bacillus aerius</i>	B13	-25.4	1.3	-33.9	1.5
	<i>Proteus mirabillis</i>	B14	-24.6	0.8	-34.2	0.9
	<i>Vibrio neocaledonicus</i>	B15	-23.9	3.9	-30.4	1.7
	<i>Bacillus oceanisediminis</i>	B16	-29.8	1.6	-33.9	0.3
	<i>Exiguobacterium aurantiacum</i>	B17	-25.2	1.0	-29.4	1.9
	BACTERIAS	<i>Kocuria polaris</i>	B18	-16.0	3.4	-26.8
<i>Microbacterium esteraromaticum</i>		B19	-21.0	3.9	-32.4	2.1
<i>Microbacterium paludicola</i>		B20	-26.4	4.8	-32.2	3.4
<i>Pseudomonas stutzeri</i>		B21	-21.0	4.1	-31.4	1.9
<i>Cupriavidus pauculus</i>		B22	-11.8	0.6	-17.3	0.8
<i>Bacillus zhangzhouensis</i>		B23	-23.0	2.2	-33.1	0.5
<i>Staphylococcus hominis</i>		B24	-22.3	0.3	-31.4	0.2
<i>Bacillus pumilus</i>		B25	-25.0	2.1	-34.2	0.0
<i>Bacillus megaterium</i>		B26	-17.7	7.9	-30.4	4.1
<i>Bacillus niacini</i>		B27	-23.8	6.5	-33.5	2.9
<i>Bacillus foraminis</i>		B28	-22.5	4.1	-32.5	1.1
<i>Pseudomonas chengduensis</i>		B29	-21.6	5.1	-32.3	1.9
<i>Acinetobacter haemolyticus</i>		B30	-24.8	2.5	-33.3	0.4
<i>Enterobacter cloacae</i>		B31	-26.0	1.0	-33.4	2.0

	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	B32	-34.3	1.5	-34.8	0.8
HONGOS	<i>Cladosporium</i> sp.	F1	-21.8	2.3	-31.4	0.8
	<i>Aspergillus</i> sp.	F2	-29.0	1.9	-35.3	2.3
	<i>Penicillium</i> sp.1	F3	-24.6	5.5	-33.9	4.9
	<i>Aspergillus flavus</i>	F4	-25.2	1.1	-34.3	2.3
	<i>Penicillium</i> sp. 2	F5	-25.0	1.0	-33.1	2.0
	<i>Alternaria</i> sp.	F6	-23.1	2.6	-34.8	2.7
FITOPLANCTON	<i>Grammatophora</i> sp.	P1	-25.0	4.3	-32.2	0.6
	<i>Odontella</i> sp.	P2	-27.3	2.0	-31.8	1.3
	<i>Cylindrotheca</i> sp.	P3	-26.3	0.3	-30.5	1.8
	<i>Nannochloropsis oculata</i> *	P4	-24.2	0.6	-31.8	1.3
	<i>Chaetoceros muelleri</i> *	P5	-26.3	4.3	-32.2	2.0
	<i>Isochrysis galbana</i>	P6	-28.2	3.8	-32.5	0.7
	<i>Tetraselmis suecica</i>	P7	-21.0	2.3	-29.3	0.3
	<i>Nannochloropsis oculata</i> **	P8	-24.3	3.2	-32.5	0.0
	<i>Chaetoceros muelleri</i> **	P9	-19.2	1.2	-26.7	0.6
	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	P10	-18.8	1.0	-26.2	0.8
	<i>Thalassiosira</i> sp.	P11	-19.3	0.6	-23.5	0.5
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. isolated PnSn	P12	-25.0	2.8	-30.8	1.1
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (aislado My6)	P13	-24.0	2.1	-32.8	0.4
	<i>Lingulodinium</i> sp.	P14	-25.2	0.8	-31.8	1.3
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (isolated 294)	P15	-25.5	1.4	-31.0	1.4
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (isolated 298)	P16	-21.5	0.0	-21.8	0.4
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (isolated 301)	P17	-25.3	0.4	-32.8	0.4
	<i>Phaeocystis</i> sp.	P18	-16.0	0.9	-19.5	0.0

Las curvas de  $ff$  (Figura 29) mostraron que la mayoría de las curvas se encuentran más cercanas a las curvas de congelamiento homogéneo (línea negra), lo que significa que son microorganismos ineficientes como INPs. Además, la pendiente de las curvas de activación (Figura 28), confirman que la habilidad para nuclear hielo no solo está relacionada a la  $T_0$ . Está claro que la mayoría de microorganismos estudiados no se pueden considerar como excelentes INPs dado que al observar la curva de  $ff$ , ninguno alcanza valores de  $T_0 > -10^\circ\text{C}$ . Solo un número muy reducido de especies (*Cupriavidus pauculus*, *Sphingomonas mucosissima*, *Phaeocystis sp.* y *Thalassiosira sp.*) mostraron una pendiente pronunciada, lo que se traduce que en esos casos la mayoría de las 96 gotas en la placa de ELISA contenían material que puede formar partículas de hielo. Si estos microorganismos llegarían a ser emitidos hacia la atmósfera, podrían ser buenos núcleos para formar nubes que contienen cristales de hielo y sobre todo para la formación de lluvia, la cual es útil para la agricultura y consumo humano. Con esto se demuestra que solo una cantidad muy reducida de partículas puede actuar como INPs.

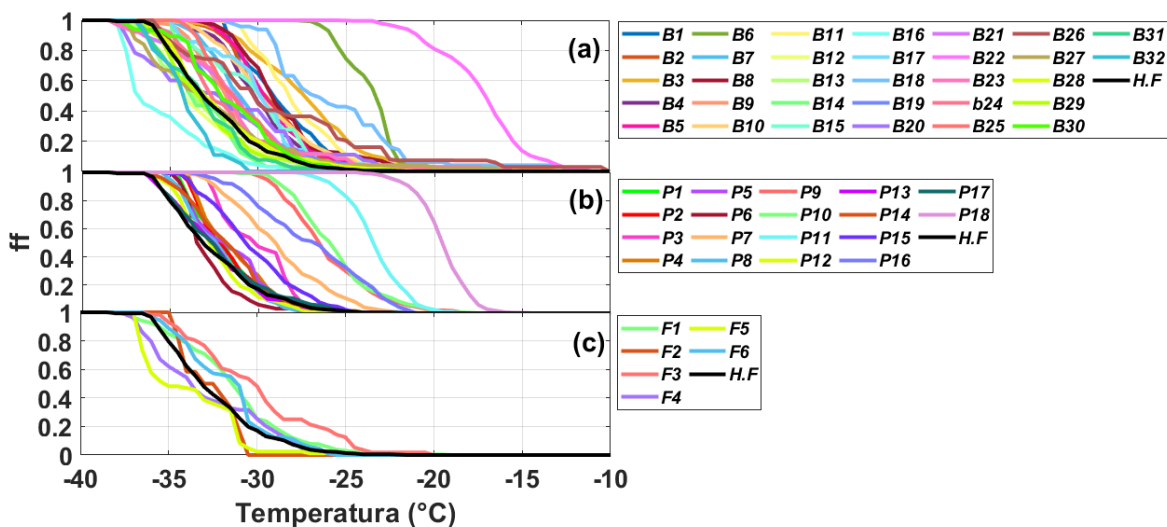
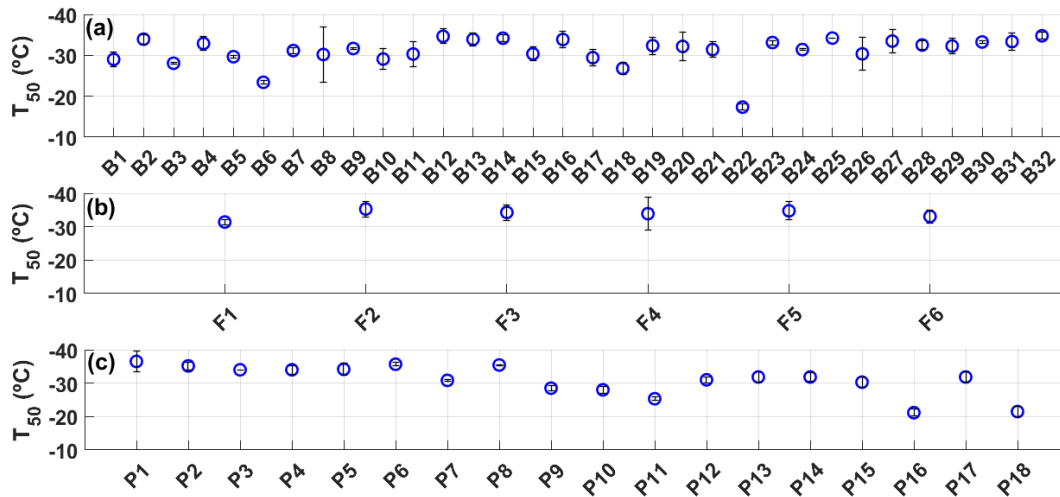


Figura 29. Curvas de fracción congelada de (a) bacterias (b) fitoplancton y (c) hongos.

Una métrica más robusta para determinar las habilidades nucleadoras de hielo de una muestra dada, es la  $T_{50}$ . Como se muestra en la Figura 30, solo una de las 32 especies de bacterias estudiadas (i.e., *Cupriavidus pauculus*) y dos de las 18 especies de fitoplancton estudiadas (i.e., *Phaeocystis sp.*, and *Pseudo-nitzschia sp. isolated 298*) tienen valores de  $T_{50}$  por encima de  $-22^\circ\text{C}$ .



**Figura 30. Promedio de temperaturas  $T_{50}$  para cada microorganismo (a) bacterias de Sisal, Mérida y Altzomoni, (b) hongos colectados en la Ciudad de México y (c) algas marinas del Puerto de Veracruz y Ensenada.**

Los valores de  $T_{50}$  reportados para *C. pauculus* fueron muy reproducibles, sin embargo, la variabilidad para el resto de las muestras estuvo alrededor de ca.  $10^{\circ}\text{C}$ , excepto para los propágulos de hongos que exhibieron un mayor rango de temperatura. Similar a la  $T_0$ , los valores de  $T_{50}$  encontrados en el presente estudio estuvieron lejos de los reportados para INPs biológicos muy eficientes.

Los valores de  $T_0$  y  $T_{50}$  observados para *C. pauculus* son alentadores, debido a que es una bacteria específica que no ha sido previamente reportada como un INP eficiente. Esta bacteria fue colectada una gran altura (4000 m s.n.m.) en el observatorio de Altzomoni durante la temporada de lluvia y bajo condiciones meteorológicas severas (e.g., bajas temperaturas y fuertes vientos). Además, *C. pauculus* fue colectada en agua de nube, lluvia y muestras de aerosol durante el mismo período de muestreo indicando que la bacteria fue liberada hacia la atmósfera y se activó para formar los cristales de hielo y desencadenar el proceso de precipitación. Se ha sugerido que algunas bacterias pueden secretar la proteína que activa hielo (INA, por sus siglas en inglés) cuando están bajo estrés (i.e., hambre o temperaturas bajas, e.g., Murray et al., 2012). Por lo tanto, es muy probable que la *C. pauculus* podría haber secretado la proteína INA y esa sea la razón de su buena eficiencia como INP.



La *C. pauculus* pertenece al género *Cupriavidus*, también conocida como *Ralstonia*. Las *Cupriavidus*, bacterias gram-negativas (Yabuuchi et al., 1995), han sido aisladas de piscinas de hidroterapia (Aspinall & Graham, 1989), agua contaminada (Anderson et al., 1997), ambientes clínicos (Azcona-Gutiérrez et al., 2008), equipos médicos como soluciones nebulizadoras (Oie et al., 2006), trampas para fregaderos de hospitales (Butler et al., 2022), y agua mineral embotellada (Manaia et al., 1990).

El género *Cupriavidus* fue encontrado en suelos (Makkar & Casida, 1987; Kageyama et al., 2005), plantas (Estrada-de los Santos et al., 2012), y agua (Wyndham et al., 1994; Musso et al., 1994). Estrada de los Santos et al. (2012) reportaron a la “*Cupriavidus alkaliphilus* sp. nov.”, un grupo de bacterias aislado de la rizosfera de plantaciones agrícolas en el noreste de México. Mientras que el género *Cupriavidus* es muy bien conocido en estudios de salud, hasta donde sabemos, este no es el caso en los estudios atmosféricos. El presente estudio muestra por primera vez que la *C. pauculus* puede ser aerotransportada y además, resalta el potencial de esta bacteria para actuar como un potencial INP y la importancia en la formación de las nubes de hielo a nivel regional.

De las diferentes especies de fitoplancton analizadas, *Phaeocystis* sp. fue la mejor para actuar como INP. La *Phaeocystis* sp. es un alga marina cosmopolita e ictiotóxica (Jordan & Chamberlain, 1997). Por lo general, estas algas se encuentran predominantemente en aguas frías y templadas (Medlin & Zingone, 2007). Adicionalmente, Lange et al. (2002) reportaron su presencia en el GoM. Las especies más conocidas son la *P. globosa*, *P. pouchetii* y *P. antarctica*. El tamaño de estas especies varía entre 0.10 y 0.35  $\mu\text{m}$  (Lange et al., 2002) y aunque el tamaño es muy importante para actuar como INP, talvez su eficiencia radique en la composición química de sus exudados o membrana. Por lo tanto, se recomienda realizar más pruebas (como calentamiento, filtración o extracción de alguno de sus compuestos químicos) para detectar cual es la parte determinante para nuclear hielo de este microorganismo.

*Phaeocystis* presenta efectos nocivos como la mortalidad de animales marinos o la acumulación de espuma en las playas que afectan al turismo (Riegman et al., 1992). Sin embargo, *Phaeocystis* es muy importante en la biogeoquímica (ciclo del carbono) y es el mayor productor de 3-dimetilsulfoniopropionato (DMSP, por sus siglas en inglés), un

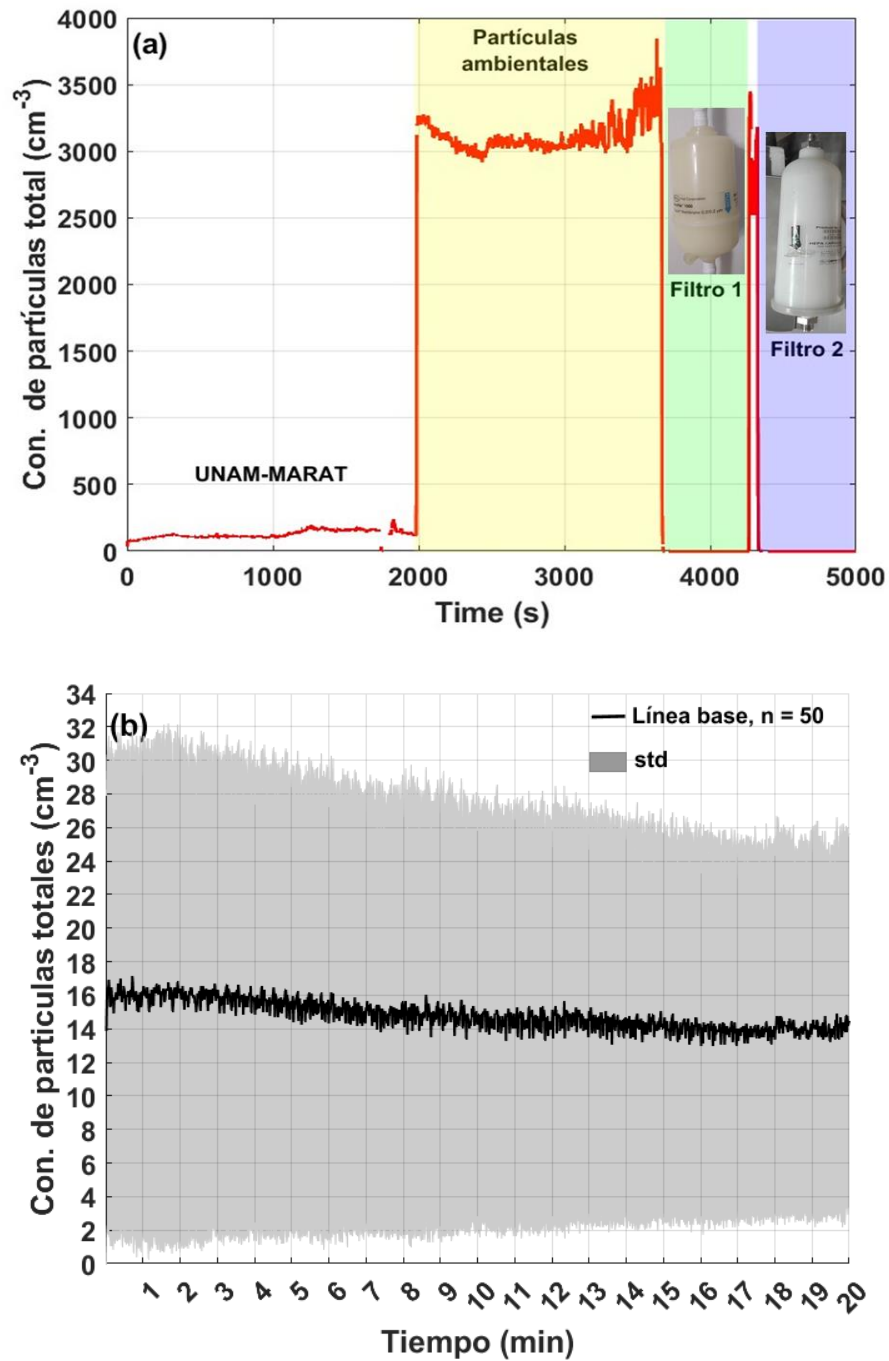
precursor del dimetilsulfuro (DMS, por sus siglas en inglés). El DMS puede influenciar la formación de nubes debido a que puede actuar como un CCN (Baumann et al., 1994; Wang et al., 2013). Debido a que los presentes resultados mostraron que la *Phaeocystis* puede actuar como INP, se pone de manifiesto que esta alga no solo puede afectar la formación de nubes a través del DMS, sino que también puede directamente contribuir a la formación de hielo en nubes más altas y por lo tanto influenciar en la precipitación local.

### **3.3. Evaluación de las capacidades del aerosol marino generado en el laboratorio para actuar como INP**

En las secciones 3.1 y 3.2 se evidenció el gran potencial que tienen las aguas del Pacífico mexicano, así como los microorganismos presentes en éstas, en la formación de MFC. Sin embargo, dado que México posee dos costas y a que es costoso realizar múltiples salidas de campo (como las de los dos cruceros), se construyó un tanque que simula la ruptura de las olas para generar el spray marino. En esta sección, el nuevo dispositivo permite analizar las capacidades nucleadoras de hielo de dichas partículas generadas a partir de aguas marinas colectadas en diferentes partes del Pacífico mexicano y del GoM (i.e., Bahía de Acapulco, Puerto de Veracruz y Bahía de Santiago-Manzanillo) en un ambiente controlado (i.e., en el laboratorio).

#### **3.3.1. Condiciones de trabajo del UNAM-MARAT**

La concentración total de partículas ( $> 10$  nm) estuvo continuamente monitoreada en el UNAM-MARAT a través de un CPC. Dado que se requiere tener un sistema aislado para tener la certeza que las partículas observadas provienen del agua marina y no del aire ambiente, el primer paso fue comprobar la eficiencia de filtrado del aire ambiente. En la Figura 31a se presenta una línea de tiempo de la concentración de partículas dentro del UNAM-MARAT sin encender la cascada. Posteriormente se midió la concentración de las partículas ambientales (parte media de la figura) las cuales oscilaban entre  $3000$  y  $3500$   $\text{cm}^{-3}$ . Por último, se evaluó la eficiencia de dos filtros diferentes, los cuales reportaron ser muy eficientes ya que la concentración media fue menor a  $0.1$   $\text{cm}^{-3}$  (parte de derecha de la figura). Al final, se escogió el filtro más nuevo de los dos disponibles. Cabe mencionar que durante este experimento se utilizó agua de llave en el tanque.



**Figura 31. Concentración de partículas de aerosol en función del tiempo. (a) Revisión de los filtros y (b) determinación de la línea base con su incertidumbre.**

Una vez confirmada la eficiencia de los filtros, se procedió a determinar la línea base de la concentración de partículas (concentración de fondo) generada con el agua que se usó en los diversos experimentos con sales estándar. Se usó agua destilada comercial, se llenó el

UNAM-MARAT y se selló. En la Figura 31b se presenta un promedio de 50 repeticiones a diferentes horas del día, diferentes días y diferentes lotes de agua. El monitoreo de partículas se realizó durante 20 minutos en cada experimento individual. Se encontró que la línea base oscila entre 13 y 17 partículas  $\text{cm}^{-3}$  (línea negra) con valores máximos de 32 partículas  $\text{cm}^{-3}$  y valores mínimos de 1.0 partículas  $\text{cm}^{-3}$  (área sombreada). Estos resultados están en concordancia con lo reportado por Prather et al. (2013), quienes encontraron una línea base  $< 20 \text{ cm}^{-3}$ .

Para comprobar que el UNAM-MARAT podía generar partículas de aerosol se utilizó sal común (NaCl) y un estándar comercial que simula la composición inorgánica del agua del océano (Instant Ocean Sea Salt, en las figuras y de aquí en adelante se referirá a este estándar como Instant). Para reproducir la salinidad promedio del mar ( $36 \text{ g kg}^{-1}$ ), la solución se preparó disolviendo 1440 g de las sales en 40 L de agua destilada (Figura 32). Se puede observar que con ambas sales se generan partículas de aerosol dado que la concentración es más alta que la línea base. Por otra parte, la concentración de partículas generadas con el Instant es mayor que la generada con la sal común. Es muy probable que esa diferencia se deba a la composición del Instant ya que la sal común está compuesta únicamente por NaCl, mientras que el Instant posee una mezcla de sales (Anexo -Tabla A3).

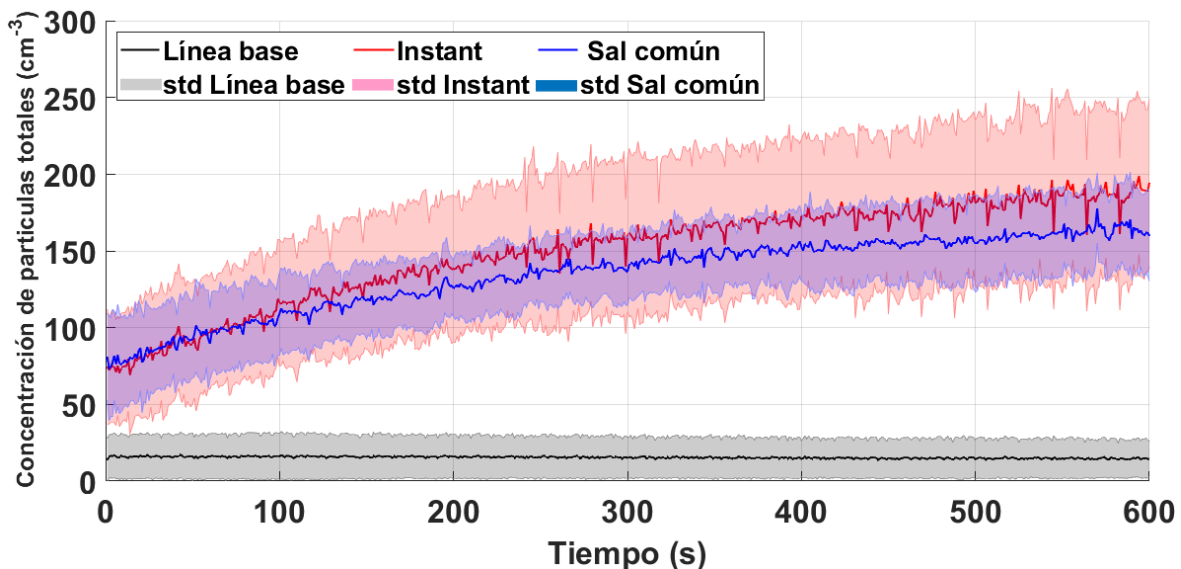


Figura 32. Concentración de partículas totales para experimentos con sal común e Instant.

Con el fin de evaluar la importancia de la cascada en la generación de las partículas de aerosol y buscar identificar la configuración que genere la mayor concentración de las partículas, se realizaron experimentos con el Instant y cuatro diferentes cascadas (Tabla 9, Figura 33a). La cascada A fue la que menor cantidad de partículas produjo, mientras que las mayores concentraciones se obtuvieron con las cascadas C y D (Figura 33b). Como se indica en la Tabla 9, la longitud de la ranura de la cascada D es más grande que la del resto de cascadas, lo que indica que la longitud de la ranura es una variable importante para aumentar la cantidad de partículas. Por otro lado, de los experimentos realizados se puede inferir que el número de orificios del tubo interno, así como su diámetro, juegan un papel secundario en la generación de partículas. Una mayor longitud de ranura implica que la “ola” que se genera artificialmente es de mayor tamaño lo cual es positivo para los propósitos del UNAM-MARAT. La ola generada en el tanque al momento de entrar en el cuerpo de agua lo hace a través del sistema de hoja (plunging-water sheet system) y no por el sistema de chorro (plunging-water jet system). Stokes et al. (2013) mencionan que la forma de la caída y penetración del agua (i.e., si es tipo hoja o chorro) influye en la producción de partículas de aerosol, siendo mayor con la caída de hoja. Por otra parte, otros sistemas de generación del aerosol en tanques no han sido tan eficientes, dado que generan partículas con un rango de tamaño reducido. Fuentes et al. (2010) encontraron que en los experimentos que realizaron con fritas de vidrio y difusores de acuario pueden generar altas concentraciones de partículas, las cuales oscilan entre 0.012 y 0.018  $\mu\text{m}$ , dado que solo pueden simular el mecanismo de film drops. En cambio, con el sistema de hoja se pueden obtener distribuciones de partículas con un rango más amplio de tamaño ya que se generan partículas por ambos mecanismos i.e., film y jet drops (Stokes et al., 2013).

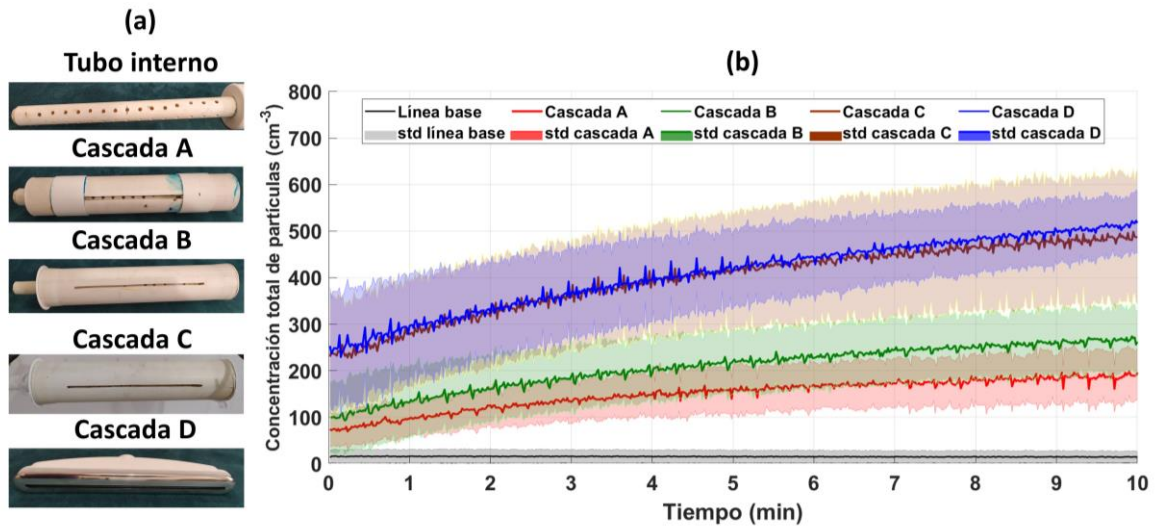


Figura 33. (a) Fotografías de las cascadas que se construyeron y evaluaron y (b) concentración de las partículas de aerosol obtenidas con cada una de las cascadas.

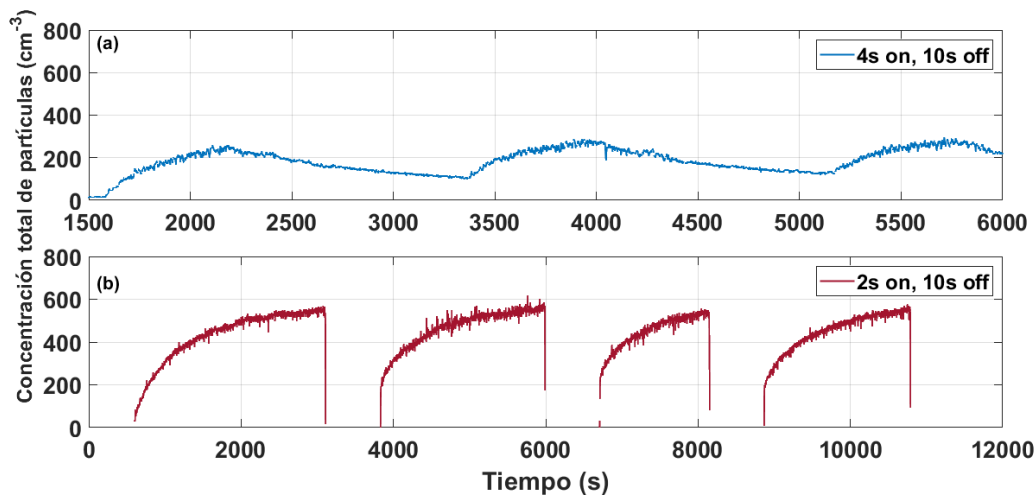
Tabla 9. Características de las diferentes cascadas que fueron construidas y evaluadas en el UNAM-MARAT.

Cascada	A	B	C	D
N° de experimentos	14	18	17	12
Longitud ranura (cm)	17.5	25.0	25.0	28.3
Ancho de la ranura (mm)	7	4	4	2
N° orificios del tubo interno	60	68	68	0
Diámetro de los orificios del tubo interno (mm)	7	7	5	0

Adicionalmente, se realizaron experimentos variando el tiempo de funcionamiento de la cascada. Dado que para la construcción del UNAM-MARAT se tomó como ejemplo el estudio realizado por Stokes et al. (2013), inicialmente se siguió su metodología la cual contempla que el tiempo adecuado para generar una cascada intermitente es 4 s encendida (on) y 10 s apagada (off); sin embargo, bajo esas condiciones las concentraciones máximas obtenidas con el UNAM-MARAT fueron de alrededor de 300 cm<sup>-3</sup> como se observa en la Figura 34a. Por lo tanto, se cambiaron dichas condiciones encontrando que 2 s encendida y

10 s apagada era la combinación ideal ya que bajo esas condiciones se obtuvieron concentraciones máximas de alrededor de 500 partículas  $\text{cm}^{-3}$  (Figura 34b). La intermitencia de la cascada es de gran importancia ya que, si ésta se usa de forma continua, afectaría al tamaño de las partículas de aerosol generadas. Wang et al. (2017) detallan que la caída continua dificulta la ruptura de las burbujas en la superficie del agua afectando de igual manera la formación de partículas por el mecanismo jet drops, que es útil para generar partículas supermicrométricas. Harb & Foroutan (2019) realizaron diversos experimentos modificando el tiempo de encendido y apagado de la cascada (3 s on y 1s off; 3 s on y 2s off; 3 s on y 3s off; 3 s on y 4s off; 3 s on y 5s off). Los autores recomiendan un tiempo de pausa más largo para que se pueda desarrollar la pluma de burbujas que serán de utilidad para producir los mecanismos de film y jet drops.

Bates et al. (1998) reportaron que las concentraciones del spray marino medidas en ambientes naturales como el Southern Ocean (ambiente marino remoto) eran  $< 500 \text{ cm}^{-3}$ . Las concentraciones alcanzadas con el Wave Channel varían entre 50 y 100 partículas  $\text{cm}^{-3}$  de spray marino y algunos experimentos con agua artificial (i.e., mezcla de sales) realizados con el MART han reportado concentraciones de partículas que varían entre 560 y 1053  $\text{cm}^{-3}$  (Thornton et al., 2023). Las diferencias en las concentraciones de partículas generadas en el MART, el Wave Channel y el UNAM-MARAT se deben al mecanismo de generación de aerosol, la composición del agua marina y al diseño del tanque. Por ejemplo, el Wave Channel utiliza un pedal que genera una perturbación para la generación de la ola y con el MART, aunque el mecanismo es igual al UNAM-MARAT, las variaciones de concentraciones se deben a que el MART es un tanque más grande con una capacidad para 210 L, mientras que el UNAM-MARAT tiene la capacidad para 80 L.



**Figura 34. Concentraciones de partículas totales en función del tiempo variando el tiempo de funcionamiento de la cascada, (a) 4 s on y 10 s off y (b) 2 s on y 10 s off.**

El último paso para caracterizar el nuevo tanque fue el de evaluar el tamaño de las partículas que allí se generan. Para ello se realizó un monitoreo de las partículas con el SMPS y el LasAir con el objetivo de evaluar si con el UNAM-MARAT se pueden generar partículas con un amplio rango de tamaño. Para esto, se preparó una solución con el Instant y se realizó el procedimiento con la cascada intermitente (2 s on, 10 s off) en 10 experimentos diferentes. La Figura 35 muestra la distribución de las partículas en función del diámetro ( $\mu\text{m}$ ). Se puede observar la distribución obtenida con el SMPS en la Figura 35a. La línea roja representa el promedio de los 10 experimentos y el área sombreada su incertidumbre. En esta figura se puede observar que hay un pico máximo de partículas entre 0.1 y 0.2  $\mu\text{m}$  de diámetro, tamaño que corresponde a la moda de acumulación. Esta moda es consistente con los datos reportados con el MART (Stokes et al., 2013). La distribución obtenida con el LasAir se presenta en la Figura 35b, en este caso se observa una mayor concentración de partículas en los tamaños más pequeños (i.e., 0.3 – 0.5  $\mu\text{m}$ ). Con ambas técnicas fue posible demostrar que con el UNAM-MARAT se pueden generar partículas de aerosol marino con tamaños que varían entre 30 nm y 10  $\mu\text{m}$ .



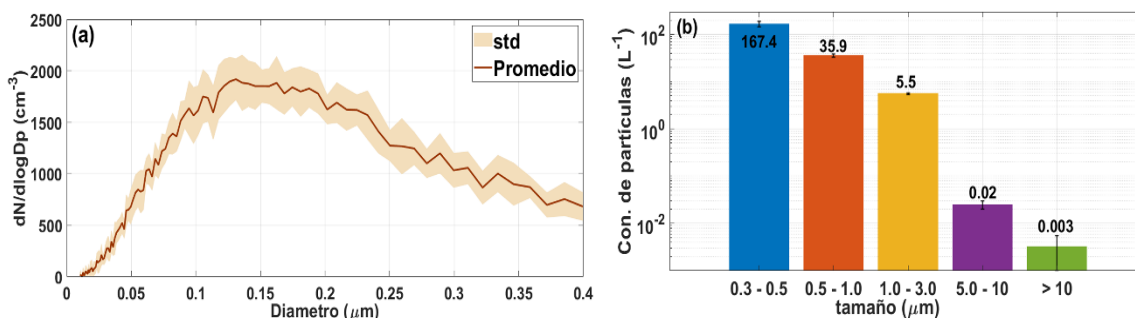
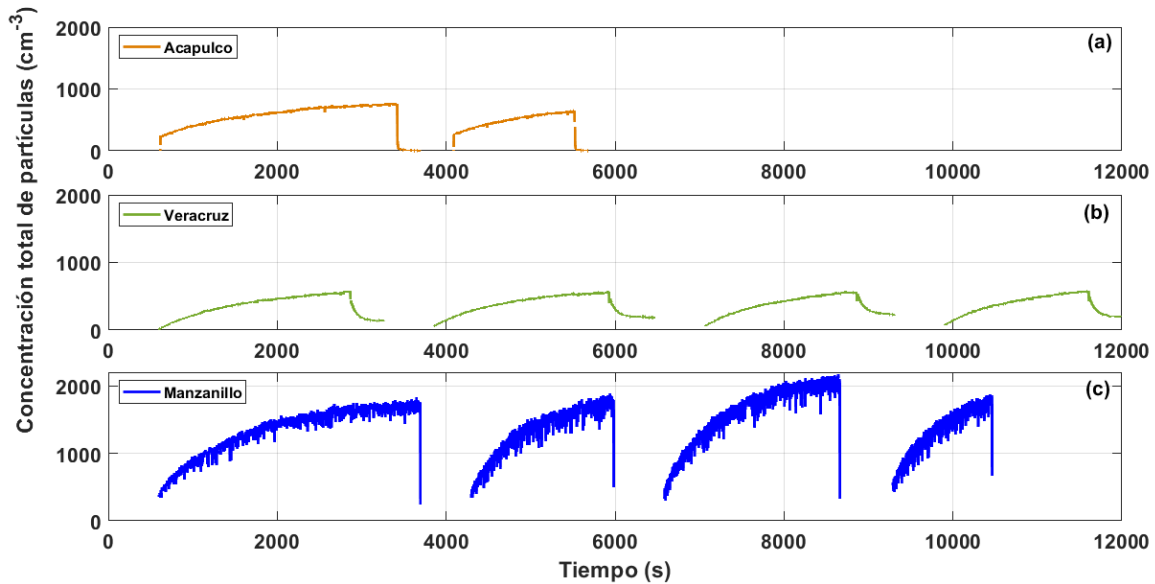


Figura 35. Distribución de partículas de aerosol obtenida con el Instant. (a) SMPS y (b) LasAir.

### 3.3.2. Generación de aerosol marino con el UNAM-MARAT

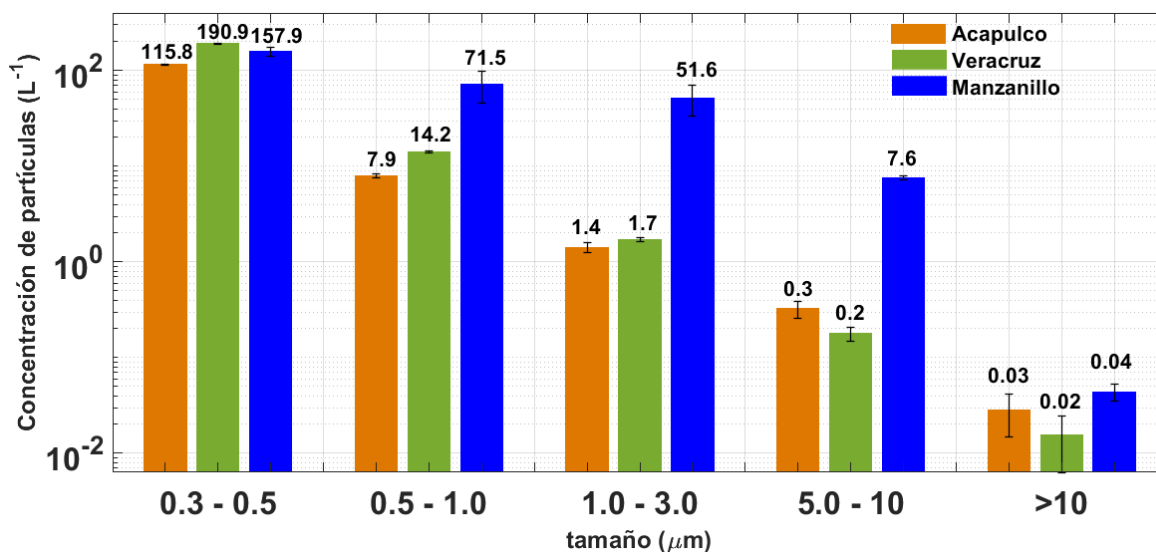
Se realizaron experimentos de generación de aerosol marino con diferentes muestras de agua de mar. En la Figura 36 se muestra la concentración de partículas en función del tiempo para las muestras colectadas en la Bahía de Acapulco (Figura 36a), el Puerto de Veracruz (Figura 36b) y de la Bahía de Santiago en Manzanillo (Figura 36c). Los resultados que se presentan en esta sección para las aguas de la Bahía de Santiago en Manzanillo corresponden a las muestras de agua colectadas el 09 de abril del 2022, las cuales fueron transportadas hacia la Ciudad de México, como ocurrió con las muestras de Acapulco y Veracruz. Los experimentos de generación de aerosol se llevaron a cabo el 25 de abril del 2022. En la Figura 36 se pueden evidenciar diferencias en la cantidad de partículas que son generadas a partir de cada muestra, donde la mayor cantidad de partículas generadas con el UNAM-MARAT fue observada en las muestras de Manzanillo, con concentraciones máximas entre 1800 y 2000  $\text{cm}^{-3}$ , mientras que las más bajas fueron observadas en las muestras de Veracruz (570 y 590  $\text{cm}^{-3}$ ). Esta variación respecto a la procedencia de las muestras puede deberse a la diferencia de la composición (sales y materia orgánica) entre ellas dado que el equipo usado para generar las muestras es el mismo y el protocolo usado fue idéntico. Por otro lado, cabe mencionar que en el momento de recolectar las muestras de Manzanillo se observó un agua muy turbia resultado de la descomposición de materia orgánica, en cambio las muestras de Acapulco y Veracruz, colectadas por terceros, tenían una apariencia más clara que las aguas de Manzanillo. Thornton et al. (2023) reportan la importancia de la composición de las aguas de mar en la concentración de las partículas. Los autores realizaron experimentos en el MART creando

microcosmos con una diatomea (*Thalassiosira weissflogii*) y una cianobacteria (*Synechococcus elongatus*) y observaron concentraciones de partículas que variaban entre  $1 \times 10^6$  y  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  para ambas especies e incluso muestran picos de hasta  $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  para las aguas que contenían a la *Thalassiosira weissflogii*. Mayer et al. (2020) reportan concentraciones de partículas que varían entre 400 y  $500 \text{ cm}^{-3}$  para un experimento con agua marina recolectada en Scripps Pier ( $32^\circ 49' 58.12'' \text{ N}$ ,  $-117^\circ 16' 16.58'' \text{ O}$ ) en el Océano Pacífico a la cual se le agregó nutrientes para promover afloramientos de fitoplancton.



**Figura 36. Concentración total de partículas de aerosol generadas a partir de las muestras de agua colectadas en (a) Bahía de Acapulco, (b) Puerto de Veracruz y (c) Manzanillo.**

Al comparar la concentración de las partículas en función de su tamaño (Figura 37) se encontró que las concentraciones más altas se encuentran en partículas cuyo tamaño oscila entre  $0.3$  y  $0.5 \mu\text{m}$  en los tres sitios de muestreo. Al igual que en la Figura 36 se observó que las concentraciones más altas se encontraron en las muestras de Manzanillo para partículas con diámetros entre  $0.5$  y  $10 \mu\text{m}$  (Figura 37). Los números que se muestran en la parte superior de las barras corresponden a la concentración promedio de las partículas de aerosol.



**Figura 37. Distribución de las partículas de aerosol en función de su tamaño.**

En la Figura 37 se puede observar que con el UNAM-MARAT se pueden obtener partículas de la moda gruesa ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Por lo general, las partículas que se encuentran en este rango corresponden a sal marina ( $\text{NaCl}$ ) y partículas biológicas (células completas o fragmentadas de bacterias, fitoplancton, macrogeles y partículas transparentes exopoliméricas, TEP) (Prather et al., 2013; Verdugo et al., 2004).

Con el ánimo de entender las diferencias entre las diferentes muestras de aguas marinas, desde el punto de vista químico, se analizó la concentración de iones en función del tamaño de partícula (Figura 38). Lamentablemente, hubo problemas con las muestras de Acapulco y no pudieron ser procesadas para este análisis puntual. Es evidente que, al tratarse de partículas de origen marino, los iones mayoritarios son  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  como se observa en la Figura 38. Una tendencia interesante, es que a medida que el tamaño de las partículas disminuye, las concentraciones de iones como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  incrementa. Esto está en concordancia con los resultados reportados por Prather et al. (2013), quienes reportan que partículas submicrométricas poseen una gran fracción de contenido orgánico donde se pueden encontrar especies de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  formando interacciones con especies orgánicas tales como carbohidratos, proteínas y lípidos.

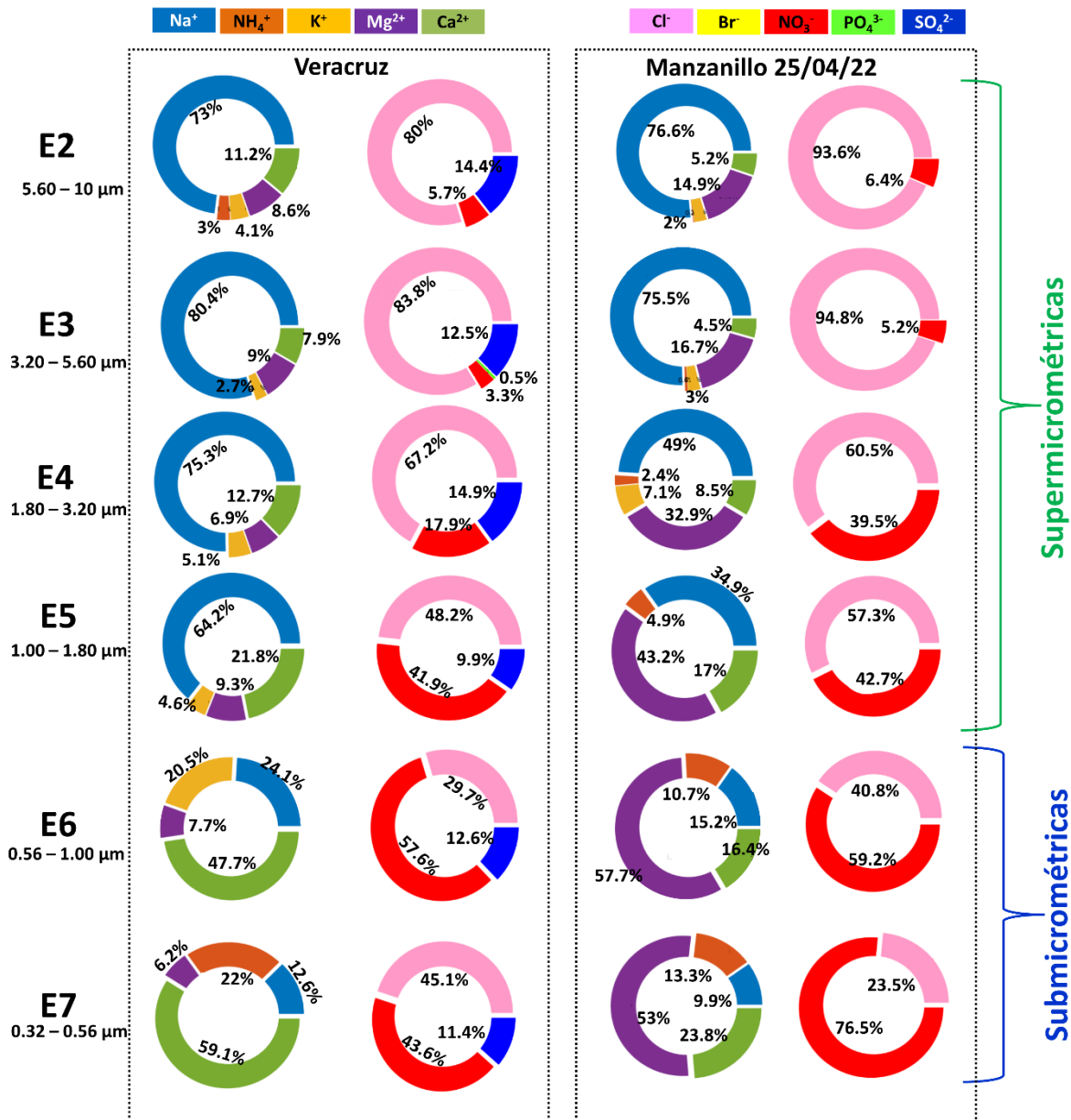


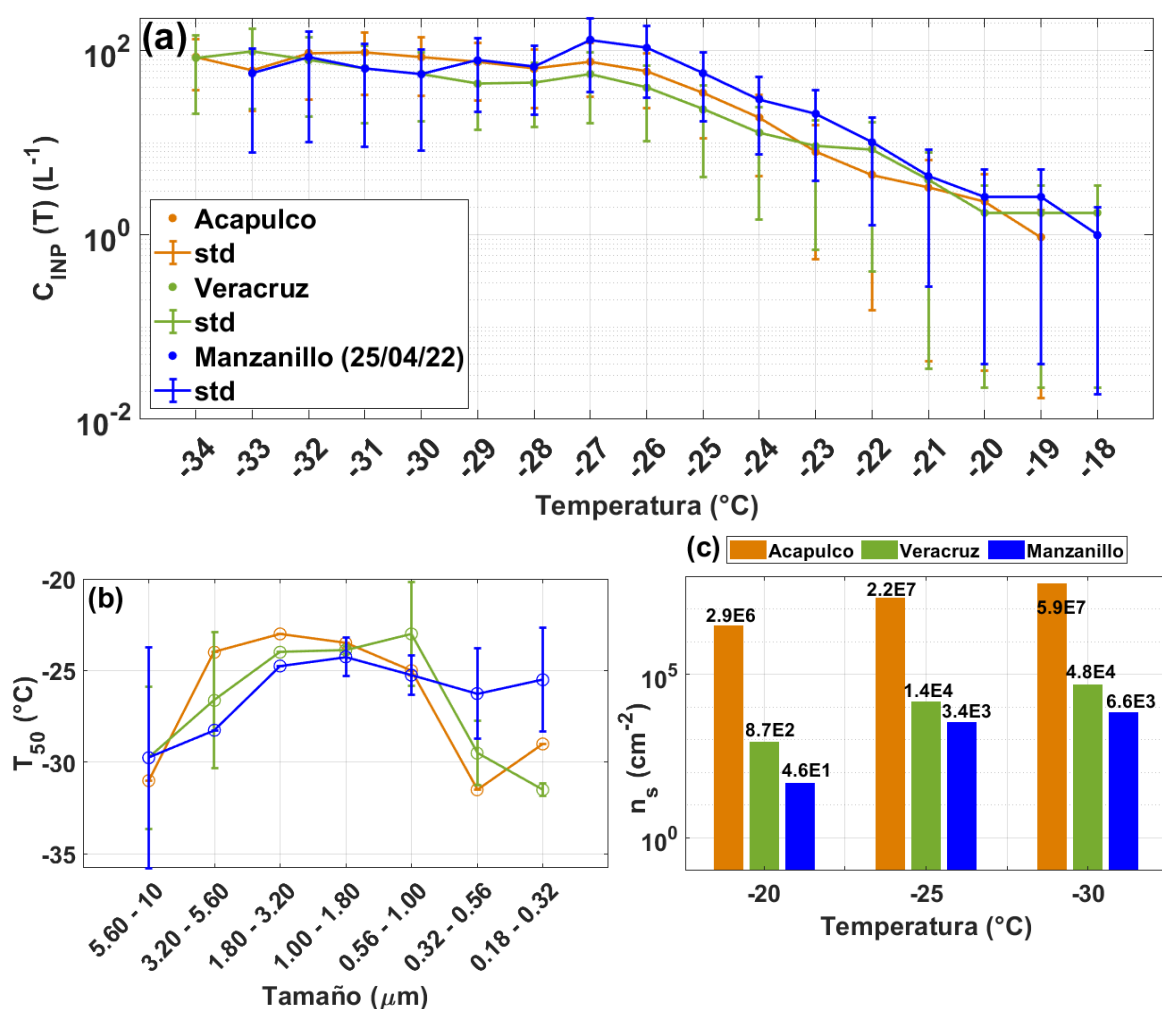
Figura 38. Concentración de iones ( $\text{mg L}^{-1}$ ) para cada etapa del MOUDI para las aguas colectadas en Veracruz (paneles izquierdos) y Manzanillo (paneles derechos). Las gráficas de pastel de la izquierda de cada grupo corresponden a los cationes y los de la derecha a los aniones.

En cuanto a los aniones, se encontró que la concentración del ion  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  incrementa a medida que disminuye el tamaño de las partículas. El ion amonio puede estar presente debido a la descomposición de materia orgánica o excreciones del zooplancton y la presencia del ion nitrato se puede atribuir a la disponibilidad de nutrientes en el medio, al igual que en el caso anterior (con los iones calcio y magnesio), es probable que estos iones

realicen interacciones con las sustancias exopoliméricas coloidales (compuestos de lípidos, proteínas, ácidos nucleicos y polisacáridos) presentes en el agua de mar (Verdugo, 2012). Es necesario más análisis para probar esta hipótesis. Por otra parte, es destacable la presencia del ion sulfato en las muestras de Veracruz, que puede ser el resultado de contaminación por parte de los buques, ya que la toma de muestras fue muy cercana al Puerto de Veracruz.

En la Figura 39a se muestra la concentración de los INPs para los tres sitios de muestreo en función de la temperatura. Se encontró que los rangos de temperatura a los que las diferentes muestras fueron capaces de nuclear hielo son -19 a -34°C, -18 a -34°C, y -18 a -33°C para Acapulco, Veracruz y Manzanillo, respectivamente. Las concentraciones de INPs variaron entre 0.9 - 95.4 L<sup>-1</sup> para Acapulco, 1.7 - 97.5 L<sup>-1</sup> para Veracruz y 0.9 - 130.7 L<sup>-1</sup> para Manzanillo. De lo anterior se puede inferir que no hay diferencias significativas en las concentraciones de INPs entre las aguas recolectadas en los tres sitios de muestreo. En un experimento llevado a cabo con el MART y agua de mar colectada cerca de SIO, DeMott et al. (2016) encontraron que las concentraciones de INPs variaban entre 1 x 10<sup>-3</sup> y 1 x 10<sup>3</sup> L<sup>-1</sup>, y reportan temperaturas de nucleación de hielo entre -7 y -30°C. Los resultados observados en las muestras de aerosol marino generadas con el UNAM-MARAT están dentro del rango reportado por DeMott et al. (2016). Además, los resultados en este estudio coinciden con lo reportado por McCluskey et al. (2017), quienes encontraron que las partículas generadas en el MART con aguas colectadas cerca del SIO y estimuladas para producir afloramientos de fitoplancton pueden nuclear hielo entre -7 y -32°C y que las concentraciones de INPs varían entre 1 x 10<sup>-3</sup> y 1 x 10<sup>1</sup> L<sup>-1</sup>. Por otro lado, Thornton et al. (2023) después de realizar mesocosmos con una diátomea (*Thalassiosira weissflogii*) y una especie de cianobacteria (*Synechococcus elongatus*) individualmente en el MART, reportan que las partículas de aerosol generadas con el MART, exhiben temperaturas de congelamiento de hielo entre -14 y -32°C. Los anteriores estudios, concluyen que las temperaturas de congelamiento más cálidas de sus experimentos coinciden con picos de afloramientos de sus mesocosmos. La diferencia con los experimentos realizados con el UNAM-MARAT es que en los experimentos usando nuestro tanque no se agregó ningún tipo de medio de cultivo para provocar afloramientos.

En la Figura 39b se muestra una comparación de eficiencia de las habilidades nucleadoras de hielo (en términos de  $T_{50}$ ) de las partículas generadas en el UNAM-MARAT para los tres lugares de muestreo en función del tamaño de partícula. En esta grafica se puede observar que las partículas con tamaño entre  $0.56 - 1.8 \mu\text{m}$ , para todos los lugares de muestreo, mostraron ser las más eficientes como INPs, dado que sus  $T_{50}$  son más altas ( $T_{50} > -25.3^\circ\text{C}$ ). Para la muestra de Manzanillo, partículas muy pequeñas (i.e.,  $0.18$  a  $0.32 \mu\text{m}$ ) manifestaron mejores  $T_{50}$  que los otros lugares de muestreo; sin embargo, no se puede inferir cual muestra presentó mejor eficiencia dado que no se observa una clara tendencia para cada sitio de muestreo.



**Figura 39. Variables para evaluar la habilidad de los núcleos de glaciación para los tres sitios de muestreo (a) concentración de INP en función de la temperatura, (b) valor promedio de  $T_{50}$  en función del tamaño de partícula y (c) valores  $n_s$  en función de la temperatura.**

Como se mencionó anteriormente, la  $n_s$  es una métrica robusta y cuantitativa para comparar las capacidades nucleadoras de hielo del aerosol (Holden et al., 2021). Por lo tanto, se calculó el  $n_s$  para cada muestra como se muestra en la Figura 39c. Se encontró que las  $n_s$  más altas y más bajas son las derivadas de las muestras de Acapulco y Manzanillo, respectivamente. Si bien de las tres muestras analizadas la concentración de partícula fue mayor en las aguas de Manzanillo (Figuras 36 y 37), esta muestra presentó los valores  $n_s$  más bajos indicando que las partículas emitidas de esta muestra de agua tienen menos sitios activos para la nucleación de hielo. DeMott et al. (2016) y McCluskey et al. (2017) reportan valores de  $n_s$  altos del orden de  $1 \times 10^5$  y  $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ , respectivamente, los cuales coinciden con los valores encontrados en el presente trabajo (Anexos-Tabla A2).

### 3.3.3. Correlación de $T_{50}$ con la concentración de iones

Para evaluar la correlación de los iones con la eficiencia en la nucleación de hielo, se calcularon los coeficientes de Spearman entre la concentración de algunos iones (dado que algunos no pudieron ser determinados en ciertos tamaños de partículas) y  $T_{50}$ . La figura 40 muestra los coeficientes de correlación (números azules) y sus respectivos valores p (números amarillos, significativos si  $p < 0.05$ ). Los colores más oscuros indican una correlación positiva, mientras que los colores claros muestran una correlación negativa.

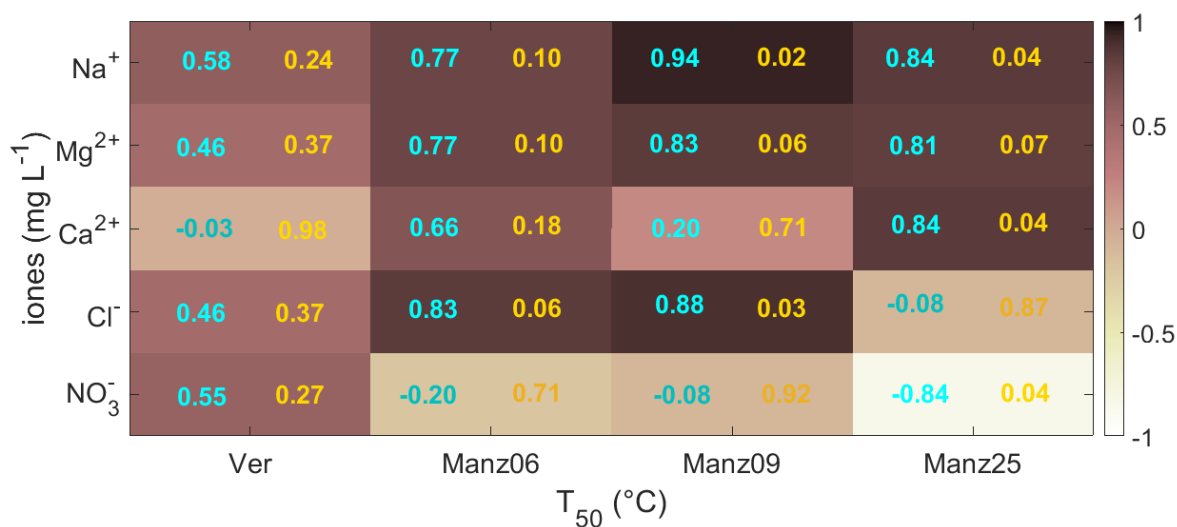


Figura 40. Coeficientes de correlación de Spearman (azul) entre la concentración de iones y  $T_{50}$ . Valor p (amarillo)

De manera general, se observa una mejor correlación con las muestras de agua colectadas en Manzanillo que en Veracruz. Además, los más altos coeficientes de Spearman se muestran para las muestras colectadas el segundo día (en el cual las aguas eran turbias). Teniendo en cuenta que una cantidad alta de iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  está asociada con partículas marinas cuya composición está dominada por compuestos de tipo orgánico, se puede inferir que el agua colectada el día 09/04/22 estaba enriquecida en material orgánico y por lo tanto, la eficiencia para nuclear hielo de las partículas colectadas de esta agua fue alta.

#### **3.3.4. Influencia en el transporte de muestras de agua de mar hacia la CDMX**

Con el objetivo de evaluar si el transporte de las muestras desde el punto de recolección hasta la CDMX tiene algún efecto sobre las partículas de aerosol generadas en el UNAM-MARAT en cuanto a la capacidad para nuclear hielo, se tomaron dos muestras de agua en el mismo punto en Manzanillo. Los resultados que se muestran para Manzanillo 09/04/22 hacen referencia a los experimentos realizados al segundo día de su recolección (experimentos realizados en Manzanillo), y los resultados para las muestras de Manzanillo 25/04/22, se refieren a los experimentos realizados después de 15 días de su recolección (experimento llevado a cabo en la CDMX). La muestra no se preservó para mantener las condiciones a las que se sometieron las muestras de agua colectadas en Acapulco y Veracruz.

En la Figura 41a se muestra la concentración de partículas totales para las dos muestras de Manzanillo. Se encontraron diferencias entre ellas dado que la concentración de partículas es más alta en la muestra del 25 de abril de 2022 (panel inferior). Por otra parte, la Figura 41b muestra que la mayor concentración de partículas con tamaños entre 0.3 y 1.0  $\mu\text{m}$  y las  $> 10 \mu\text{m}$  fue reportada en la muestra del 25 de abril de 2022. Sin embargo, para partículas con tamaños entre 1.0 y 10  $\mu\text{m}$  la muestra del 09 de abril del 2022 presentó la mayor concentración de partículas.



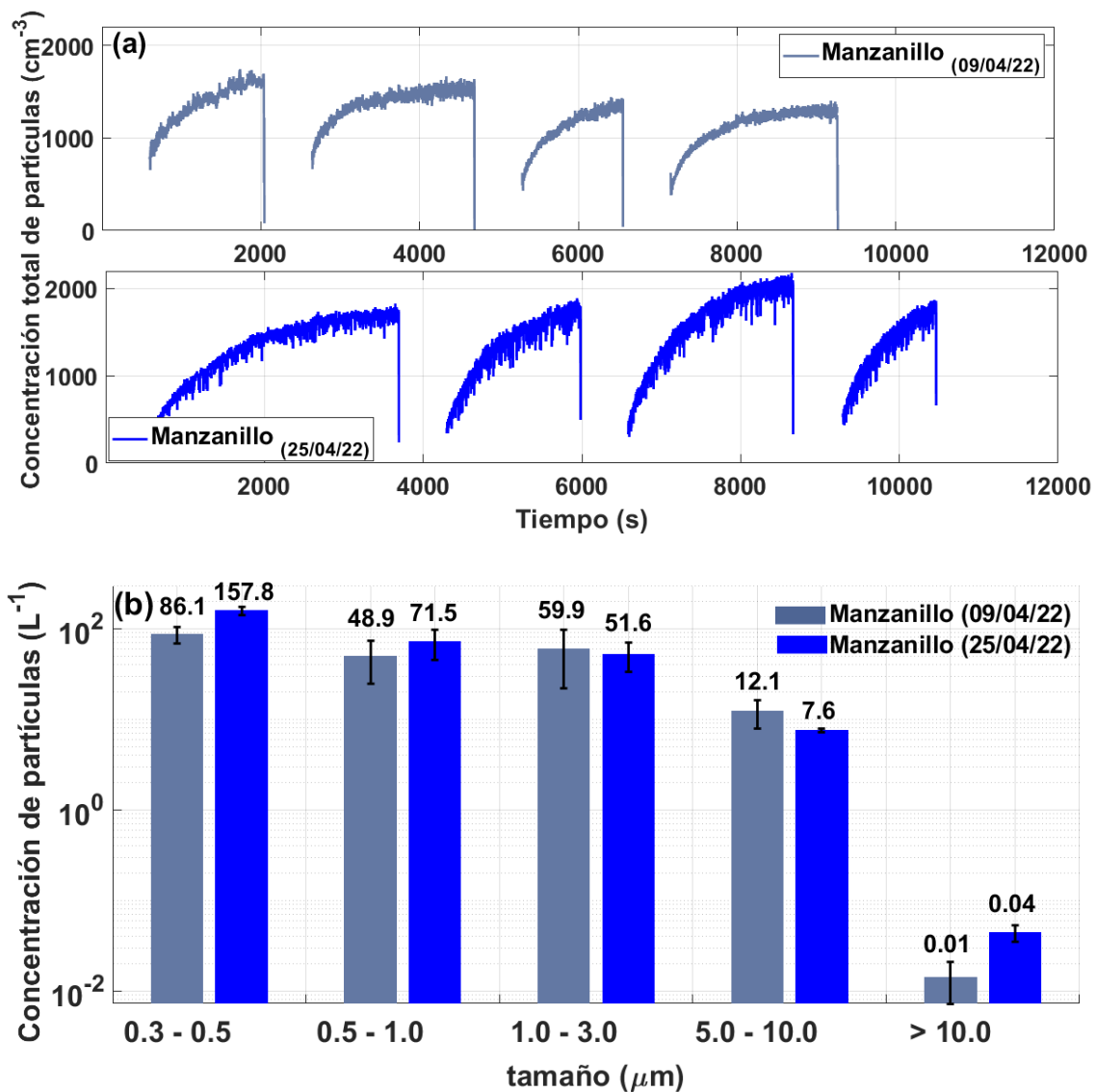


Figura 41. Concentración de partículas para las tres muestras recolectadas en Manzanillo. (a) Concentración total de partículas y (b) Concentración de partículas en función de su tamaño.

Dado que se observó que el transporte de las muestras puede producir mayor cantidad de partículas (Figura 41), se analizó si esos cambios también impactan en sus habilidades como INPs. Se calcularon los valores  $n_s$  para tres rangos de temperatura (i.e., -20, -25, y -30°C). La Figura 42 muestra que los valores  $n_s$  siempre fueron mayores en las muestras analizadas el 25/04/2022 (muestra envejecida). Esto puede ser un indicativo que durante el transporte de la muestra la actividad biológica continuó y esto puede reflejarse en el incremento de los valores de  $n_s$ . Al comparar con estudios que llevaron a cabo experimentos de mesocosmos donde hubo días de bajo y alto afloramiento de fitoplancton, las

concentraciones reportadas en el presente estudio son menores que las reportadas por DeMott et al. (2016) y cercanas a las reportadas por McCluskey et al. (2017). Una explicación para esta baja concentración puede ser que las muestras (Manzanillo, Acapulco y Veracruz) se analizaron tal cual se las tomo del mar, mientras que en los estudios anteriores (DeMott et al. (2016) y McCluskey et al. (2017)) se provocaron afloramientos de fitoplancton. Si bien, las concentraciones son bajas, estas partículas de las costas mexicanas pueden influir en la formación de nubes de hielo.

En cuanto a la concentración de iones no se observaron cambios significativos entre las muestras de partículas de aerosol colectadas el 09/04/22 y el 25/04/22, dado que sus porcentajes fueron relativamente similares en cada una de las etapas. Pero si hubo diferencias con las muestras colectadas el 06/04/22, dado que este día el agua era menos turbia indicando menor cantidad de materia orgánica. Como se mencionó anteriormente, la concentración de iones como  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  está asociado con la presencia de material orgánico, con estos resultados se puede confirmar que había mayor concentración de materia orgánica el segundo día de muestreo en el mar (09/04/22), la cual se traduce en una mayor concentración de partículas que pueden nuclear de hielo derivadas de la recolección del día 09/04/22 (Figura 42).

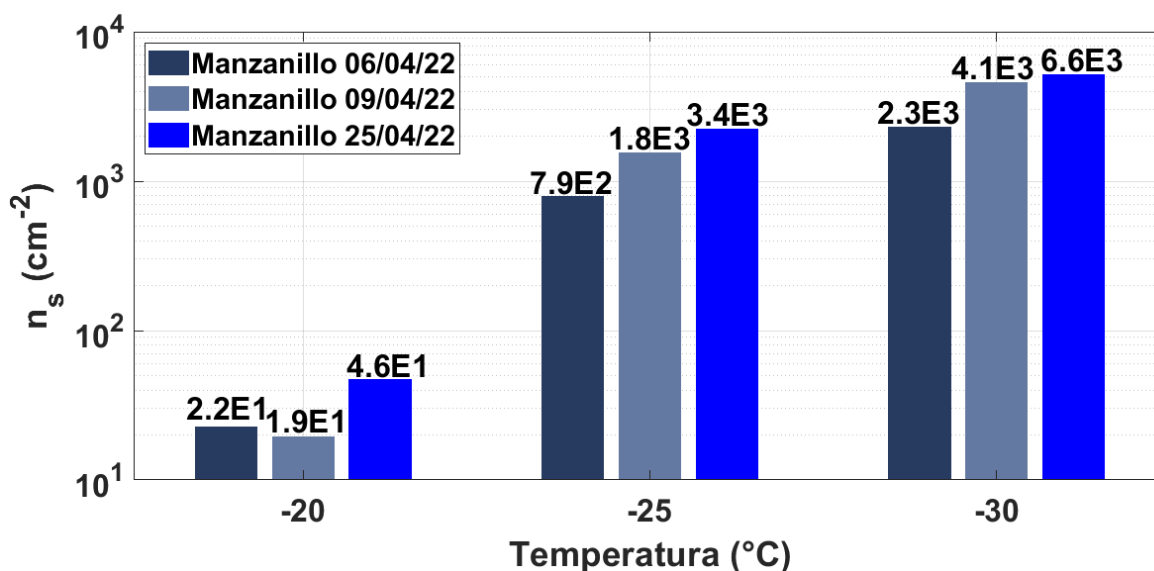


Figura 42. Valores  $n_s$  en función de la temperatura para las muestras de Manzanillo.

## IV. Conclusiones

### *Evaluación de las habilidades nucleadoras de hielo de las aguas profundas (entre 3 y 500 m) de la Costa Pacífica mexicana*

En la primera parte del presente trabajo se evaluó por primera vez las habilidades nucleadoras de hielo de aguas colectadas en las costas mexicanas del Océano Pacífico a diferentes profundidades. Algunas propiedades fisicoquímicas (temperatura de agua de mar, salinidad y concentración de clorofila-a) de las muestras colectadas en la WBCP y el GoC revelan diferencias importantes que pueden impactar en la presencia de INPs. Las concentraciones de nutrientes fueron más bajas en las muestras de agua superficiales comparadas a las aguas profundas y se encontró que las diatomeas fueron el género dominante seguido de dinoflagelados en ambos cruceros (i.e., la WBCP y el GoC).

Los resultados encontrados indican que las muestras colectadas en la WBCP y el GoC tenían INPs capaces de iniciar la nucleación de hielo a temperaturas tan altas como  $-10^{\circ}\text{C}$ . Aunque la eficiencia de nucleación de hielo en ambos conjuntos de muestras resultó ser comparable, como se esperaba, se observó que la eficiencia como INPs disminuye con la profundidad. Las concentraciones de INPs calculadas para las muestras del Océano Pacífico mexicano resultaron ser comparables con las concentraciones reportadas en el GoM, pero dos órdenes de magnitud más bajas que las concentraciones medidas para latitudes altas.

Aunque las concentraciones de INPs encontradas en las aguas de las costas mexicanas del Océano Pacífico fueron bajas, con este estudio se demostró que puede existir material nucleante de hielo disperso en la columna de agua y pueden contribuir a la formación de MFC. Sin embargo, un estudio para caracterizar INPs presentes en la capa de mezcla marina en el Océano Pacífico mexicano bajo diferentes temporadas contribuiría a complementar el presente estudio.

Los resultados relacionados con las concentraciones de nutrientes sugieren que en las aguas de los sitios de estudio se presentaron surgencias, las cuales son de gran importancia en el desarrollo de la actividad biológica, lo que conlleva a la presencia de material biológico como azúcares, carbohidratos, ácidos nucleicos y material proteico que podrían ser relevantes en las capacidades de las partículas para actuar como INPs.

### ***Determinación de las capacidades para actuar como INP de diversos microorganismos (bacterias, hongos y fitoplancton) marítimos y continentales colectados en México***

En la segunda parte del presente trabajo se analizó la capacidad para nuclear hielo de diferentes bacterias, hongos y especies de fitoplancton. Se encontró que el 91% de los 56 microorganismos analizados no fueron INPs eficientes y por lo tanto su influencia en la formación de MFC es mínima.

Aunque la mayoría de las especies evaluadas poseen una capacidad entre moderada y pobre para nuclear hielo, especies como *Cupriavidus pauculus* y *Phaeocystis* sp. fueron identificadas como nuevas especies biológicas con gran capacidad para actuar como INPs.

Se demostró que existe una variabilidad significativa en las propiedades de nucleación de hielo de especies del mismo género, esto indica que las generalizaciones acerca de las propiedades de nucleación de hielo de géneros o niveles taxonómicos superiores pueden no ser apropiadas.

Aunque las 56 especies (bacterias, hongos y fitoplancton) analizadas parecen ser un gran número, estudios similares usando microorganismos tropicales son deseados ya que los trópicos han sido poco estudiados y son una gran fuente de bio-partículas las cuales están relacionadas con INPs eficientes. Se espera que las bio-partículas emitidas localmente afecten la formación de MFC y el ciclo hidrológico a escala regional.

### ***Evaluación de las capacidades del aerosol marino generado en el laboratorio para actuar como INP***

Se construyó un dispositivo (UNAM-MARAT) para generar spray marino a través de la simulación de la ruptura de olas. El UNAM-MARAT fue diseñado con el objetivo de evaluar la capacidad de las partículas de aerosol para actuar como núcleos de hielo a partir de aguas colectadas en diferentes puntos de las costas mexicanas (Bahía de Acapulco, Puerto de Veracruz y Bahía de Santiago-Manzanillo).

Se encontró que para obtener concentraciones de partículas superiores a 500 partículas  $\text{cm}^{-3}$ , el UNAM-MARAT se debe operar con 40 L de la muestra a tratar, una cascada con una longitud de ranura de 28.3 cm y una cascada intermitente con un tiempo de funcionamiento de 2 s encendida y 10 s apagada.

Se observó que las aguas colectadas en Manzanillo contenían una mayor cantidad de partículas de aerosol en comparación con las muestras recolectadas en Veracruz y Acapulco. Adicionalmente, se determinó que la concentración de INPs en las tres muestras fluctuaron entre 0.9 - 130.7 L<sup>-1</sup> en un rango de temperatura entre -18 y -34°C, consistentes con otros experimentos realizados en sistemas similares. Sin embargo, las partículas obtenidas del agua de Manzanillo mostraron tener los valores más bajos de densidad de sitios activos para nuclear hielo ( $n_s$ ), lo que indica que tiene menos sitios activos para desencadenar la nucleación de hielo.

De acuerdo al análisis llevado a cabo por cromatografía de intercambio iónico, se evidenció que, al disminuir el tamaño de partícula, concentraciones de iones como Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aumentaban, indicando de manera indirecta la presencia de material orgánico disuelto que puede contener proteínas, azúcares, carbohidratos o lípidos, los cuales facilitan la nucleación de hielo.

Por último, se encontró que el transporte de las muestras desde la costa (punto de recolección) a la Ciudad de México puede contribuir al aumento de partículas de spray marino, pero no afecta de manera significativa la eficiencia de nucleación de hielo de dichas partículas.

En resumen, se confirmó que las aguas tanto del Golfo de México como el Océano Pacífico mexicano contienen material capaz de nuclear hielo pudiendo con ello llegar a tener un impacto en el ciclo hidrológico regional. Aunque este material se encuentre menos concentrado a grandes profundidades (i.e., 500 m), al alcanzar la superficie del océano puede ser una fuente importante de INPs, especialmente en ausencia de otras fuentes de partículas de aerosol (i.e., desiertos, vegetación, volcanes). De la gran cantidad de microorganismos o subproductos que pueden ser emitidos hacia la atmósfera, procedentes de regiones mexicanas, solo una cantidad muy restringida puede comportarse como INPs e influir en formación de nubes de hielo a nivel local y regional.

## V. Perspectivas

Dado que México está rodeado por dos grandes masas de agua como lo son el Océano Pacífico y el Océano Atlántico, es de gran interés profundizar en estudios relacionados con las habilidades nucleadoras de hielo de las partículas que son emitidas desde el mar. Se recomienda realizar estudios que ayuden a explicar la transferencia de partículas marinas del océano a la atmósfera. Para ellos, será necesario recolectar muestras desde una profundidad específica (aguas someras, SSW), de la microcapa superficial del mar (SML) y de la atmósfera cercana a la superficie del mar (aerosol) en un mismo punto.

Dada la importancia de las bio-partículas en la formación de nubes mixtas, así como su abundancia y variedad en latitudes tropicales, se recomienda seguir profundizando en esta fascinante área de investigación tratando de evaluar muchas más especies para encontrar especies endémicas que puedan actuar como INPs. Por otro lado, con dichos experimentos se trata de responder la siguiente pregunta: ¿cuál es la característica biológica o química que le da esa capacidad para actuar como núcleo de glaciación?

Teniendo en cuenta los resultados satisfactorios obtenidos con el UNAM-MARAT, sería interesante realizar experimentos donde se pueda controlar y evaluar el rol de la salinidad, temperatura, pH, concentración de clorofila, viscosidad y turbidez a las muestras de aguas empleadas para la generación de partículas.

Por último, se recomienda profundizar en la caracterización química tanto de las aguas marinas como del spray marino con un especial enfoque en el carbono total (y orgánico), así como en determinar si compuestos como macromoléculas de origen biológico están relacionados con la capacidad del spray marino de actuar como INPs.

## Bibliografía

- Aceves, G., Jiménez-Rosenberg, S. P. A., & Durazo, R. (2019). Fish larvae as indicator species of interannual environmental variability in a subtropical transition area off the Baja California peninsula. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 169–170(July), 104631. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2019.07.019>
- Alpert, P. A., Aller, J. Y., & Knopf, D. A. (2011). Ice nucleation from aqueous NaCl droplets with and without marine diatoms. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(12), 5539–5555. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5539-2011>
- Alpert, P. A., Kilthau, W. P., O'Brien, R. E., Moffet, R. C., Gilles, M. K., Wang, B., Laskin, A., Aller, J. Y., & Knopf, D. A. (2022). Ice-nucleating agents in sea spray aerosol identified and quantified with a holistic multimodal freezing model. *Science Advances*, 8(44), 1–12. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq6842>
- Alvarez, S., & Lara, J. R. (1991). The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In J. . Dauphin & B. Simoneit (Eds.), *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. American Association of Petroleum Geologists. <https://doi.org/10.1306/m47542c26>
- Anderson, R. R., Warnick, P., & Schreckenberger, P. C. (1997). Recurrent CDC group IVc-2 bacteremia in a human with AIDS. *Journal of Clinical Microbiology*, 35(3), 780–782. <https://doi.org/10.1128/jcm.35.3.780-782.1997>
- Andreae, M. O., & 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. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001>
- Aquatic. (2017). *Botella Niskin*. AquaticBioTechnology. <https://aquaticbiotechnology.com/instrumental-para-agua/botella-niskin>
- Aspinall, S. T., & Graham, R. (1989). Two sources of contamination of a hydrotherapy pool by environmental organisms. *Journal of Hospital Infection*, 14(4), 285–292. [https://doi.org/10.1016/0195-6701\(89\)90068-6](https://doi.org/10.1016/0195-6701(89)90068-6)
- Azcona-Gutiérrez, J. M., Buendía-Moreno, B., Sáez-Nieto, J. A., & López-Brea-Calvo, M.

- (2008). Aislamiento de *Cupriavidus pauculus* en la unidad de cuidados intensivos. *Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica*, 26(6), 397–398. <https://doi.org/10.1157/13123848>
- Bates, T. S., Kapustin, V. N., Quinn, P. K., Covert, D. S., Coffman, D. J., Mari, C., Durkee, P. A., De Bruyn, W. J., & Saltzman, E. S. (1998). Processes controlling the distribution of aerosol particles in the lower marine boundary layer during the first aerosol characterization experiment (ACE 1). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D13), 16369–16383. <https://doi.org/10.1029/97JD03720>
- Baumann, M. E. M., Brandini, F. P., & Staubes, R. (1994). The influence of light and temperature on carbon-specific DMS release by cultures of *Phaeocystis antarctica* and three antarctic diatoms. *Marine Chemistry*, 45(1–2), 129–136. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90097-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90097-3)
- Blanchard, D. C. (1964). Sea-to-Air Transport of Surface Active Material Photoisomerism : A Colorless Photoinduced Intermediate of. *Science*, 146(6), 396–397.
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S. K., Sherwood, S., Stevens, B., & Zhang, X. Y. (2013). Clouds and Aerosols. In *Clouds and Aerosols. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- Brown, E., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D., & Wright, J. (1995). *Seawater: Its composition, properties and behaviour*. Butterworth-Heinemann.
- Buseck, P. R., & Adachi, K. (2008). Nanoparticles in the atmosphere. *Elements*, 4(6), 389–394. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.6.389>
- Bustos-Serrano, H., & Castro-Valdez, R. (2006). Flux of nutrients in the Gulf of California : Geostrophic approach. *Marine Chemistry*, 99, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.012>
- Butler, J., Kelly, S. D., Muddiman, K. J., Besinis, A., & Upton, M. (2022). Hospital sink traps as a potential source of the emerging multidrug-resistant pathogen *Cupriavidus*



- pauculus: Characterization and draft genome sequence of strain MF1. *Journal of Medical Microbiology*, 71(2), 1–12. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.001501>
- Cassie, K. (2016). *Fuentes de aerosol*. Brookhaven Natural Laboratory. <https://phys.org/news/2016-03-scientists-discuss-complexities-tiny-particles.html>
- Cavalli, F., Facchini, M. C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y. J., O'Dowd, C. D., Putaud, J. P., & Dell'Acqua, A. (2004). Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, 109(24), 1–14. <https://doi.org/10.1029/2004JD005137>
- Cervantes-Duarte, R., Gaxiola-Castro, G., & Valdez-Holguin, J. E. (1993). Relationship between surface chlorophyll and chlorophyll in the euphotic zone of the Gulf of California: possible application to estimate primary production with data obtained by remote sensors. *Ciencias Marinas*, 19(4), 473–490. <https://doi.org/10.7773/cm.v19i4.943>
- Cervantes, R., Aguiniga, S., & Hernandez, S. (1993). Upwelling conditions associated to the distribution of zooplankton in San Hipolito, BCS. *Ciencias Marinas*, 19(1), 117–135. <https://doi.org/10.7773/cm.v19i1.917>
- Cervantes, R., Barón-Campis, S., Hernández-Becerril, D. U., Gaxiola-Castro, G., & Lara-Lara, J. R. (2018). Temporal variability of phytoplankton biomass and primary production off Magdalena Bay, Baja California Sur, Mexico. *Ciencias Marinas*, 44(2), 91–105. <https://doi.org/10.7773/cm.v44i2.2744>
- Chan, F., Barth, J. A., Kroeker, K. J., Lubchenco, J., & Menge, B. A. (2019). The dynamics and impact of ocean acidification and hypoxia: Insights from sustained investigations in the Northern California Current Large Marine Ecosystem. *Oceanography*, 32(3), 62–71. <https://doi.org/10.5670/oceanog.2019.312>
- Chow, J. C., & Watson, J. G. (1999). Ion Chromatography in elemental analysis of airborne particles. *Elemental Analysis of Airborne Particles*, May, 326.
- Christiansen, S., Salter, M. E., Gorokhova, E., Nguyen, Q. T., & Bilde, M. (2019). Sea

- Spray Aerosol Formation: Laboratory Results on the Role of Air Entrainment, Water Temperature, and Phytoplankton Biomass. *Environmental Science and Technology*, 53, 13107–13116. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04078>
- Cipriano, R., & Blanchard, C. (1981). Bubble and Aerosol Spectra Produced by a Laboratory “Breaking Wave.” *Journal of Geophysical Research*, 86, 8085–8092.
- Cloern, J. E. (1996). Phytoplankton bloom dynamics in coastal ecosystems: A review with some general lessons from sustained investigation of San Francisco Bay, California. *Reviews of Geophysics*, 34(2), 127–168. <https://doi.org/10.1029/96RG00986>
- Cloke, J., McKay, W., & Liss, P. . (1991). Laboratory investigations into the effect of marine organic material on the sea-salt aerosol generated by bubble bursting. *Marine Chemistry*, 34, 77–95.
- Contreras, F., Sánchez-Velasco, L., Lavín, M. F., & Godínez, V. M. (2012). Three-dimensional distribution of larval fish assemblages in an anticyclonic eddy in a semi-enclosed sea (Gulf of California). *Journal of Plankton Research*, 34(6), 548–562. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbs024>
- Córdoba, F., García-Mendoza, E., Olivos, A., Raga, G. B., de los Ángeles Horta, M., & Ladino, L. A. (2023). Ice nucleating abilities of deep waters from the Mexican Pacific ocean. *Atmospheric Environment*, 309(June), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119887>
- Córdoba, F., Ramírez-Romero, C., Cabrera, D., Raga, G. B., Miranda, J., Alvarez-Ospina, H., Rosas, D., Figueroa, B., Sung Kim, J., Yakobi-Hancock, J., Amador, T., Gutierrez, W., Garcia, M., Bertram, A. K., Baumgardner, D., & Ladino, L. A. (2021). Measurement report : Ice nucleating abilities of biomass burning , African dust , and sea spray aerosol particles over the Yucatán Peninsula. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 4453–4470. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4453-2021>
- Coria-Monter, E., Monreal-Gómez, M. A., De León, D. A. S., & Durán-Campos, E. (2018). Impact of the “godzilla El Niño” Event of 2015-2016 on Sea-Surface Temperature and Chlorophyll-a in the Southern Gulf of California, Mexico, as Evidenced by Satellite and in Situ Data. *Pacific Science*, 72(4), 411–422. <https://doi.org/10.2984/72.4.2>

- Cupp, E. E. (1943). Marine Plankton Diatoms of the west Coast of North America. *Bulletin of the Scripps Institution of Oceanography*, 5(1), 199–207.
- Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Hoose, C., Jensen, E. J., Diao, M., Zondlo, M. A., Smith, J. B., Twohy, C. H., & Murphy, D. M. (2013). Clarifying the Dominant Sources and Mechanisms of Cirrus Cloud Formation. *Science*, 340(6138), 1320–1324. <https://doi.org/10.1126/science.1234145>
- DeMott, P. J., Hill, T. C. J., McCluskey, C. S., Prather, K. A., Collins, D. B., Sullivan, R. C., Ruppel, M. J., Mason, R. H., Irish, V. E., Lee, T., Hwang, C. Y., Rhee, T. S., Snider, J. R., McMeeking, G. R., Dhaniyala, S., Lewis, E. R., Wentzell, J. J. B., Abbatt, J., Lee, C., ... Franc, G. D. (2016). Sea spray aerosol as a unique source of ice nucleating particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(21), 5797–5803. <https://doi.org/10.1073/pnas.1514034112>
- DeMott, P. J., Prenni, A. J., Liu, X., Kreidenweis, S. M., Petters, M. D., Twohy, C. H., Richardson, M. S., Eidhammer, T., & Rogers, D. C. (2010). Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(25), 11217–11222. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910818107>
- DGCS. (2015). ALOJA CIUDAD UNIVERSITARIA ÚNICA RESERVA ECOLÓGICA DE LA CIUDAD DE MÉXICO. Boletín UNAM-DGCS-384. [https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2015\\_384.html](https://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2015_384.html)
- Durant, A. J., & Shaw, R. A. (2005). Evaporation freezing by contact nucleation inside-out. *Geophysical Research Letters*, 32(20), 1–4. <https://doi.org/10.1029/2005GL024175>
- Eickhoff, L., Bayer-Giraldi, M., Reicher, N., Rudich, Y., & Koop, T. (2022). Ice nucleating properties of the sea ice diatom *Fragilariopsis cylindrus* and its exudates. *May*, 1–30.
- Espinosa, L., & Valdez, E. (2007). Variabilidad Interanual De Clorofila En El Golfo De California Gulf of California Interannual Chlorophyll Variability. *Ecologia Aplicada*, 6(1,2), 83–92. <http://www.scielo.org.pe/pdf/ecol/v6n1-2/a10v6n1-2.pdf>
- Estrada-de los Santos, P., Martínez-Aguilar, L., López-Lara, I. M., & Caballero-Mellado, J.

- (2012). *Cupriavidus alkaliphilus* sp. nov., a new species associated with agricultural plants that grow in alkaline soils. *Systematic and Applied Microbiology*, 35(5), 310–314. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2012.05.005>
- Etnoyer, P., Canny, D., Mate, B. R., Morgan, L. E., Ortega-Ortiz, J. G., & Nichols, W. J. (2006). Sea-surface temperature gradients across blue whale and sea turtle foraging trajectories off the Baja California Peninsula, Mexico. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 53(3–4), 340–358. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.01.010>
- Facchini, M. C., Decesari, S., Rinaldi, M., Carbone, C., Finessi, E., Mircea, M., Fuzzi, S., Moretti, F., Tagliavini, E., Ceburnis, D., & O'Dowd, C. D. (2008). Important source of marine secondary organic aerosol from biogenic amines. *Environmental Science and Technology*, 42(24), 9116–9121. <https://doi.org/10.1021/es8018385>
- Fadnavis, S., Sharad Mahajan, A., Dey Choudhury, A., Roy, C., Singh, M., Shekhar Biswas, M., Pandithurai, G., Prabhakaran, T., Lal, S., Venkatraman, C., Ganguly, D., Sinha, V., & Sarin, M. (2020). Atmospheric Aerosols and Trace Gases. In *Assessment of Climate Change over the Indian Region* (pp. 93–116). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-4327-2\\_5](https://doi.org/10.1007/978-981-15-4327-2_5)
- Fall, R., & Schnell, R. C. (1985). Association of an ice-nucleating pseudomonad with cultures of the marine dinoflagellate, *Heterocapsa niei*. *Journal of Marine Research*, 43(1), 257–265. <https://doi.org/10.1357/002224085788437370>
- Finlayson- Pitts, B., & Pitts Jr, J. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory experiments and applications*. Academic Press Inc.
- Fuentes, E., Coe, H., Green, D., de Leeuw, G., & McFiggans, G. (2010). Laboratory-generated primary marine aerosol via bubble-bursting and atomization. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 141–162. <https://doi.org/10.5194/amt-3-141-2010>
- Gaxiola-Castro, G., Alvarez-Borrego, S., Lavín, M. F., Zirino, A., & Nájera-Martínez, S. (1999). Spatial variability of the photosynthetic parameters and biomass of the Gulf of California phytoplankton. *Journal of Plankton Research*, 21(2), 231–245. <https://doi.org/10.1093/plankt/21.2.231>

- GeneralOceanics. (2020). *Roseta*. [https://www.youtube.com/watch?v=x-fWD8WHFZs&ab\\_channel=GeneralOceanics](https://www.youtube.com/watch?v=x-fWD8WHFZs&ab_channel=GeneralOceanics)
- Gong, X., Wex, H., Pinxteren, M., Triesch, N., Wadinga Fomba, K., Lubitz, J., Stolle, C., Weinhold, K., Brandy, T., Müller, T., Herrmann, H., & Stratmann, F. (2020). Characterization of aerosol particles at Cabo Verde close to sea level and at the cloud level – Part 2: Ice-nucleating particles in air, cloud and seawater. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(3), 1451–1468. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1431-2020>
- González, A., Santamaría, E., Camacho Ibar, V., López, J., Santander, J., & Mercado, A. (2020). The Effect of Cold and Warm Anomalies on Phytoplankton Pigment Composition in Waters off the Northern Baja California Peninsula ( México ): 2007 – 2016. *Journal of Marine Science and Engineering*, 8, 533. <https://doi.org/10.3390/jmse8070533>
- Gordon, L. (1993). A suggested protocol for continuous flow automated analysis of seawater nutrients (phosphate, nitrate, nitrite and silicic acid) in the WOCE Hydrographic. In *WOCE Operations* (Issue November). [https://www.researchgate.net/publication/240618751\\_A\\_Suggested\\_Protocol\\_for\\_Continuous\\_Flow\\_Automated\\_Analysis\\_of\\_Seawater\\_Nutrients\\_Phosphate\\_Nitrate\\_Nitrite\\_and\\_Silicic\\_Acid\\_in\\_the\\_WOCE\\_Hydrographic\\_Program\\_and\\_the\\_Joint\\_Global\\_Ocean\\_Fluxes\\_Study](https://www.researchgate.net/publication/240618751_A_Suggested_Protocol_for_Continuous_Flow_Automated_Analysis_of_Seawater_Nutrients_Phosphate_Nitrate_Nitrite_and_Silicic_Acid_in_the_WOCE_Hydrographic_Program_and_the_Joint_Global_Ocean_Fluxes_Study)
- Harb, C., & Foroutan, H. (2019). A Systematic Analysis of the Salinity Effect on Air Bubbles Evolution: Laboratory Experiments in a Breaking Wave Analog. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 124(11), 7355–7374. <https://doi.org/10.1029/2019JC015337>
- Hidalgo-González, R. M., & Alvarez-Borrego, S. (2004). Total and new production in the Gulf of California estimated from ocean color data from the satellite sensor SeaWiFS. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 51(6–9), 739–752. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.05.006>
- Holden, M. A., Campbell, J. M., Meldrum, F. C., Murray, B. J., & Christenson, H. K. (2021). Active sites for ice nucleation differ depending on nucleation mode.

- Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 118(18), 1–9. <https://doi.org/10.1073/pnas.2022859118>
- Houze, R. A. (2014). Types of clouds in earth's atmosphere. *International Geophysics*, 104, 3–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374266-7.00001-9>
- Hu, Y., Rodier, S., Xu, K. M., Sun, W., Huang, J., Lin, B., Zhai, P., & Josset, D. (2010). Occurrence, liquid water content, and fraction of supercooled water clouds from combined CALIOP/IIR/MODIS measurements. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 115(19), 1–13. <https://doi.org/10.1029/2009JD012384>
- Huffman, J. A., Prenni, A. J., Demott, P. J., Pöhlker, C., Mason, R. H., Robinson, N. H., Fröhlich-Nowoisky, J., Tobo, Y., Després, V. R., Garcia, E., Gochis, D. J., Harris, E., Müller-Germann, I., Ruzene, C., Schmer, B., Sinha, B., Day, D. A., Andreae, M. O., Jimenez, J. L., ... Pöschl, U. (2013). High concentrations of biological aerosol particles and ice nuclei during and after rain. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(13), 6151–6164. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6151-2013>
- Ickes, L., Porter, G., Wagner, R., Adams, M., Bierbauer, S., Bertram, A., Bilde, M., Christiansen, S., Ekman, A., Gorokhova, E., Höhler, K., Kiselev, A., Leck, C., Möhler, O., Murray, B., Schiebel, T., Ullrich, R., & Salter, M. (2020). Arctic marine ice nucleating aerosol: a laboratory study of microlayer samples and algal cultures. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(March), 11089–11117. <https://doi.org/10.5194/acp-20-11089-2020>
- INEGI. (2020). *Censo de Población y Vivienda 2020*. <https://www.inegi.org.mx/programas/ccpv/2020/#Publicaciones>
- INEGI. (2022). *Clima en Ciudad de México*. <https://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/df/territorio/clima.aspx?tema=me&e=09>
- Irish, V. E., Elizondo, P., Chen, J., Choul, C., Charette, J., Lizotte, M., Ladino, L. A., Wilson, T. W., Gosselin, M., Murray, B. J., Polishchuk, E., Abbatt, J. P. D., Miller, L. A., & Bertram, A. K. (2017). Ice-nucleating particles in Canadian Arctic sea-surface microlayer and bulk seawater. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(17), 10583–

10595. <https://doi.org/10.5194/acp-17-10583-2017>

- Irish, V. E., Hanna, S. J., Willis, M. D., China, S., Thomas, J. L., Wentzell, J. J. B., Cirisan, A., Si, M., Leitch, W. R., Murphy, J. G., Abbatt, J. P. D., Laskin, A., Girard, E., & Bertram, A. K. (2019). Ice nucleating particles in the marine boundary layer in the Canadian Arctic during summer 2014. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *19*(2), 1027–1039. <https://doi.org/10.5194/acp-19-1027-2019>
- Jiménez-Quiroz, M. del C., Cervantes-Duarte, R., Funes-Rodríguez, R., Barón-Campis, S. A., García-Romero, F. de J., Hernández-Trujillo, S., Hernández-Becerril, D. U., González-Armas, R., Martell-Dubois, R., Cerdeira-Estrada, S., Fernández-Méndez, J. I., González-Ania, L. V., Vásquez-Ortiz, M., & Barrón-Barraza, F. J. (2019). Impact of “The Blob” and “El Niño” in the SW Baja California Peninsula: Plankton and environmental variability of Bahía Magdalena. *Frontiers in Marine Science*, *6*(FEB), 1–23. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00025>
- Jordan, R. W., & Chamberlain, A. H. L. (1997). Biodiversity among haptophyte algae. *Biodiversity and Conservation*, *6*(1), 131–152. <https://doi.org/10.1023/A:1018383817777>
- Kageyama, C., Ohta, T., Hiraoka, K., Suzuki, M., Okamoto, T., & Ohishi, K. (2005). Chlorinated aliphatic hydrocarbon-induced degradation of trichloroethylene in *Wautersia numadzuensis* sp. nov. *Archives of Microbiology*, *183*(1), 56–65. <https://doi.org/10.1007/s00203-004-0746-5>
- Kämpf, J., & Chapman, P. (2016). Upwelling Systems of the World. In *Upwelling Systems of the World*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-42524-5>
- Kanji, Z. A., Ladino, L. A., Wex, H., Boose, Y., Burkert-Kohn, M., Cziczo, D. J., & Krämer, M. (2017). Overview of Ice Nucleating Particles. *Meteorological Monographs*, *58*, 1.1-1.33. <https://doi.org/10.1175/amsmonographs-d-16-0006.1>
- Knopf, D. A., Alpert, P. A., Wang, B., & Aller, J. Y. (2011). Stimulation of ice nucleation by marine diatoms. *Nature Geoscience*, *4*(2), 88–90. <https://doi.org/10.1038/ngeo1037>
- Knutson, E. O., & Whitby, K. T. (1975). Aerosol classification by electric mobility:

- apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, 6(6), 443–451. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(75\)90060-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(75)90060-9)
- Korolev, A., McFarquhar, G., Field, P. R., Franklin, C., Lawson, P., Wang, Z., Williams, E., Abel, S. J., Axisa, D., Borrmann, S., Crosier, J., Fugal, J., Krämer, M., Lohmann, U., Schlenker, O., Schnaiter, M., & Wendisch, M. (2017). Mixed-Phase Clouds: Progress and Challenges. *Meteorological Monographs*, 58(Fahrenheit 1724), 5.1–5.50. <https://doi.org/10.1175/amsmonographs-d-17-0001.1>
- Kunert, A. T., Pöhlker, M. L., Tang, K., Krevert, C. S., Wieder, C., Speth, K. R., Hanson, L. E., Morris, C. E., Schmale, D. G., Pöschl, U., & Fröhlich-Nowoisky, J. (2019). Macromolecular fungal ice nuclei in Fusarium: Effects of physical and chemical processing. *Biogeosciences*, 16(23), 4647–4659. <https://doi.org/10.5194/bg-16-4647-2019>
- Ladino, L., Juaréz-Pérez, J., Ramírez-Díaz, Z., Miller, L. A., Herrera, J., Raga, G. B., Simpson, K. G., Cruz, G., Pereira, D. L., & Córdoba, F. (2022). 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. *Atmosfera*, 35(1), 127–141. <https://doi.org/10.20937/ATM.52938>
- Ladino, L., Raga, G., Alvarez-Ospina, H., Andino-Enríquez, M., Rosas, I., Martínez, L., Salinas, E., Miranda, J., Ramírez-Díaz, Z., Figueroa, B., Chou, C., Bertram, A., Quintana, E., Maldonado, L., Si, M., & Irish, V. (2019). Ice-nucleating particles in a coastal tropical site. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 6147–6165. <https://doi.org/10.5194/acp-19-6147-2019>
- Ladino Moreno, L. A., Stetzer, O., & Lohmann, U. (2013). Contact freezing: A review of experimental studies. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(19), 9745–9769. <https://doi.org/10.5194/acp-13-9745-2013>
- Lange, M., Chen, Y. Q., & Medlin, L. K. (2002). Molecular genetic delineation of *Phaeocystis* species (Prymnesiophyceae) using coding and non-coding regions of nuclear and plastid genomes. *European Journal of Phycology*, 37(1), 77–92. <https://doi.org/10.1017/S0967026201003481>



- Lavín, M. F., & Marinone, S. G. (2003). An Overview of the Physical Oceanography of the Gulf of California. In *Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics* (pp. 173–204). SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V. [https://doi.org/10.1007/978-94-010-0074-1\\_11](https://doi.org/10.1007/978-94-010-0074-1_11)
- Lindow, S. E. (1978). *Erwinia herbicola*: A Bacterial Ice Nucleus Active in Increasing Frost Injury to Corn. *Phytopathology*, *68*(3), 523. <https://doi.org/10.1094/phyto-68-523>
- Lohmann, U., Lüönd, F., & Mahrt, F. (2016). An introduction to clouds: From the microscale to climate. In *An Introduction to Clouds: From the Microscale to Climate*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139087513>
- Maki, L. R., & Willoughby, K. J. (1978). Bacteria as Biogenic Sources of Freezing Nuclei. *Journal of Applied Meteorology*, *17*(7), 1049–1053. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(1978\)017<1049:babsof>2.0.co;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(1978)017<1049:babsof>2.0.co;2)
- Makkar, N., & Casida, L. (1987). *Cupriavidus necator* gen. nov., sp. : a Nonobligate Bacterial Predator of Bacteria in Soil. *Bacteriology, International Journal of Systematic*, *37*(4), 323–326.
- Manaia, C. M., Nunes, O. C., Morais, P. V., & Da Costa, M. S. (1990). Heterotrophic plate counts and the isolation of bacteria from mineral waters on selective and enrichment media. *Journal of Applied Bacteriology*, *69*(6), 871–876. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1990.tb01586.x>
- Mao, K., Yuan, Z., Zuo, Z., Xu, T., Shen, X., & Gao, C. (2019). Changes in Global Cloud Cover Based on Remote Sensing Data from 2003 to 2012. *Chinese Geographical Science*, *29*(2), 306–315. <https://doi.org/10.1007/s11769-019-1030-6>
- Marcolli, C. (2014). Deposition nucleation viewed as homogeneous or immersion freezing in pores and cavities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *14*(4), 2071–2104. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2071-2014>
- Marple, V. A., Rubow, K. L., & Behm, S. M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (moudi): Description, calibration, and use. *Aerosol Science and Technology*,

- Mason, R. H., Chou, C., McCluskey, C. S., Levin, E. J. T., Schiller, C. L., Hill, T. C. J., Huffman, J. A., Demott, P. J., & Bertram, A. K. (2015). 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. <https://doi.org/10.5194/amt-8-2449-2015>
- 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., Leitch, W. R., Schiller, C. L., Abbatt, J. P. D., Huffman, J. A., & Bertram, A. K. (2015). 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. <https://doi.org/10.5194/acp-15-12547-2015>
- Mayer, K. J., Wang, X., Santander, M. V., Mitts, B. A., Sauer, J. S., Sultana, C. M., Cappa, C. D., & Prather, K. A. (2020). Secondary Marine Aerosol Plays a Dominant Role over Primary Sea Spray Aerosol in Cloud Formation. *ACS Central Science*, 6(12), 2259–2266. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00793>
- Mayo, A. (2004). *Estudio ambiental de la Bahía de Acapulco, Guerrero*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- McCluskey, C. S., Hill, T. C. J., Humphries, R. S., Rauker, A. M., Moreau, S., Stratton, P. G., Chambers, S. D., Williams, A. G., McRobert, I., Ward, J., Keywood, M. D., Harnwell, J., Ponsonby, W., Loh, Z. M., Krummel, P. B., Protat, A., Kreidenweis, S. M., & DeMott, P. J. (2018). Observations of Ice Nucleating Particles Over Southern Ocean Waters. *Geophysical Research Letters*, 45(21), 11,989–11,997. <https://doi.org/10.1029/2018GL079981>
- McCluskey, C. S., Hill, T. C. J., Malfatti, F., Sultana, C. M., Lee, C., Santander, M. V., Beall, C. M., Moore, K. A., Cornwell, G. C., Collins, D. B., Prather, K. A., Jayarathne, T., Stone, E. A., Azam, F., Kreidenweis, S. M., & DeMott, P. J. (2017). A dynamic link between ice nucleating particles released in nascent sea spray aerosol and oceanic

- biological activity during two mesocosm experiments. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 74(1), 151–166. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-16-0087.1>
- Medlin, L., & Zingone, A. (2007). A taxonomic review of the genus *Phaeocystis*. *Biogeochemistry*, 83(1–3), 3–18. <https://doi.org/10.1007/s10533-007-9087-1>
- Mendez, D. (2016). *Análisis de la participación comunitaria en el ámbito ambiental. El caso de Sisal Yucatán* [Universidad Nacional Autónoma de México]. [https://tesiuam.dgb.unam.mx/F/XIDFGN1SBDGVVKG6KHDTKSPKH878P6TX2N2HCAE9R3P9S5HLD7-20355?func=find-b&local\\_base=TES01&request=Análisis+de+la+participación+comunitaria+en+el+ámbito+ambiental.+El+caso+de+Sisal+Yucatán&find\\_code=WRD&adjacent=N&filter\\_code\\_2=W](https://tesiuam.dgb.unam.mx/F/XIDFGN1SBDGVVKG6KHDTKSPKH878P6TX2N2HCAE9R3P9S5HLD7-20355?func=find-b&local_base=TES01&request=Análisis+de+la+participación+comunitaria+en+el+ámbito+ambiental.+El+caso+de+Sisal+Yucatán&find_code=WRD&adjacent=N&filter_code_2=W)
- Meteoblue. (2014). *Datos climáticos y meteorológicos históricos simulados para Acapulco*. [https://www.meteoblue.com/es/tiempo/historyclimate/climatemodelled/acapulco\\_méxico\\_3533462](https://www.meteoblue.com/es/tiempo/historyclimate/climatemodelled/acapulco_méxico_3533462)
- Miller, C., & Wheeler, P. (2012). *Biological Oceanography* (2nd ed.). Wiley-Blackwell.
- Ming, Y., & Russell, L. M. (2001). Predicted hygroscopic growth of sea salt aerosol. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 106(D22), 28259–28274. <https://doi.org/10.1029/2001JD000454>
- Monreal Gómez, M. A., Salas de León, D. A., & Ramírez, J. A. (1999). Las Surgencias Costeras de América. *Geofísica*, 51, 7–43.
- Monreal, M. A., Molina, A., & Salas-de-León, D. A. (2001). Water masses and cyclonic circulation in Bay of La Paz, Gulf of California, during June 1998. *Journal of Marine Systems*, 30(3–4), 305–315. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(01\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(01)00064-1)
- Morales-Zárate, M. V., Lluch-Cota, S. E., Voltolina, D., & Muñoz-Mejía, E. M. (2000). COMPARACIÓN ENTRE ZONAS DE ALTA ACTIVIDAD BIOLÓGICA EN LA COSTA OCCIDENTAL DE BAJA CALIFORNIA: PUNTA EUGENIA Y PUNTA BAJA. In D. Lluch-Belda, J. Elorduy-Garay, S. E. Lluch-Cota, & G. Ponce-Díaz (Eds.), *BAC: Centros de Actividad Biológica del Pacífico mexicano* (pp. 99–110).

Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C.,

- Morris, C. E., Sands, D. C., Glaux, C., Samsatly, J., Asaad, S., Moukahel, A. R., Gonçalves, F. L. T., & Bigg, E. K. (2013). Urediospores of rust fungi are ice nucleation active at  $>-10$  °c and harbor ice nucleation active bacteria. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*(8), 4223–4233. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4223-2013>
- Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J., & Quaas, J. (2015). Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. *Geophysical Research Letters*, *42*(15), 6502–6509. <https://doi.org/10.1002/2015GL064604>
- Murray, B. J., Sullivan, D. O., Atkinson, J. D., & Webb, M. E. (2012). Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets w. *Chemical Society Reviews*, *41*, 6519–6554. <https://doi.org/10.1039/c2cs35200a>
- Murray, B. J., O’Sullivan, D., Atkinson, J. D., & Webb, M. E. (2012). Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chemical Society Reviews*, *41*(19), 6519–6554. <https://doi.org/10.1039/c2cs35200a>
- Musso, D., Drancourt, M., Bardot, J., & Legré, R. (1994). Human infection due to the CDC Group IVc-2 Bacterium: Case Report and Review. *Clinical Infectious Diseases*, *18*(3), 482–484. <https://doi.org/10.1093/clinids/18.3.482-a>
- Nagul, E. A., McKelvie, I. D., Worsfold, P., & Kolev, S. D. (2015). The molybdenum blue reaction for the determination of orthophosphate revisited: Opening the black box. *Analytica Chimica Acta*, *890*, 60–82. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.030>
- Napp, J. (2010). *Roseta*. EcoFOCI. [https://www.ecofoci.noaa.gov/cruiseWeb/Dyson\\_May2010/CTDimages.html](https://www.ecofoci.noaa.gov/cruiseWeb/Dyson_May2010/CTDimages.html)
- Niedermeier, D., Wex, H., Voigtländer, J., Stratmann, F., Brüggermann, E., Kiselev, A., Henk, H., & Heintzenberg, J. (2008). LACIS-measurements and parameterization of sea-salt particle hygroscopic growth and activation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *8*, 579–590.
- Noris, J. (2005). Cloud Climatology. In *Encyclopedia of World Climatology* (pp. 289–294).

[https://doi.org/10.1007/1-4020-3266-8\\_54](https://doi.org/10.1007/1-4020-3266-8_54)

- O'Dowd, C., Facchini, M. C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y. J., & Putaud, J. (2004). Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, *431*(October), 676–680. <https://doi.org/10.1038/nature02970.1>.
- Oie, S., Makieda, D., Ishida, S., Okano, Y., & Kamiya, A. (2006). Microbial contamination of nebulization solution and its measures. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, *29*(3), 503–507. <https://doi.org/10.1248/bpb.29.503>
- Omura, T., Iwataki, M., Borja, M. V., Takayama, H., & Fukuyo, Y. (2012). *Marine Phytoplankton of the Western Pacific*. Kouseisha Kouseikaku.
- Osnaya, M. (2020). *Contribuciones biológicas, pesqueras y normativas para un ordenamiento pesquero deportivo-recreativo en la península de Yucatán* [Universidad Nacional Autónoma de México]. <http://132.248.9.195/ptd2021/febrero/0809624/Index.html>
- Particle Measuring System Inc. (2000). *Aerosol Particle Counter Lasair® III Aerosol Particle Counter Operations Manual* (Patent No. 6167107).
- Patton, C. J., & Crouch, S. R. (1977). Spectrophotometric and Kinetics Investigation of the Berthelot Reaction for the Determination of Ammonia. *Analytical Chemistry*, *49*(3), 464–469. <https://doi.org/10.1021/ac50011a034>
- Perez, M. R. (1999). *Nutrientes y termoclinas en la estación europea de series temporales oceánicas de canarias*. Universidad de las Palmas de Gran Canaria.
- Philips, E. (2016). Phytoplankton Blooms. In *Kennish, M.J. (eds) Encyclopedia of Estuaries. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer* (p. 493). [https://doi.org/10.1007/978-94-017-8801-4\\_42](https://doi.org/10.1007/978-94-017-8801-4_42)
- Prather, K. A., Bertram, T. H., Grassian, V. H., Deane, G. B., Stokes, M. D., DeMott, P. J., Aluwihare, L. I., Palenik, B. P., Azam, F., Seinfeld, J. H., Moffet, R. C., Molina, M. J., Cappa, C. D., Geiger, F. M., Roberts, G. C., Russell, L. M., Ault, A. P., Baltrusaitis, J., Collins, D. B., ... Zhao, D. (2013). Bringing the ocean into the laboratory to probe the chemical complexity of sea spray aerosol. *Proceedings of the National Academy of*

*Sciences of the United States of America*, 110(19), 7550–7555.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.1300262110>

- Pretet, C., Reynaud, S., Ferrier-Pagès, C., Gattuso, J. P., Kamber, B. S., & Samankassou, E. (2014). Effect of salinity on the skeletal chemistry of cultured scleractinian zooxanthellate corals: Cd/Ca ratio as a potential proxy for salinity reconstruction. *Coral Reefs*, 33(1), 169–180. <https://doi.org/10.1007/s00338-013-1098-x>
- Prospero, J. M., Charlson, R. J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delany, A. C., Moyers, J., Zoller, W., & Rahn, K. (1983). The atmospheric aerosol system: An overview. *Reviews of Geophysics*, 21(7), 1607–1629. <https://doi.org/10.1029/RG021i007p01607>
- Pruppacher, H. R., & Klett, J. D. (1997). *Microphysics of Clouds and Precipitation* (A. Board (ed.); 2nd ed., Vol. 18, Issue 4438). Kluwer Academic Publishers.
- Quinn, P., Collins, D., Grassian, V., Prather, K., & Bates, T. (2015). Chemistry and Related Properties of Freshly Emitted Sea Spray Aerosol. *Chemical Reviews*, 115(10), 4383–4399. <https://doi.org/10.1021/cr500713g>
- Raga, G. B., Ladino, L. A., Baumgardner, D., Ramirez-Romero, C., Córdoba, F., Alvarez-Ospina, H., Rosas, D., Amador, T., Miranda, J., Rosas, I., Jaramillo, A., Yakobi-Hancock, J., Kim, J. S., Martínez, L., Salinas, E., & Figueroa, B. (2021). ADABBOY: African dust and biomass burning over yucatan. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 102(8), E1543–E1556. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-20-0172.1>
- Ramachandran, S. (2018). *Atmospheric aerosols : characteristics and radiative effects*. Taylor & Francis.
- Richard, C., Martin, J. G., & Pouleur, S. (1996). Ice nucleation activity identified in some phytopathogenic *Fusarium* species. *Phytoprotection*, 77(2), 83–92. <https://doi.org/10.7202/706104ar>
- Riegman, R., Noordeloos, A. A. M., & Cadée, G. C. (1992). Phaeocystis blooms and eutrophication of the continental coastal zones of the North Sea. *Marine Biology*, 112(3), 479–484. <https://doi.org/10.1007/BF00356293>

- Rodriguez, 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., & Ladino, L. A. (2020). Characterization of culturable airborne microorganisms in the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment*, 223(August 2019), 117183. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117183>
- Rosinski, J., Haagenson, P. L., Nagamoto, C. T., Quintana, B., Parungo, F., & Hoyt, S. D. (1988). Ice-forming nuclei in air masses over the Gulf of Mexico. *Journal of Aerosol Science*, 19(5), 539–551. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90206-6](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90206-6)
- Sánchez, L., Lavín, M. F., Jiménez, S. P. A., Godínez, V. M., Santamaría-del-Angel, E., & Hernández, D. U. (2013). Three-dimensional distribution of fish larvae in a cyclonic eddy in the Gulf of California during the summer. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 75, 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2013.01.009>
- Šantl-Temkiv, T., Amato, P., Gosewinkel, U., Thyrraug, R., Charton, A., Chicot, B., Finster, K., Bratbak, G., & Löndahl, J. (2017). High-Flow-Rate Impinger for the Study of Concentration , Viability , Metabolic Activity , and Ice-Nucleation Activity of Airborne Bacteria. *Environmental Science & Technology*, 51, 11224–11234. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01480>
- Schnell, R. C., & Vali, G. (1975). Freezing nuclei in marine waters. *Tellus*, 27(3), 321–323. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v27i3.9911>
- Sellegrì, K., Dowd, C. D. O., Yoon, Y. J., Jennings, S. G., & Leeuw, G. De. (2006). Surfactants and submicron sea spray generation. *Journal of Geophysical Research*, 111, D22215. <https://doi.org/10.1029/2005JD006658>
- SEMAR. (2013a). *Ensenada*. DIGAOHM. <https://digaohm.semar.gob.mx/cuestionarios/cnarioEnsenada.pdf>
- SEMAR. (2013b). *Manzanillo, Colima*. DIGAOHM. <https://digaohm.semar.gob.mx/cuestionarios/cnarioManzanillo.pdf>
- SEMAR. (2013c). *Puerto de Veracruz*. DIGAOHM. <https://digaohm.semar.gob.mx/cuestionarios/cnarioVeracruz.pdf>

- SEMARNAT. (2013). *Programa de Manejo Parque Nacional Iztaccíhuatl Popocatepetl* (1st ed.). [https://simec.conanp.gob.mx/pdf\\_libro\\_pm/87\\_libro\\_pm.pdf](https://simec.conanp.gob.mx/pdf_libro_pm/87_libro_pm.pdf)
- SEMARNAT. (2016). *Parque Nacional Iztaccíhuatl-Popocatepetl*. [https://www.gob.mx/semarnat/articulos/parque-nacional-iztaccihuatl-popocatepetl#:~:text=Este parque de 40 mil,cultural en la época prehispánica.](https://www.gob.mx/semarnat/articulos/parque-nacional-iztaccihuatl-popocatepetl#:~:text=Este%20parque%20de%2040%20mil,cultural%20en%20la%20%C3%A9poca%20prehisp%C3%A1nica.)
- Si, M., Irish, V. E., Mason, R. H., Vergara-Temprado, J., Hanna, S. J., Ladino, L. A., Yakobi-Hancock, J. D., Schiller, C. L., Wentzell, J. J. B., Abbatt, J. P. D., Carslaw, K. S., Murray, B. J., & Bertram, A. K. (2018). Ice-nucleating ability of aerosol particles and possible sources at three coastal marine sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(21), 15669–15685. <https://doi.org/10.5194/acp-18-15669-2018>
- Silva, M. (2020). *Análisis de la Composición Química y de las Propiedades Microfísicas del Agua de Lluvia y Agua de Nube en Alzomoni*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- SKALAR. (2007). *Instructivo Analizador de Flujo Continuo San++*. Unitamaanalitika. <https://unitamaanalitika.co.id/wp-content/uploads/2021/01/San-CFA-Brochure.pdf>
- SKALAR. (2023). *Autoanalizadores San++*. SKALAR. [https://www.skalar.com/products/san-wet-chemistry-analyzer#:~:text=San%2B%2B Advanced,up to six analytical modules.](https://www.skalar.com/products/san-wet-chemistry-analyzer#:~:text=San%2B%2B%20Advanced,up%20to%20six%20analytical%20modules.)
- Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2005). *Fundamentos de Química Analítica* (8th ed.).
- Sournia, A. (1978). *Phytoplankton Manual*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- Stokes, M. D., Deane, G. B., Prather, K., Bertram, T. H., Ruppel, M. J., Ryder, O. S., Brady, J. M., & Zhao, D. (2013). A Marine Aerosol Reference Tank system as a breaking wave analogue for the production of foam and sea-spray aerosols. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(4), 1085–1094. <https://doi.org/10.5194/amt-6-1085-2013>
- Stokes, M. D., Deane, G., Collins, D. B., Cappa, C., Bertram, T., Dommer, A., Schill, S.,



- Forestieri, S., & Survilo, M. (2016). A miniature Marine Aerosol Reference Tank (miniMART) as a compact breaking wave analogue. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(9), 4257–4267. <https://doi.org/10.5194/amt-9-4257-2016>
- Strickland, J., & Parson, T. (1972). *A practical Handbook of Seawater Analysis* (second). Fisheries Research Board of Canada.
- Svenningsson, B., Rissler, J., Swietlicki, E., Mircea, M., Bilde, M., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., & Zhou, J. (2006). Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1937–1952.
- Taketani, F., Kanaya, Y., & Akimoto, H. (2009). Heterogeneous loss of HO<sub>2</sub> by KCl, synthetic sea salt, and natural seawater aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 43(9), 1660–1665. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.12.010>
- ThermoScientific. (2005). ICS-1500 Ion Chromatography System Operator 's Manual. In *DIONEX* (Issue 031851). chrome-extension://efaidnbnmnnibpcajpcglclefindmkaj/<https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-031917-ICS-1500-Man031917-EN.pdf>
- Thornton, D. C. O., Brooks, S. D., Wilbourn, E. K., Mirrieles, J., Alsante, A. N., Goldbouchot, G., Whitesell, A., & Mcfadden, K. (2023). Production of aerosol containing ice nucleating particles ( INPs ) by fast growing phytoplankton. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, [preprint](February), en revisión. <https://doi.org/https://doi.org/10.5194/acp-2022-806>
- TSI. (2002). *Model 3010 Condensation particle counter instruction manual*.
- Vali, G. (1971). Quantitative evaluation of experimental results on the heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 28, 402–409.
- Vali, G., DeMott, P. J., Möhler, O., & Whale, T. F. (2015). Technical Note: A proposal for ice nucleation terminology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(18), 10263–10270. <https://doi.org/10.5194/acp-15-10263-2015>

- Velasco Hernández, E., Zizumbo, L., Arriaga Álvarez, E., & Quintanilla Montoya, A. L. (2014). *Transformación Ambiental de la Cabecera Municipal de Manzanillo, Colima, debido a la ampliación del Puerto*. [Universidad Autónoma del Estado de México]. <http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/49343>
- Verdugo, P. (2012). Marine Microgels. *Annual Review of Marine Science*, 4, 375–400. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120709-142759>
- Verdugo, P., Alldredge, A. L., Azam, F., Kirchman, D. L., Passow, U., & Santschi, P. H. (2004). The oceanic gel phase: A bridge in the DOM-POM continuum. *Marine Chemistry*, 92, 67–85. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.017>
- Vivas, M. M. (2007). *Cargadores de Aerosoles Submicrométricos: Cargador Bipolar Radiactivo de Baja Actividad y Cargador Unipolar Corona*. Universidad Carlos III de Madrid.
- Voigt, A., Albern, N., Ceppi, P., Grise, K., Li, Y., & Medeiros, B. (2021). Clouds, radiation, and atmospheric circulation in the present-day climate and under climate change. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Climate Change*, 12(2), 1–22. <https://doi.org/10.1002/wcc.694>
- Wang, S., Elliott, S., Maltrud, M., & Cameron-Smith, P. (2013). Influence of explicit Phaeocystis parameterizations on the global distribution of marine dimethyl sulfide. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 119, 80–94. <https://doi.org/10.1002/2015JG003017>.Received
- Wang, X., Deane, G. B., Moore, K. A., Ryder, O. S., Stokes, M. D., Beall, C. M., Collins, D. B., Santander, M. V., Burrows, S. M., Sultana, C. M., & Prather, K. A. (2017). The role of jet and film drops in controlling the mixing state of submicron sea spray aerosol particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 114(27), 6978–6983. <https://doi.org/10.1073/pnas.1702420114>
- Welti, A., Müller, K., Fleming, Z. L., & Stratmann, F. (2018). Concentration and variability of ice nuclei in the subtropical maritime boundary layer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(8), 5307–5320. <https://doi.org/10.5194/acp-18-5307-2018>

- 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., ... Stratmann, F. (2015). Intercomparing different devices for the investigation of ice nucleating particles using Snomax® as test substance. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(3), 1463–1485. <https://doi.org/10.5194/acp-15-1463-2015>
- 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., Kilhau, W. P., Mason, R. H., McFiggans, G., Miller, L. A., Najera, J. J., Polishchuk, E., Rae, S., Schiller, C. L., Si, M., ... Murray, B. J. (2015). A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature*, *525*(7568), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature14986>
- Wolf, M. J., Goodell, M., Dong, E., Dove, L. A., Zhang, C., Franco, L. J., Shen, C., Rutkowski, E. G., Narducci, D. N., Mullen, S., Babbin, A. R., & Cziczo, D. J. (2020). A link between the ice nucleation activity and the biogeochemistry of seawater. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *20*, 15341–15356. <https://doi.org/10.5194/acp-20-15341-2020>
- Wurl, O., & Holmes, M. (2008). The gelatinous nature of the sea-surface microlayer. *Marine Chemistry*, *110*(1–2), 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.02.009>
- Wyndham, R. C., Nakatsu, C., Peel, M., Cashore, A., Ng, J., & Szilagyi, F. (1994). Distribution of the Catabolic Transposon Tn5271 in a Groundwater Bioremediation System. *Applied and Environmental Microbiology*, *60*(1), 86–93. <https://doi.org/10.1128/aem.60.1.86-93.1994>
- Xi, Y., Mercier, A., Kuang, C., Yun, J., Christy, A., Melo, L., Maldonado, M. T., Raymond, J. A., & Bertram, A. K. (2021). Concentrations and properties of ice nucleating substances in exudates from Antarctic sea-ice diatoms. *Environmental Science Processes & Impacts*, *23*, 323–334. <https://doi.org/10.1039/d0em00398k>
- Yabuuchi, E., Kosako, Y., Yano, I., Hotta, H., & Nishiuchi, Y. (1995). Transfer of Two Burkholderia and An Species to Ralstonia Proposal of Ralstonia pickettii ( Ralston , Palleroni and Doudoroff 1973 ) Comb . Nov ., Ralstonia solanacearum (Smith 1896)

Comb. Nov. and and *Ralstonia eutropha* (Davis 1969) Comb. Nov. *Microbiol. Immunol*, 39(11), 897–904.

Zaytsev, O., Cervantes-Duarte, R., Montante, O., & Gallegos-Garcia, A. (2003). Coastal Upwelling Activity on the Pacific Shelf of the Baja California Peninsula. *Journal of Oceanography*, 59, 489–502. <https://doi.org/10.1023/A:1025544700632>

## Anexos

**Tabla A1. Promedio de T<sub>50</sub> con su correspondiente desviación estándar para cada muestra.**

<b>GoC</b>						
	<b>3 - 7 m</b>		<b>10 - 72 m</b>		<b>500 m</b>	
	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>
<b>G1</b>	-27.83	1.26	-27.67	3.21		
<b>G2</b>	-28.67	0.76	-25.67	0.58		
<b>G3</b>	-27.50	0.50	-30.00	1.00	-30.17	0.29
<b>G4</b>	-28.17	0.76	-29.50	0.87		
<b>G5</b>	-26.67	0.29	-29.00	0.50		
<b>G6</b>	-27.17	0.29	-28.83	0.29		
<b>G7</b>	-27.50	0.00	-26.17	0.29		
<b>G8</b>	-27.83	0.76	-29.33	0.29		
<b>G9</b>	-28.00	0.87	-31.67	0.76		
<b>G10</b>	-29.67	0.76	-29.83	1.26		
<b>G11</b>	-27.83	1.04	-31.17	0.58		
<b>G12</b>	-27.67	0.76	-29.83	0.76		

<b>G13</b>	-30.67	0.29	-30.50	0.50		
<b>G14</b>	-28.50	0.50	-27.67	0.29		
<b>G15</b>	-29.83	0.29	-29.83	0.58		
<b>G16</b>	-30.17	0.76	-29.17	0.29		
<b>G17</b>	-28.67	0.29	-32.00	0.87		
<b>G18</b>	-28.00	0.87	-30.00	0.87		
<b>G19</b>	-28.50	0.00	-26.17	0.58		
<b>G20</b>	-26.67	0.29	-27.67	1.89		
<b>WBCP</b>						
	<b>3 - 7 m</b>		<b>10 - 72 m</b>		<b>500 m</b>	
	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>	<b>T<sub>50</sub> (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>
<b>P1</b>	-28.00	0.87	-29.33	2.08		
<b>P2</b>	-29.67	0.29	-29.00	0.87	-29.00	0.50
<b>P3</b>	-25.50	1.00	-26.50	0.50		
<b>P4</b>	-28.83	0.29	-29.83	0.87	-30.17	2.84
<b>P5</b>	-29.33	0.58	-28.83	0.58		
<b>P6</b>	-28.67	1.15	-28.83	1.04		
<b>P7</b>	-27.67	0.76	-30.83	0.29		
<b>P8</b>	-28.50	0.50	-29.83	0.29	-30.50	0.50
<b>P9</b>	-25.50	0.87	-24.67	0.29		
<b>P10</b>	-26.33	0.29	-24.83	1.26		
<b>P11</b>	-27.67	0.29	-28.67	1.04	-29.33	0.29

<b>P12</b>	-30.33	0.76	-31.67	0.58	-32.83	0.29
<b>P13</b>	-25.33	0.29	-23.33	0.29		
<b>P14</b>	-29.67	0.29	-29.00	0.50		
<b>P15</b>	-28.00	0.50	-28.33	0.29		
<b>P16</b>	-29.50	0.00	-27.00	0.50		
<b>P17</b>	-30.67	0.29	-29.00	1.32		
<b>P18</b>	-25.33	1.15	-24.50	0.00		
<b>P19</b>	-23.50	1.00	-23.83	0.29		
<b>P20</b>	-29.50	0.50	-30.17	0.58	-30.00	0.50

**Tabla A2. Valores de  $n_s$  y  $T_{50}$  para cada una de las tres muestras en función del tamaño de partícula.**

Lugar	variable	T (°C)	Tamaño (um)						
			10 - 5.6	5.6 - 3.2	3.2 - 1.8	1.8 - 1.0	1.0 - 0.56	0.56 - 0.32	0.32 - 0.18
Acapulco	$n_s$	-20						388221,9	1817430,1
		-25			785518,3	1961801,6	4052158,8	8618167,6	14101551,1
		-30		906,5	1460405,3	8904128,7	17600641,4	8618167,6	34047932,5
	$T_{50}$		-32,0	-27,3	-23,3	-24,0	-25,3	-31,8	-30,3
Veracruz	$n_s$	-20					869,0		
		-25		104,5	447,4	4642,6	4721,6	2300,0	3421,7
		-30		846,3	2873,2	4642,6	4721,6	2300,0	29684,3
	$T_{50}$		-30,5	-27,9	-24,0	-23,9	-23,0	-31,6	-31,6
Manzanillo 06	$n_s$	-20					22,5		
		-25		231,9		68,5	350,8		138,3
		-30		945,9	323,0	528,6	350,8		138,3
	$T_{50}$		-27,4	-24,3	-24,0	-23,8	-24,7	-29,4	-31,4
Manzanillo 09	$n_s$	-20					19,3		
		-25			134,4		281,6	178,3	950,1
		-30		2600,0	578,9		281,6	178,3	950,1
	$T_{50}$		-26,6	-23,0	-21,8	-23,5	-27,8	-29,9	-28,8
Manzanillo 25	$n_s$	-20				24,5	22,4		
		-25			325,0	278,4	182,7	185,0	1253,9
		-30		1698,0	1578,1	278,4	182,7	185,0	1253,9
	$T_{50}$		-25,5	-23,5	-22,5	-23,5	-24,1	-25,0	-24,5

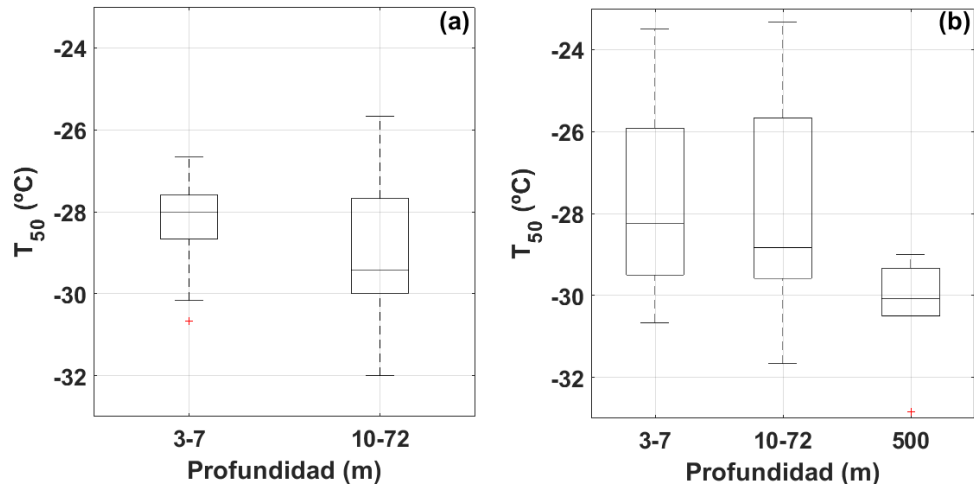


Figura A. Temperatura media de congelamiento ( $T_{50}$ ) para las muestras de (a) GoC y (b) WBCP en función de la profundidad.

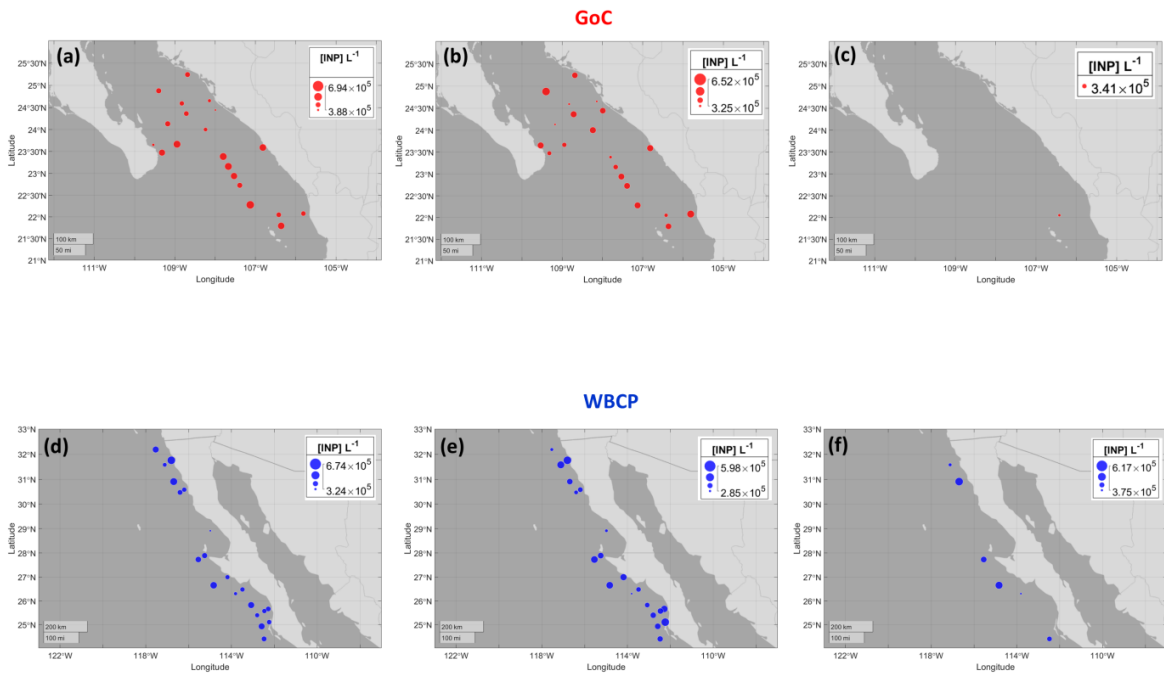


Figura B. Distribución espacial de las concentraciones de INPs para el GoC (paneles superiores) y WBCP (paneles inferiores). Panel (a) y (d) corresponden a las muestras colectadas entre 3 y 7 m de profundidad, panel (b) y (e) corresponden a profundidades de 10 – 72 m y finalmente los paneles (c) y (f) a 500 m de profundidad.

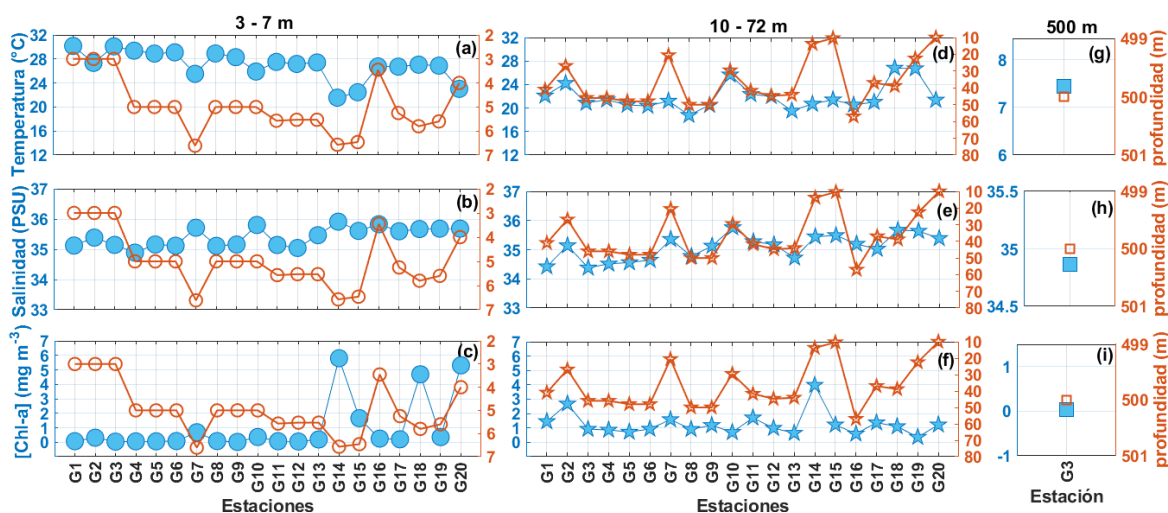


Figura C. Variables medidas con el CTD mientras se realizó la recolección de muestras en GoC. Los paneles a, d y g corresponden a temperatura, en los paneles b, e y h, se muestra la salinidad y en los paneles c, f e i corresponden a concentración de clorofila-a. La profundidad a la cual se recolectaron las muestras se indica a lado derecho de cada gráfica.

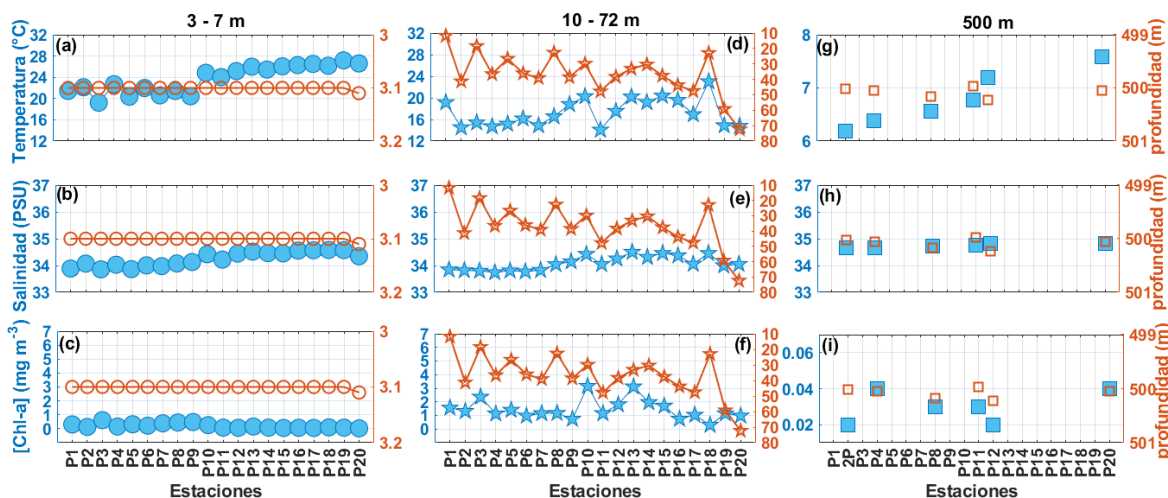


Figura D. Variables medidas con el CTD mientras se realizó la recolección de muestras en WBCP. Los paneles a, d y g corresponden a temperatura, en los paneles b, e y h, se muestra la salinidad y en los paneles c, f e i corresponden a concentración de clorofila-a. La profundidad a la cual se recolectaron las muestras se indica a lado derecho de cada gráfica.



**Tabla A3. Composición típica de Instant Ocean Sea Salt y promedio de constituyentes mayoritarios de agua de mar. Adaptada de (Pretet et al. (2014)**

<b>Ion</b>	<b>Instant Ocean Sea Salt (ppm)</b>	<b>Agua de mar (ppm)</b>
<b>Salinidad: ~35 ppt</b>		
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>19290</b>	<b>19353</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>10780</b>	<b>10781</b>
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>2660</b>	<b>2712</b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>1320</b>	<b>1284</b>
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>420</b>	<b>0.399</b>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>400</b>	<b>412</b>
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> / HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>200</b>	<b>126</b>
<b>Br<sup>-</sup></b>	<b>56</b>	<b>67</b>
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	<b>8.8</b>	<b>7.9</b>
<b>Li<sup>+</sup></b>	<b>0.3</b>	<b>0.173</b>
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	<b>&lt; 0.04</b>	<b>0.014</b>
<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>&lt; 0.025</b>	<b>&lt; 0.001</b>
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>&lt; 0.002</b>	<b>&lt; 0.001</b>

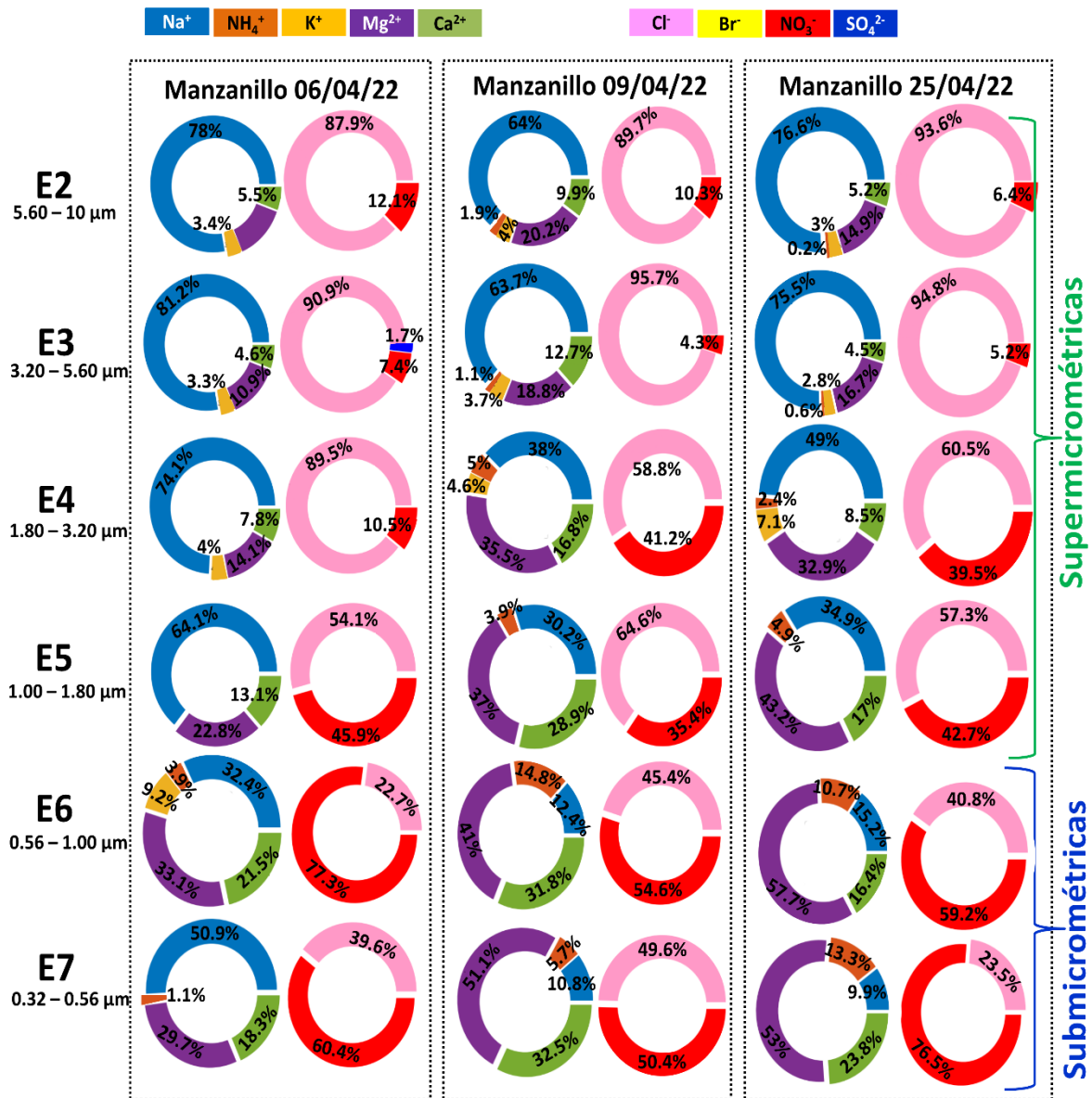


Figura E. Concentración de iones en función del tamaño de las partículas de aerosol generadas en el UNAM-MARAT para Manzanillo colectadas el 09/04/22 y el 25/04/22.

## Productos

### Congresos

**M.F. Córdoba**, E. García, A. Olivos, G.B. Raga, M.A. Horta, L.A. Ladino: *Ice nucleating abilities of deep waters from the Mexican Pacific Ocean*. “European Aerosol Science Conference 2023 (EAC 2023)”, Presentación Oral, 02-08 de septiembre del 2023, Malaga – España.

**M.F. Córdoba**, E. Salinas, L. Martínez, G. Campos, I. Rosas, E. García, A. Olivos, G.B. Raga, B. Pizano, M.M. Silva, L.A. Ladino: *Ice-nucleating abilities of different microorganisms collected at Maritime and Continental sites in Mexico*. A. Melchum, “European Aerosol Science Conference 2023 (EAC 2023)”, Poster, 02-08 de septiembre del 2023, Malaga – España.

**M.F. Córdoba**, R. Chang, G.B. Raga, E. García, A. Olivos, G. Campos, M.A. Horta, D. Leal, I. Márquez y L.A. Ladino: *Habilidades nucleadoras de hielo de aguas oceánicas y partículas de aerosol marino procedentes del Océano Pacífico y el Golfo de México*. “1<sup>er</sup> CONGRESO ESTUDIANTIL DEL INSTITUTO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA Y CAMBIO CLIMÁTICO (ICAYCC)”, Presentación Oral, 12-14 de octubre del 2022, Ciudad de México – México.

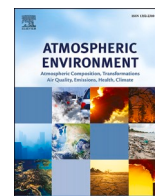
**M.F. Córdoba**, R. Chang, G.B. Raga, E. García, A. Olivos, G. Campos, M.A. Horta, D. Leal, I. Márquez y L.A. Ladino: *Ice nucleating abilities of oceanic waters collected from the Eastern Pacific Ocean and the Gulf of Mexico*. “11<sup>th</sup> International Aerosol Conference (IAC 2022)”, Poster, 04-09 de septiembre del 2022, Atenas-Grecia.

**M.F. Córdoba**, R. Chang, G.B. Raga, L.A. Ladino: *El UNAM-Marine Aerosol Tank (UNAM-MARAT): Una herramienta para la generación de partículas de aerosol marino en ambientes controlados*. “REUNIÓN ANUAL DE LA UNIÓN GEOFÍSICA MEXICANA 2021 (RUGM2021)”, Presentación de poster, 31 de octubre al 05 de noviembre del 2021, Guadalajara, Jalisco –México.

**M.F. Córdoba**, J. Juárez, Z. Ramírez, L. Miller, J. Herrera, G.B. Raga, K. Simpson, G. Cruz, D. Pereira y L.A. Ladino: *El UNAM - Droplet Freezing Assay (UNAM-DFA): Un instrumento para evaluar las habilidades de nucleación de hielo de la microcapa superficial y aguas sub-superficiales de los océanos*. “REUNIÓN ANUAL DE LA UNIÓN GEOFÍSICA MEXICANA 2020 (RUGM2020)”, Presentación de poster, 01-06 de noviembre del 2020, Guadalajara, Jalisco –México.

### Reconocimientos

Reconocimiento al mejor trabajo de Doctorado en el Área de Atmósfera, presentado durante la REUNIÓN ANUAL DE LA UNIÓN GEOFÍSICA MEXICANA 2020 (RUGM2020) (RUGM2020).



## Ice nucleating abilities of deep waters from the Mexican Pacific ocean

M. Fernanda Córdoba<sup>a,b</sup>, Ernesto García-Mendoza<sup>c</sup>, Aramis Olivos<sup>d</sup>, Graciela B. Raga<sup>b</sup>,  
M. de los Ángeles Horta<sup>c</sup>, Luis A. Ladino<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, C.P. 04510, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, C.P. 04510, Mexico

<sup>c</sup> Departamento de Oceanografía Biológica, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, C.P. 22860, Mexico

<sup>d</sup> Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas, Universidad de Colima, C.P. 28860, Mexico

### HIGHLIGHTS

- Deep water samples from the Pacific Ocean, down to 500 m, contain ice active material.
- Pacific Ocean water samples contain INPs with onset freezing temperatures as high as  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- The INP concentration from the Mexican Pacific Ocean is comparable to the concentrations reported in the Gulf of Mexico.

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Ice nucleation  
Marine aerosol  
Mexican Pacific Ocean  
Gulf of California

### ABSTRACT

Marine aerosol particles from biogenic origin are able to act as ice nucleating particles (INPs) and can play an important role in mixed-phase cloud formation. Although several field campaigns have been performed in the Atlantic, Arctic, and Southern oceans to evaluate the ice nucleating abilities of marine aerosol particles, this is not the case for the eastern Pacific Ocean, especially at the coasts of Mexico. The ice nucleating abilities via immersion freezing, of water samples collected during two oceanographic cruises in the Gulf of California (GoC) and off the west coast of the Baja California Peninsula (WBCP) at three different depths (i.e., 3–7 m, 10–72 m, and 500 m) were evaluated. The onset freezing temperature of the water samples from the GoC ranged between  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ , while it varied between  $-14.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the WBCP samples. The median freezing temperatures (i.e., the temperature at which 50% of the droplets freeze,  $T_{50}$ ) from both sets of samples was found to decrease with depth, indicating that superficial waters contain more ice active material. Although some meteorological variables (i.e., temperature, salinity, and chlorophyll-a), nutrients concentration, and primary production showed differences between the sampling points and depth, the obtained correlations with  $T_{50}$  were not statistically significant. The INP concentration of the GoC and the WBCP samples varied between  $2 \times 10^2\text{ L}^{-1}$  and  $9 \times 10^4\text{ L}^{-1}$  at a freezing temperature range from  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ . These concentrations are in agreement with those measured in the Gulf of Mexico; however, they are two orders of magnitude lower than those reported at higher latitudes. Even though it is clear that the ocean-atmosphere exchange takes place at the sea surface microlayer, it was found that deep waters also contain ice active material. Although the present results suggest that the Mexican Pacific Ocean is not a great source of INPs, in the absence of efficient INPs such as mineral dust or terrestrial bioparticles, the locally emitted marine aerosol particles can likely impact mixed-phase cloud formation.

### 1. Introduction

Precipitation can be produced by warm rain generated by clouds containing only liquid drops and by cold processes triggered by the presence of ice in cirrus and mixed-phase clouds (Houze, 2006), with the

latter predominating over the continents (Mülmenstädt et al., 2015). Ice nucleating particles (INPs) play an important role in ice formation within clouds through heterogeneous ice nucleation (Murray et al., 2012; Vali et al., 2015; Kanji et al., 2017). The most important heterogeneous nucleation pathway in mixed-phase clouds (i.e., clouds

\* Corresponding author.

E-mail address: [luis.ladino@atmosfera.unam.mx](mailto:luis.ladino@atmosfera.unam.mx) (L.A. Ladino).

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119887>

Received 31 January 2023; Received in revised form 22 May 2023; Accepted 1 June 2023

Available online 7 June 2023

1352-2310/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

containing liquid droplets and ice crystals) is immersion freezing (Vali et al., 2015; Kanji et al., 2017; Irish et al., 2019).

The oceans, a large source of aerosol particles, cover around 71% of Earth's surface and they play an important role in the weather and climate due to the heat and water exchange with the atmosphere (Camara et al., 2015). Sea spray aerosol (SSA) has been suggested as a relevant source of INPs associated with biological activity in remote marine regions (e.g., Burrows et al., 2013; Wilson et al., 2015; Zhao et al., 2021). It has been estimated that the oceans emit around  $2\text{--}100 \times 10^{15}$  g of SSA per year (Jayarathne et al., 2016).

SSA is composed by crystalline salts and organic material. Also, the organic material (or the carbon pool) present in marine water is divided into dissolved organic carbon (DOC) and particulate organic carbon (POC). The former is the organic matter that passes through  $0.2 \mu\text{m}$  pore size filters (Verdugo, 2012) with bacteria, viruses, microgels, and macromolecules e.g., proteins, carbohydrates, amino acids, and lipids as examples of DOC (Biller et al., 2014; Verdugo et al., 2004; Chin et al., 1998; Wang et al., 2016; Rohwer et al., 2000). On the other hand, POC corresponds to large particles (i.e.,  $>0.4 \mu\text{m}$  of size) and they are retained in filters with a  $0.2 \mu\text{m}$  pore size (Turnewitsch et al., 2007). The POC comprise fragments or complete phytoplankton and zooplankton species, bacteria  $>1 \mu\text{m}$  in size, macrogels, and transparent exopolymers (TEP) (Aller et al., 2017; Verdugo et al., 2004; Pinxteren et al., 2022). This dissolved and particulate material, produced from biological microorganisms, can be dispersed in subsurface water (SSW, deeper than 1 mm) or bulk water (Aller et al., 2005) and can be enriched in the sea surface microlayer (SML), which is the interface layer between the ocean and the atmosphere (Wurl and Holmes, 2008). Therefore, this organic material together with crystalline salts can be released into the atmosphere by bubble bursting, with a high potential to impact the hydrological cycle (Christiansen et al., 2019).

Several studies have shown that the ability of marine aerosol particles to nucleate ice is related to the presence of phytoplankton, bacteria, and their by-products (Schnell and Vali, 1976; Alpert et al., 2011; Wilson et al., 2015; McCluskey et al., 2017; Trueblood et al., 2021; Roy et al., 2021). When near-surface wind speed exceeds  $5 \text{ m s}^{-1}$ , the waves break and generate air bubbles at different depths (Quinn et al., 2015). These bubbles rise in the water column and, once at the surface, break releasing the SSA through film and jet drops (Blanchard, 1964; Blanchard and Syzdek, 1970; Wilson et al., 2015; Wang et al., 2017).

Water density, water pressure, water temperature, salinity, and wind speed can significantly influence the chemical composition and biological activity of the oceans (Aceves et al., 2019; Contreras et al., 2021). The temperature and salinity create stratified oceans, where there are differences in water density (Li et al., 2020). This density gradient is one of the main mechanisms that promote the motion of deep-water masses (i.e., deep sea currents) and the top layers are mainly moved by wind stress horizontally (Da-Allada et al., 2013). These variables can vary seasonally due to evaporation, river discharges and ice melting process (Camara et al., 2015). In the North Pacific Ocean there is a current called North Pacific Gyre where part of it is initiated in the California Current (CC) and an equatorward current that transports subarctic water from the surface to 100 m depth; however, due to the cyclonic gyre (called Southern California Eddy) a California Undercurrent (CUC) is generated (Dong et al., 2012). The CUC is characterized for a poleward recirculation that transports water with high salinity and high nutrient concentration between 100 m and 450 m depth (Kurczyn et al., 2019). This transport of water masses is responsible of coastal upwellings, and therefore, it triggers physical, biogeochemical, and ecological variability in Pacific coastal waters (Jacox et al., 2018). Upwelling in the Mexican Pacific occurs along the coasts of Baja California, Jalisco, Colima, and Oaxaca (Chiappa-Carrara et al., 2018). The increase of nutrients stimulates the growth of phytoplankton species, and therefore, the marine organic matter composition can change (Flint et al., 2002; Contreras et al., 2021).

Previous studies have mainly focused on the ice nucleating abilities

of SSW, SML, and marine aerosol samples (Wilson et al., 2015; Ladino et al., 2016; Irish et al., 2017; Wilbourn et al., 2020; Córdoba et al., 2021; Roy et al., 2021; Cornwell et al., 2021; Wagner et al., 2021; Zhao et al., 2021; Alpert et al., 2022; Knopf et al., 2022); however, deeper waters are not frequently evaluated, especially in the eastern Pacific Ocean, a place where coastal upwelling brings cold water and nutrients that promote phytoplankton blooms in surface waters and with it dissolved and particulate organic material (Contreras et al., 2012; Pontiller et al., 2022). Righetti et al. (2019) revealed a large diversity and phytoplankton richness between the  $40^\circ \text{ N}$  and  $40^\circ \text{ S}$ , where a high abundance of phytoplankton over the Mexican coast is reported. Although deep waters are difficult to aerosolize, it is worth remembering that due to the dynamics of the ocean, organic material can be dragged from the bottom of the ocean to the surface. Thus, it is important to evaluate how ice active material is distributed with depth. Therefore, the present study evaluates the ice nucleating abilities, via immersion freezing, of water samples collected at different depths in two different areas of the Mexican Pacific coast.

## 2. Methods

### 2.1. Sampling details

The Gulf of California (GoC) is divided into different provinces: the entrance zone, the Southern Gulf of California (SGC), the Northern Gulf of California (NGC), and the Upper Gulf of California (UGC) as shown in Fig. 1. The entrance zone is located between Cabo San Lucas and Cabo Corrientes. It communicates with the eastern tropical Pacific Ocean and it is known as “the outer mouth” (Lavín and Marinone, 2003). This area is characterized by the presence of three surface water masses with different salinities and temperatures (Lavín and Marinone, 2003; Castro et al., 2006), the tropical surface water, the CC water, and the GoC water. Below these water masses, the subtropical subsurface waters can be found (Larios-Muñoz et al., 2022). When these water masses get mixed, thermal fronts and mesoscale structures like eddies are produced and it promotes the increase of nutrients in the surface, useful for the development of phytoplankton (Kahru et al., 2012; Sánchez-Velasco et al., 2013).

The Baja California Peninsula is located in northwest Mexico, between the Pacific Ocean and the GoC. Along the western coast of the Baja California Peninsula (WBCP), the highest nutrient concentrations are found in Punta Baja, Punta Eugenia, and Bahía Magdalena (Morales-Zárate et al., 2000). Northerly winds play an important role triggering the seasonal upwelling. Between March and June, upwelling is strong; however, another strong upwelling takes place between August and November due to the presence of tropical storms. From November to January the upwelling decreases because northerly winds weaken (Cervantes-Duarte et al., 1993; Delgadillo-Hinojosa et al., 2015).

Two oceanographic cruises by the Research Vessel Dr. Jorge Carranza Fraser, were carried out along the WBCP in September and October 2020 and between the entrance zone of the GoC and the SGC in November 2020. Sampling stations for both cruises are shown in Fig. 1, while their coordinates and sampling dates are presented in Tables S1 and S2. Sampling stations were determined by the Instituto Nacional de Pesca (INAPESCA) following different oceanographic purposes. Out of the different samples collected, 20 were selected for the present study.

Water samples were collected with 8 L Niskin bottles at three depths: 3 m–7 m, 10 m–72 m, and 500 m, using an oceanographic rosette. A Conductivity, temperature, and depth (CTD) sensor device (SeaBird SBE-911plus) was installed on the rosette. The CTD device measures different parameters such as chlorophyll concentration, water temperature, salinity, and depth. Once the samples were on board, they were transferred into amber bottles and stored at  $-12^\circ \text{C}$  during the cruise journey. Once the vessel arrived at the port of Manzanillo, the samples were transported to Mexico City at ca.  $-4^\circ \text{C}$ .

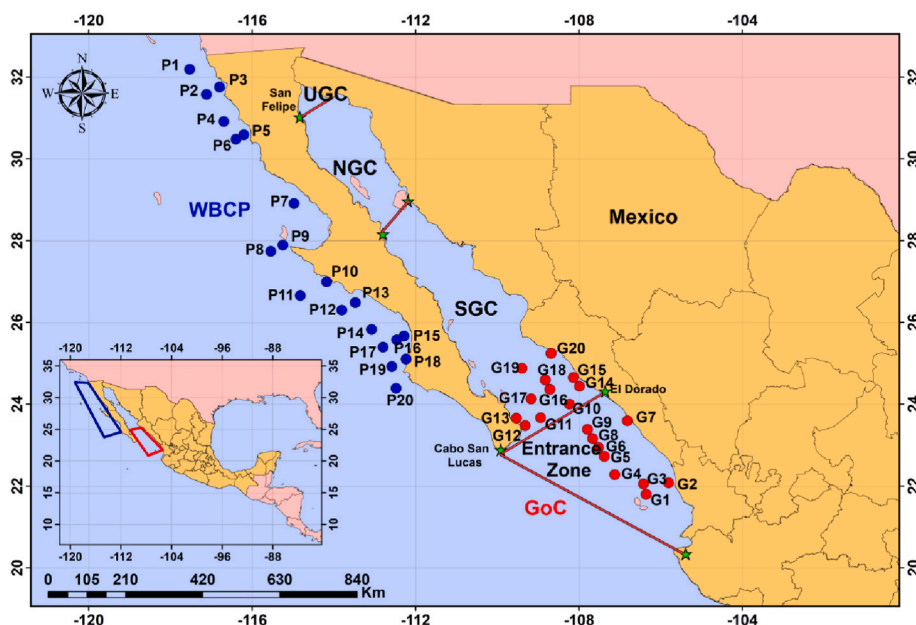


Fig. 1. Map showing the sampling stations for both cruises, the WBCP cruise (blue circles) and the GoC cruise (red circles).

## 2.2. Inorganic nutrients

Aliquots of 500 mL from samples in the Niskin bottles were stored in dark Nalgene bottles at  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the analysis of inorganic nutrient. The concentration of phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), nitrate + nitrite ( $\text{NO}_x$ ), ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), and silicate ( $\text{SiO}_2$ ) were analyzed for each sample using an automated analyzer (Skalar San ++). The lower detection limit for  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_4^+$ , and  $\text{SiO}_2$  was determined as  $0.01\text{ }\mu\text{M}$ . These analyses were carried out in the Water Quality Laboratory from the Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas, Universidad de Colima, following the procedure described by Strickland and Parsons (1972) and Pérez-Gómez et al. (2020).

## 2.3. Phytoplankton analysis

At each sampling station, 250 mL of water from different depths was filtered with a  $160\text{ }\mu\text{m}$  mesh pore size to remove zooplankton organisms. Afterward, approximately 1 mL of lugol/sodium acetate was added. The samples were stored in dark Nalgene bottles at room temperature until analysis.

The identification of the phytoplankton species diversity and cell abundance were performed in the Laboratorio de biología algal/FICO-TOX from the Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Baja California. The Utermöhl methodology was adopted (Sournia, 1978). The samples were sedimented for 24 h in Utermöhl chambers with a volume of 10 mL (Hydro-Bios Kiel, Germany). Samples were then analyzed through an inverted microscope (Leica DMI3000B LED), with an integrated photographic system and with 10X, 20X, 40X, and  $63\times$  objectives. The bottom of the chambers was analyzed for the identification and quantification of phytoplankton until a total of 400 cells was reached or by counting the total number of microorganisms present in the chambers, if the abundances of phytoplankton were low.

The phytoplankton organisms were identified to species level or to genus level according to Cupp (1943), Tomas (1997), and Omura et al. (2012). The absolute abundance of the sample is expressed in the number of cells per liter ( $\text{cell L}^{-1}$ ) and the relative abundance is reported in percentage (%).

## 2.4. Ice nucleation abilities

Once the water samples arrived at Mexico City, aliquots of 50 mL were stored at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in dark falcon tubes. The ice nucleation activity of the samples was assessed by immersion freezing experiments in the UNAM-Droplet Freezing Assay (UNAM-DFA, Ladino et al., 2022). Briefly,  $50\text{ }\mu\text{L}$  of water samples were transferred into each of the 96 wells of a sterile Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA) plate (Corning 3896). The plate was then sealed with transparent foil to avoid contamination of the sample. The ELISA plate is mounted in a holder and then it is immersed into the bath of a LAUDA thermostat (PRO RP 1090) containing polydimethylsiloxane. The experiment started when the temperature decreased from  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  at a cooling rate of  $2.66\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . A light-emitting diode (LED) system is located at the bottom of the bath to illuminate the plate, and hence, to facilitate the optical detection of the freezing of each well. A video camera records the experiments from above. The videos are analyzed to detect the freezing temperature of each well, based on the change of their opacity.

Since the samples are of marine origin, the salts present can affect the measured freezing temperatures. Therefore, a correction to account for the freezing point depression was applied (See Supplementary material).

The frozen fraction ( $f$ ) at  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  intervals was calculated using Equation (1) and the cumulative INP concentration per liter of water ( $\text{L}^{-1}$ ) with Equation (2).

$$f = \frac{N_f}{N}, \quad (1)$$

where  $N_f$  is the number of frozen droplets at a specific temperature and  $N$  is the total droplets of the ELISA plate.

$$C_{INP}(T) = \frac{-\ln(F_{uf})}{V_{drop}} \quad (2)$$

where  $F_{uf}$  is the fraction of unfrozen droplets at temperature  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) and  $V_{drop}$  (L) corresponds to the volume added in each well of the ELISA plate ( $50\text{ }\mu\text{L}$ ).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Ice nucleation abilities

The ice nucleation abilities of the seawater samples collected at different depths in the GoC (reddish symbols) and the WBCP (bluish symbols) by immersion mode are shown in Fig. 2 (corrected for the freezing point depression caused by the salts). The water samples from the GoC were found to have onset freezing temperatures ( $T_0$ ) between  $-10$  °C and  $-22$  °C (Fig. 2a), while the  $T_0$  for the water samples from the WBCP was found to range between  $-14.5$  °C and  $-23$  °C (Fig. 2b). The average freezing temperatures of the “superficial” water samples (i.e., 3–7 m and 10–72 m depth) were found to be comparable. Samples collected at 500 m depth were the least efficient as their freezing temperatures were closer to the homogeneous freezing curve (black dotted line).

Schnell and Vali (1975) found that the freezing temperatures for seawater samples from the Bedford Basin, Vancouver (BC), Nassau Bahamas, and Huntington (California) varied between  $-3.5$  °C and  $-26$  °C. Schnell (1977) later reported freezing temperatures ranging between  $-4$  °C and  $-24$  °C for water samples collected in Nova Scotia, Canada. More recently, the water samples from the North Atlantic and the Arctic oceans were found to freeze between  $-14$  °C and  $-29$  °C and  $-7$  °C to  $-32$  °C, respectively (Wilson et al., 2015). Irish et al. (2017) also observed a wide range of  $T_0$  values for water samples collected in the Arctic (i.e., from  $-7$  °C to  $-33$  °C). Similarly, Gong et al. (2020) showed that the water samples collected in São Vicente Island (Cape Verde) froze in the range from  $-7$  °C to  $-28$  °C. Finally, Ladino et al. (2022) reported that water samples collected in the Gulf of Mexico (GoM) freeze between  $-15$  °C and  $-35$  °C. Note that the aforementioned temperature corresponds to SML and SSW samples with the deepest samples collected at 2 m and the ice nucleation analysis were performed with instruments where the volume the droplet sample was smaller (i.e., 0.6 or 1  $\mu$ L) than ours (i.e., 50  $\mu$ L). Despite the fact that the samples from the present study correspond to deeper waters than those reported up to date, our onset freezing temperatures are into the freezing temperature range reported in previous ice nucleation studies in marine water

samples.

Median freezing temperatures (i.e., the temperature at which 50% of the droplets freeze,  $T_{50}$ ) exhibited less variability than the  $T_0$  values ( $\sim 9$  °C and  $\sim 11$  °C for the GoC and the WBCP samples, respectively). Although a  $T_{50} \geq -28$  °C was found for most of the “superficial” water samples, i.e., those collected between 3 m and 72 m (Table S3), as expected, there is a clear anticorrelation between  $T_{50}$  and depth (Fig. 3). This suggests that although there is ice active material in deep waters, there are other factors that can control their ice-nucleating abilities, with the superficial waters showing a higher potential to catalyze mixed-phase clouds.

Additionally, the present results confirm the observations made by Alpert et al. (2022), who determined that the plankton exudates are responsible for the ice nucleation activity in marine aerosol particles.

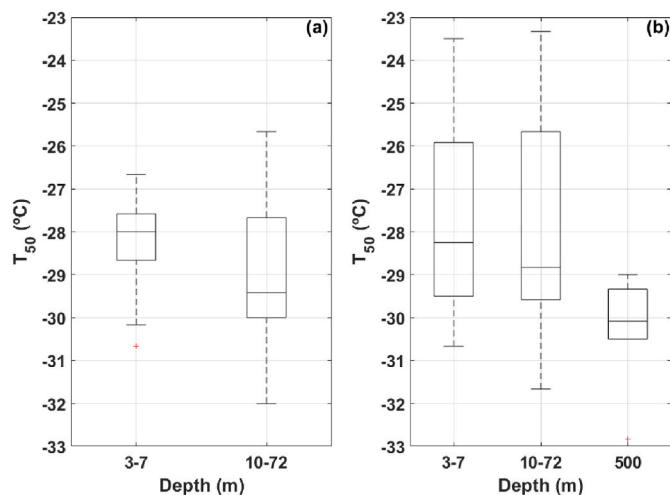


Fig. 3. Boxplot charts of  $T_{50}$  as a function of depth for the (a) GoC and (b) WBCP samples. The boxplot for the GoC at 500 m was not included as a single sample was collected at this depth.

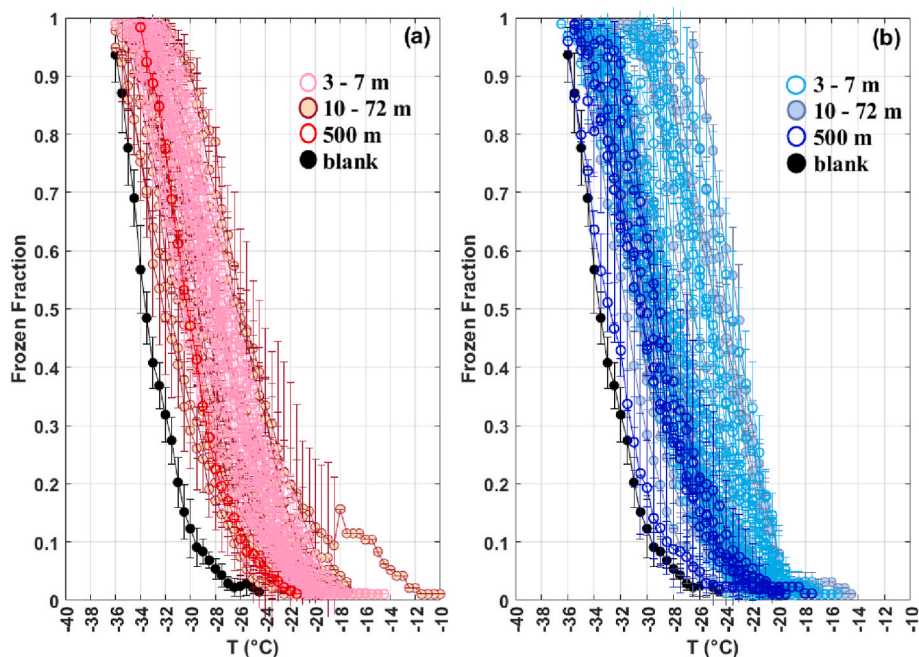


Fig. 2. Frozen fraction as a function of temperature for the (a) GoC and (b) WBCP samples at different depths. Each curve corresponds to an average of three experiments of each sampling point and depth with their respective standard deviation. The black curve shows the homogeneous freezing of pure water (LAL reagent water, Associates of Cape Cod, Inc.).

These exudates or ice-nucleating agents (INAs) are a complex mixture of proteinaceous and polysaccharidic material with a significant contribution from carboxylic functionalities that can be considered ubiquitous in marine environments, and therefore, they can be dispersed in the bulk water. It is also important to note that the authors indicate that organic matter does not depend on the high concentration of dissolved organic carbon, transparent exopolymer particles or cell number concentration in the SML and bulk seawater.

Fig. 4 shows the INP concentrations of the GoC (red circles) and the WBCP samples (blue squares) as a function of temperature and depth. The INP concentrations were found to vary between ca.  $2 \times 10^2 \text{ L}^{-1}$  and  $9 \times 10^4 \text{ L}^{-1}$  at a freezing temperature range from  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $-36 \text{ }^\circ\text{C}$ . INP concentrations of superficial seawater samples (between 0.2 m and 5 m depth) from the Arctic, north Atlantic, and the GoM collected by Irish et al. (2017, 2019), Wilson et al. (2015), and Ladino et al. (2022) are also shown in Fig. 4. The INP concentrations found in the deep Mexican Pacific Ocean waters ( $>3 \text{ m}$ ) are lower than those found in high latitudes by Irish et al. (2017, 2019) and Wilson et al. (2015); however, they are comparable to those reported by Ladino et al. (2022) from the GoM. Additionally, the marine INP concentration modeled by Wilson et al. (2015) agrees with the present results, where it was predicted that the INP concentrations active at  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  (via immersion freezing) is lower in the tropics (including the Mexican coasts) compared to mid- and high-latitude seawaters. The marine INPs concentration is associated with organic matter, which is closely related to episodically phytoplankton blooms, and it can be one of the reasons of the low INP concentrations. It is interesting that the INP concentration measured in the GoM-SML samples is comparable to those measured in the deep waters from the Mexican Pacific Ocean. This indicates that there are ice active materials at depths as low as 500 m. The spatial distributions of the INP concentrations were obtained for the different sampling stations at different depths; however, a tendency was not clearly observed (Fig. S1).

### 3.2. Environmental variables

To identify potential factors that could affect the ice-nucleating abilities of superficial and deep waters, the spatio-temporal variability of seawater temperature, salinity, and chlorophyll-a (Chl-a) were evaluated as a function of depth (Figs. S2 and S3). Our results indicate that the freezing temperatures of the WBCP waters were lower by ca.  $3 \text{ }^\circ\text{C}$ . As expected, seawater temperature decreases with depth, with the highest temperatures measured in the superficial waters (GoC:  $30.2 \text{ }^\circ\text{C}$  and WBCP:  $27.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) and the lowest in the deepest waters (GoC:  $7.4 \text{ }^\circ\text{C}$  and WBCP:  $6.2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). In contrast with the seawater temperature profile, salinity did not show a significant trend with depth (Figs. S2 and S3); however, a slight difference of ca. 1.0 psu was observed between the study areas. The results show that the oceanographic conditions differ in

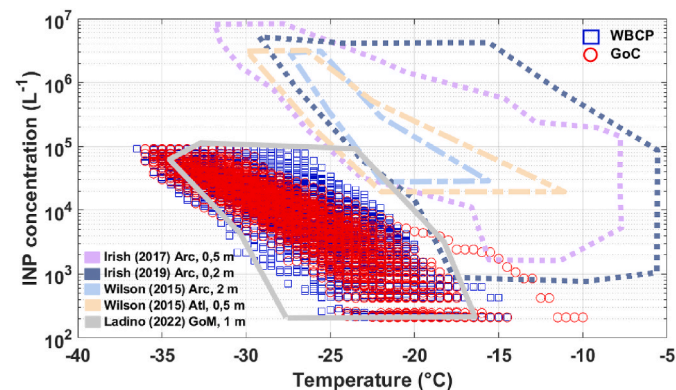


Fig. 4. INP concentration in seawater samples as a function of temperature for the GoC (red circles), the WBCP (blue squares), and literature data (dashed and continuous lines).

both regions, which is reflected in the phytoplankton community. This is confirmed in section 3.4.

Superficial seawater temperatures and salinity similar to those reported here have been obtained from satellite measurements elsewhere. Contreras et al. (2012) reported SST  $\geq 28.5 \text{ }^\circ\text{C}$  in the SGC in October 2007. Between June and October, the SSTs varied between  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $34 \text{ }^\circ\text{C}$  in the SGC region during the years 2014, 2015 and 2016 (Coria-Monter et al., 2018). Additionally, Sánchez-Velasco et al. (2013) found in July 2011 that the seawater temperature in the SGC varied between  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  (superficial water) and  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  (500 m). Finally, Etnoyer et al. (2006) observed SST gradients off the Baja California Peninsula, from Punta San Antonio to Cabo San Lucas that ranged from  $14 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $24 \text{ }^\circ\text{C}$ . Likewise, Aceves et al. (2019) reported SSTs in the Bahía Sebastián Vizcaíno that ranged between  $14.7 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $24.7 \text{ }^\circ\text{C}$  and sea surface salinity ranging between 34.4 psu and 32.7 psu. All the aforementioned studies were performed close to the sampling location of the present study.

Superficial samples showed lower Chl-a concentrations than samples collected between 10 m and 72 m depth, in both sampling sites (Figs. S2 and S3). In most superficial samples, the Chl-a concentrations were below  $1.0 \text{ mg m}^{-3}$ , while for the samples collected between 10 m and 72 m depth, it ranges from 0.36 to  $3.98 \text{ mg m}^{-3}$ . Chl-a concentrations in the deepest samples (500 m depth) were below  $0.05 \text{ mg m}^{-3}$ . The Chl-a concentration values from the GoM are comparable to those reported by Monreal et al. (2001), Hidalgo-González and Alvarez-Borrego (2004), Contreras et al. (2012), and Sánchez-Velasco et al. (2013) in the SGC and the entrance zone of the GoC at depths between 0 m and 70 m. The differences in the Chl-a concentrations between the two sets of samples could be attributed to the fact that the GoC has a higher mixture of the different water masses, that generate different conditions through the water column, not only in the concentration of nutrients, but in the penetration and quality of light due to the amount of suspended solids, temperature, and stability in the water column for the photosynthetic activity at which different groups generate primary productivity. This leads to a maximum peak of chlorophyll which is related to the abundance of dissolved oxygen and subsequent processes such as the degradation of organic matter or biomass transfer to higher trophic levels that are reflected in the amount of dissolved and particulate organic material (Alvarez-Borrego and Lara-Lara, 1991; Santamaría-Del-Angel et al., 1994; Hidalgo-González and Alvarez-Borrego, 2004).

Finally, the experimentally obtained  $T_{50}$  values were correlated with the measured seawater temperature, salinity, and Chl-a. The obtained Spearman correlation coefficients were not statistically significant (Table 1), indicating that none of them are likely responsible for the observed ice nucleation trends shown in Figs. 2 and 4.

### 3.3. Nutrient concentrations vs. $T_{50}$

Fig. 5 shows the nutrient concentrations ( $\text{NO}_x^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_2$ ) as a function of depth. An increase with depth in the concentrations of nutritional salts was evident in both regions. A similar observation was previously reported by Jiménez-Quiroz et al. (2019) for nitrate, phosphate, and silicate in Bahía Magdalena (Baja California Sur) and by González et al. (2020) for nitrate and silicate at 10 km from Bahía de Todos Santos (Baja California Norte). Zaytsev et al. (2003) also observed an increase in nutrients with depth in Punta Abreojos (WBCP) and close to the entrance zone of the GoC (Bustos-Serrano and Castro-Valdez, 2006). The concentration of  $\text{SiO}_2$  was the highest in all samples and in both cruises. It varied between  $11.7 \text{ } \mu\text{M}$  and  $71 \text{ } \mu\text{M}$  at depths from 3 m to 72 m for both sampling sites, but it presented elevated values at 500 m depth ( $>118 \text{ } \mu\text{M}$ ).

The  $\text{NO}_x^-$  concentrations ranged between  $4.9 \text{ } \mu\text{M}$  and  $28.4 \text{ } \mu\text{M}$  for the GoC and between  $4.7 \text{ } \mu\text{M}$  and  $40.4 \text{ } \mu\text{M}$  for the WBCP. The  $\text{PO}_4^{3-}$  concentration ranged from  $0.8 \text{ } \mu\text{M}$  to  $4.5 \text{ } \mu\text{M}$  for the GoC and from  $0.7 \text{ } \mu\text{M}$  to  $4.4 \text{ } \mu\text{M}$  for the WBCP. Out of the analyzed nutrients, ammonium showed the lowest concentrations (i.e., it fluctuated from  $0.10 \text{ } \mu\text{M}$  to  $2.4 \text{ } \mu\text{M}$  for



Table 1

Spearman correlations between the  $T_{50}$  values and the environmental variables such as sea water temperature (Tw), water salinity (Sw), the concentration of chlorophyll (Chl-a), the nutrient concentration, and the abundance of phytoplankton cells. The p-values were calculated at the 95% at confidence level ( $p < 0.05$ ).

	$T_{50}$ GoM				$T_{50}$ WBCP			
	3–7 m		10–72 m		3–7 m		10–72 m	
Environmental variables	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value
Tw	0.35	0.13	0.15	0.53	-0.11	0.63	0.40	0.08
Sw	-0.38	0.10	0.11	0.65	0.05	0.84	0.38	0.10
Chl-a	-0.30	0.19	0.12	0.61	0.45	0.05	-0.02	0.92
Nutrient concentration	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value
$\text{NH}_4^+$	0.19	0.45	0.07	0.79	-0.26	0.37	-0.12	0.68
$\text{NO}_x^-$	0.39	0.10	-0.01	0.95	0.31	0.28	-0.05	0.87
$\text{PO}_4^{3-}$	0.34	0.15	0.14	0.56	0.12	0.68	-0.07	0.81
$\text{SiO}_2$	0.00	1.00	0.04	0.86	-0.07	0.98	-0.02	0.93
Abundance of phytoplankton	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value	$\rho$	p-value
Diatoms	0.00	0.99	0.18	0.51	0.07	0.76	-0.28	0.24
Dinoflagellates	-0.20	0.44	-0.21	0.45	-0.04	0.86	-0.11	0.64
Others	-0.25	0.33	0.05	0.87	-0.08	0.75	-0.14	0.55

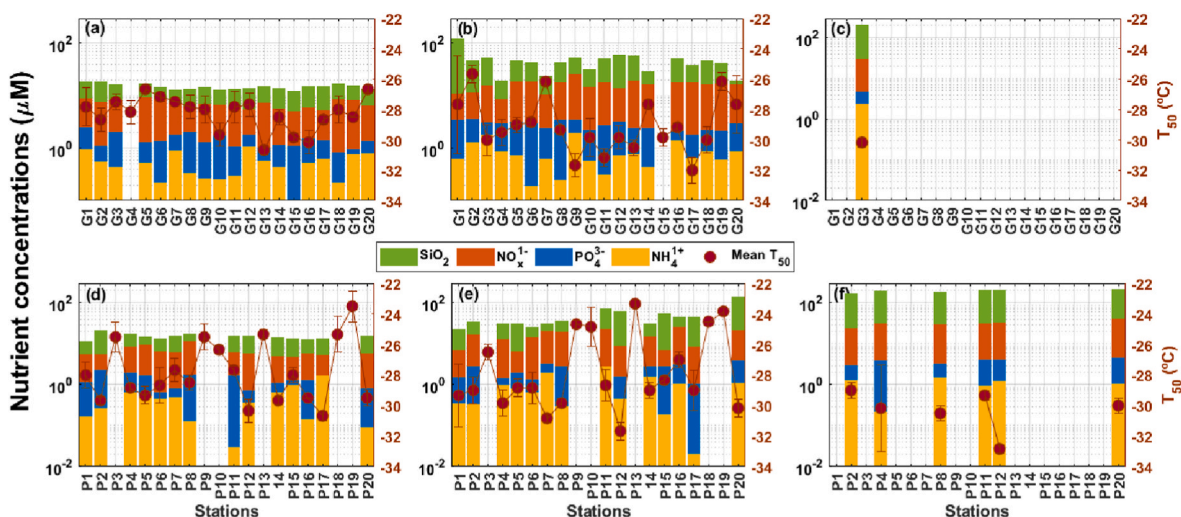


Fig. 5. Nutrient concentrations (left axis) present in the seawater samples for each sampling point for the GoC (upper panels) and the WBCP (bottom panels) as a function of depth (3–7 m (a and d), 10–72 m (b and e), and 500 m (c and f)).  $T_{50}$  values are shown in purple solid circles (right axis). The sampling points without bars indicate that the analysis was not performed at this station.

the GoC and from 0.02  $\mu\text{M}$  to 2.8  $\mu\text{M}$  for the WBCP). The  $\text{NO}_x^-$  concentrations reported for WBCP here are similar to those reported by González et al. (2020) (i.e.,  $< 23.8 \mu\text{M}$  for  $\text{NO}_x^-$ ); however, the  $\text{SiO}_2$  concentrations (in this study) are more than three times higher.

Wolf et al. (2020) reported  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  concentrations that ranged between 0  $\mu\text{M}$  and 1.34  $\mu\text{M}$  and between 0.22  $\mu\text{M}$  and 0.39  $\mu\text{M}$ , respectively, for samples collected between 2 m and 5 m depth in the Eastern Tropical North Pacific (ETNP). These concentrations are lower than the concentrations reported in the present study, probably due to geographic differences between zones that vary the sources and amount of continental inputs, and a higher primary production that is common in the zone of ETNP as a result of wind-driven upwelling (Deutsch et al., 2014).

These results suggest the existence of upwelled waters in both sampling regions, resulting in higher nutrient concentrations. According to Cervantes-Duarte et al. (1993), concentrations above 5.0  $\mu\text{M}$  and 1.0  $\mu\text{M}$  for  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{PO}_4^{3-}$ , respectively, can be considered as an upwelling index, where the low but significant concentrations of ammonium are a sign of the degradation of the organic material that is remineralized and does not reach higher concentrations as it is in a medium with high availability of dissolved oxygen due to the high primary activity (Legendre & Rassoulzadegan, 1995). Finally, the low concentration in the

superficial water masses is a result of the uptake by microorganisms such as phytoplankton for their growth (Gaxiola-Castro et al., 1999).

On the other hand, it is notable that there exists a higher ice nucleation efficiency (in terms of  $T_{50}$ ) in the samples collected between 3 m and 7 m depth, compared to deeper samples. As we assume that the decrease in nutrient concentration is related to the development of phytoplankton species, it is possible that these species can influence the presence of INPs, and hence, the ice nucleation efficiency of the collected samples. However, low correlation coefficients were found between the  $T_{50}$  values and the nutrient concentrations (Table 1).

#### 3.4. Primary production vs. $T_{50}$

The phytoplankton abundance was identified and quantified for samples collected at 3–7 m and 10–72 m depth. Fig. 6 shows the primary production abundance of diatoms and dinoflagellates. Phytoplanktonic species such as *Dyctyocha* sp., *Euglena* sp., and *Mirionecta* sp. were classified as “others”. Additionally, the average  $T_{50}$  for each station is shown in the same figure. The total abundance of phytoplankton varied between 40 cells  $\text{L}^{-1}$  and 63,717 cells  $\text{L}^{-1}$  for the GoC samples and between 20 cells  $\text{L}^{-1}$  to 34,105 cells  $\text{L}^{-1}$  for the WBCP samples. Therefore, the abundance of phytoplankton cells was found to be almost two times

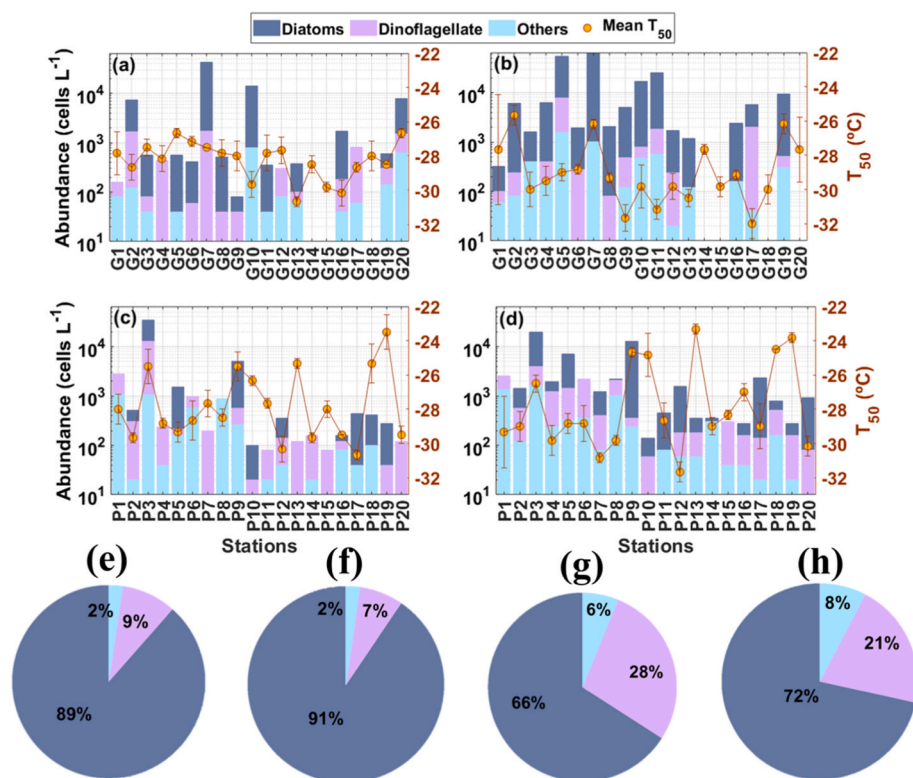


Fig. 6. Abundance of phytoplankton cells for the GoC from 3 m to 7 m (a and e) and from 10 m to 72 m (b and f), and the abundance of phytoplankton cells for the WBCP from 3 m to 7 m (c and g) and from 10 m to 72 m (d and h). The pie charts at the bottom refer to total abundance of diatoms, dinoflagellates, and “others”.

higher in the GoC samples.

The phytoplankton community was largely dominated by diatoms followed by dinoflagellates in both sampling sites (Fig. 6), similar to the observations made by Gaxiola-Castro et al. (1999) for some parts of the GoC and by Cervantes-Duarte et al. (2018) in Bahía Magdalena in the WBCP. The most abundant identified diatom species were *P. pseudodelicatissima*, *Cylindrotheca* sp., *Chaetoceros* sp., *Cerataulina* sp., *Thalassionema* sp., and *Chaetoceros* sp. On the other hand, the most abundant identified dinoflagellates were *Simbiodinium* sp., *Gyrodinium* sp., *Dino* sp. 1, *Gyrodinium* sp., *Scrippsiella* sp., and *Lioma* sp., as summarized in Table S4. Although there seems to be a correlation between “warm”  $T_{50}$  values and the increase of some phytoplankton species (Fig. 6), similar to the environmental variables and the nutrient concentrations, the Spearman correlations between  $T_{50}$  and the abundance of phytoplankton cells did not show a clear trend with statistically significant values (Table 1).

Several studies have investigated the ice nucleating potential of diatoms such as the *Thalassiosira pseudonana* (Alpert et al., 2011; Knopf et al., 2011; Wilson et al., 2015), the *Skeletonema marinoi* and *Melosira arctica* (Ickes et al., 2020), the *Nitzschia stellate* and *Berkeleya* sp. (Xi et al., 2021), and the *Fragilariopsis cylindrus* (Eickhoff et al., 2022). The *Thalassiosira pseudonana*, *Skeletonema marinoi*, and *Melosira arctica* have been reported to nucleate ice, via immersion freezing, between  $-23.15^{\circ}\text{C}$  and  $-33.15^{\circ}\text{C}$ . Similarly, the ice nucleation temperature of the *Fragilariopsis cylindrus* diatom was reported to range between  $-31^{\circ}\text{C}$  and  $-38^{\circ}\text{C}$  and between  $-14^{\circ}\text{C}$  and  $-25^{\circ}\text{C}$  for the *Nitzschia stellate* and *Berkeleya* sp. diatoms. Furthermore, Wolf et al. (2020) emphasized that the ice nucleating abilities of the marine aerosol are strongly linked with the biogeochemistry of the seawater as the samples from ETNP were higher productive compared with those from the Florida Strain. However, it is important to note that in Wolf et al. (2020) aerosol particles were generated from SML and SSW water samples and then their ice nucleating abilities were evaluated with the SPIN. Their results together with those found in the present study suggest that marine aerosol

particles from the Pacific Ocean may influence ice formation in mixed-phase clouds, and thus, the regional precipitation patterns.

#### 4. Conclusions

The ice nucleating abilities in waters of the Mexican Pacific Ocean were evaluated for the first time. Additionally, the role of deep waters in ice particle formation (down to 500 m depth) was assessed. The physicochemical properties (seawater temperature, salinity, and chlorophyll-*a* concentration) of the WBCP and the GoC samples indicate important differences in the two sets of samples, which can potentially impact the presence of ice-active material. Our results indicate that the water samples collected at the GoC and the WBCP contained INPs with onset freezing temperatures as high as  $-10^{\circ}\text{C}$ . Although the efficiency at nucleating ice from both sets of samples was found to be comparable, their efficiency as INPs decreased with depth. The INP concentration measured in the Mexican Pacific Ocean is comparable to the concentrations reported in the GoM, but two orders of magnitude lower than the concentrations measured in higher latitudes. However, it is important to note that the reported INP concentrations here can be considered as the lower limit.

The nutrient concentrations were lower in the superficial seawater samples compared to deeper samples and diatoms were found to be the dominant genera followed by the dinoflagellates in both cruises (i.e., WBCP and GoC).

The low INP concentrations found in the Mexican Pacific Ocean could suggest that these waters are not important for mixed-phase cloud formation; however, despite the low INP concentration in the GoM, Córdoba et al. (2021) reported that marine aerosol particles are the most important and efficient INPs in the Yucatan Peninsula. Therefore, a study to characterize airborne marine INPs emitted by the Mexican Pacific Ocean under different seasons will nicely complement the present study.

## Credit author statement

Fernanda Córdoba, Ernesto Garcia, Angeles Horta, and Aramis Olivos performed the field measurements. Fernanda Córdoba, Angeles Horta, and Luis A. Ladino analyzed the data. Graciela B. Raga, Ernesto Garcia, and Luis A. Ladino designed the field campaigns, were responsible for funding acquisition, and supervised Fernanda Córdoba. Aramis Olivos, Ernesto Garcia, Angeles Horta conducted the chemical and biological analysis. Fernanda Córdoba, Graciela B. Raga, and Luis A. Ladino wrote the paper, addressed the reviews and editing, with contributions from all coauthors.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Data availability

Data will be made available on request.

## Acknowledgments

This research was funded by the Dirección General de Asuntos del Personal Académico, Universidad Nacional Autónoma de México (grant no. PAPIIT IN111120). We also thank the Instituto Nacional de la Pesca (INAPESCA) of Mexico for allowing us to participate in oceanographic cruises to carry out this research.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119887>.

## References

- Aceves, G., Jiménez-Rosenberg, S.P.A., Durazo, R., 2019. Fish larvae as indicator species of interannual environmental variability in a subtropical transition area off the Baja California peninsula. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 169–170 (July), 104631 <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2019.07.019>.
- Aller, J.Y., Kuznetsova, M.R., Jahns, C.J., Kemp, P.F., 2005. The sea surface microlayer as a source of viral and bacterial enrichment in marine aerosols. *J. Aerosol Sci.* 36 (5–6), 801–812. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.10.012>.
- Aller, J.Y., Radway, J.A.C., Kiltthau, W.P., Bothe, D.W., Wilson, T.W., Vaillancourt, R.D., Quinn, P.K., Coffman, D.J., Murray, B.J., Knopf, D.A., 2017. Size-resolved characterization of the polysaccharidic and proteinaceous components of sea spray aerosol. *Atmos. Environ.* 154, 331–347. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.01.053>.
- Alpert, P.A., Aller, J.Y., Knopf, D.A., 2011. Ice nucleation from aqueous NaCl droplets with and without marine diatoms. *Atmos. Chem. Phys.* 11 (12), 5539–5555. <https://doi.org/10.5194/acp-11-5539-2011>.
- Alpert, P.A., Kiltthau, W.P., O'Brien, R.E., Moffet, R.C., Gilles, M.K., Wang, B., Laskin, A., Aller, J.Y., Knopf, D.A., 2022. Ice-nucleating agents in sea spray aerosol identified and quantified with a holistic multi-modal freezing model. *Sci. Adv.* 8, 1–12. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abq6842>.
- Alvarez-Borrego, S., Lara-Lara, J.R., 1991. The physical environment and primary productivity of the Gulf of California. In: Dauphin, J., Simoneit, B. (Eds.), *The Gulf and Peninsular Province of the Californias*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa. <https://doi.org/10.1306/m47542c26>.
- Biller, S.J., Schubotz, F., Roggensack, S.E., Thompson, A.W., Summons, R.E., Chisholm, S.W., 2014. Bacterial vesicles in marine ecosystems. *Science* 343, 183–186. <https://doi.org/10.1126/science.1243457>.
- Blanchard, D.C., 1964. Sea-to-Air transport of surface active. *Material Photoisomerism: A Colorless Photoinduced Intermediate of Science* 146 (6), 396–397.
- Blanchard, D.C., Syzdek, L., 1970. Mechanism for the water-to-air transfer and concentration of bacteria. *Science* 170 (3958), 626–628. <https://doi.org/10.1126/science.170.3958.626>.
- Burrows, S.M., Hoose, C., Pöschl, U., Lawrence, M.G., 2013. Ice nuclei in marine air: biogenic particles or dust? *Atmos. Chem. Phys.* 13 (1), 245–267. <https://doi.org/10.5194/acp-13-245-2013>.
- Bustos-Serrano, H., Castro-Valdez, R., 2006. Flux of nutrients in the Gulf of California: a geostrophic approach. *Mar. Chem.* 99, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.09.012>.
- Camara, I., Kolodziejczyk, N., Mignot, J., Lazar, A., Gaye, A., 2015. On the seasonal variations of salinity of the tropical Atlantic mixed layer. *J. Geophys. Res. Ocean.* 120, 4441–4462. <https://doi.org/10.1002/2015JC00865>.
- Castro, R., Durazo, R., Mascarenhas, A., Collins, C.A., Trasviña, A., 2006. Thermohaline variability and geostrophic circulation in the southern portion of the Gulf of California. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 53 (1), 188–200. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2005.09.010>.
- Cervantes-Duarte, R., Aguiniga-García, S., Hernández-Trujillo, S., 1993. Upwelling conditions associated to the distribution of zooplankton in San Hipolito, BCS. *Cienc. Mar.* 19 (1), 117–135. <https://doi.org/10.7773/cm.v19i1.917>.
- Cervantes, R., Barón-Campis, S., Hernández-Becerril, D.U., Gaxiola-Castro, G., Lara-Lara, J.R., 2018. Temporal variability of phytoplankton biomass and primary production off Magdalena Bay, Baja California Sur, Mexico. *Ciencias Mar.* 44 (2), 91–105. <https://doi.org/10.7773/cm.v44i2.2744>.
- Chiappa-Carrara, X., Enríquez, C., Papiol, V., Marino-Tapia, I., Reyes-Hernández, C., 2018. Pacific coast of Mexico. In: *World Seas: an Environmental Evaluation Volume I: Europe, the Americas and West Africa*. Elsevier Ltd., pp. 655–671.
- Chin, W.C., Orellana, M., Verdugo, P., 1998. Spontaneous assembly of marine dissolved organic matter into polymer gels. *Nature* 391 (568–572), 170. <https://doi.org/10.1038/246170a0>.
- Christiansen, S., Salter, M.E., Gorokhova, E., Nguyen, Q.T., Bilde, M., 2019. Sea spray aerosol formation: laboratory results on the role of air entrainment, water temperature, and phytoplankton biomass. *Environ. Sci. Technol.* 53, 13107–13116. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04078>.
- Contreras, F., Sánchez-Velasco, L., Lavín, M.F., Godínez, V.M., 2012. Three-dimensional distribution of larval fish assemblages in an anticyclonic eddy in a semi-enclosed sea (Gulf of California). *J. Plankton Res.* 34 (6), 548–562. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbs024>.
- Contreras, F., Beier, E.J., Sánchez-Velasco, L., Godínez, V.M., Sánchez-Pérez, E.D., Barton, E.D., 2021. Water masses and larval fish habitats in the Pacific tropical-subtropical convergence off Mexico. *Continental Shelf Res.* 230 (October), 104575 <https://doi.org/10.1016/j.csr.2021.104575>.
- Córdoba, F., Ramírez-Romero, C., Cabrera, D., Raga, G.B., Miranda, J., Alvarez-Ospina, H., Rosas, D., Figueroa, B., Sung Kim, J., Yakobi-Hancock, J., Amador, T., Gutierrez, W., Garcia, M., Bertram, A.K., Baumgardner, D., Ladino, L.A., 2021. Measurement report: ice nucleating abilities of biomass burning, African dust, and sea spray aerosol particles over the Yucatán Peninsula. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 4453–4470. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4453-2021>.
- Coria-Monter, E., Monreal-Gómez, M.A., De León, D.A.S., Durán-Campos, E., 2018. Impact of the “godzilla El Niño” event of 2015–2016 on sea-surface temperature and chlorophyll-a in the southern Gulf of California, Mexico, as evidenced by satellite and in situ data. *Pac. Sci.* 72 (4), 411–422. <https://doi.org/10.2984/72.4.2>.
- Cornwell, G.C., McCluskey, C.S., DeMott, P.J., Prather, K.A., Burrows, S.M., 2021. Development of heterogeneous ice nucleation rate coefficient parameterizations from ambient measurements. *Geophys. Res. Lett.* 48, 1–10. <https://doi.org/10.1029/2021gl095359>.
- Cupp, E.E., 1943. Marine plankton diatoms of the west coast of north America. *Bull. Scripps Inst. Oceanogr.* 5 (1), 199–207.
- Da-Allada, C.Y., Alory, G., Du Penhoat, Y., Kestenare, E., Durand, F., Hounkonnou, N.M., 2013. Seasonal mixed-layer salinity balance in the tropical Atlantic Ocean: mean state and seasonal cycle. *J. Geophys. Res. Ocean.* 118 (1), 332–345. <https://doi.org/10.1029/2012JC008357>.
- Delgado-Hinojosa, F., Camacho-Ibar, V., Huerta-Díaz, M.A., Torres-Delgado, V., Pérez-Brunius, P., Lares, L., Marinone, S.G., Segovia, J.A., Peña-Manjarrez, J.L., García-Mendoza, E., Castro, R., 2015. Seasonal behavior of dissolved cadmium and Cd/PO4 ratio in todos santos bay: a retention site of upwelled waters in the baja California peninsula, Mexico. *Mar. Chem.* 168, 37–48. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.10.010>.
- Deutsch, C., et al., 2014. Centennial changes in North Pacific anoxia linked to tropical trade winds. *Science* 345 (3197), 665–668.
- Dong, C., Lin, X., Liu, Y., Nencioli, F., Chao, Y., Guan, Y., Chen, D., Dickey, T., McWilliams, J.C., 2012. Three-dimensional oceanic eddy analysis in the Southern California Bight from a numerical product. *J. Geophys. Res.* 117 (1), 1–17. <https://doi.org/10.1029/2011JC007354>.
- Eickhoff, L., Bayer-Giraldi, M., Reicher, N., Rudich, Y., Koop, T., 2022. Ice nucleating properties of the sea ice diatom *Fragilariopsis cylindrus* and its exudates. *Biogeosci. Diss.* 1–30.
- Etnoyer, P., Canny, D., Mate, B.R., Morgan, L.E., Ortega-Ortiz, J.G., Nichols, W.J., 2006. Sea-surface temperature gradients across blue whale and sea turtle foraging trajectories off the Baja California Peninsula, Mexico. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 53 (3–4), 340–358. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2006.01.010>.
- Flint, M.V., Sukhanova, I.N., Kopylov, A.I., Poyarkov, S.G., Whitley, T.E., 2002. Plankton distribution associated with frontal zones in the vicinity of the Pribilof Islands. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49 (26), 6069–6093. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00334-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00334-X).
- Gaxiola-Castro, G., Alvarez-Borrego, S., Lavín, M.F., Zirino, A., Nájera-Martínez, S., 1999. Spatial variability of the photosynthetic parameters and biomass of the Gulf of California phytoplankton. *J. Plankton Res.* 21 (2), 231–245. <https://doi.org/10.1093/plankt/21.2.231>.
- Gong, X., Wex, H., Pinxteren, M., Triesch, N., Wadinga Fomba, K., Lubitz, J., Stolle, C., Weinhold, K., Brandy, T., Müller, T., Herrmann, H., Stratmann, F., 2020. Characterization of aerosol particles at Cabo Verde close to sea level and at the cloud level – Part 2: ice-nucleating particles in air, cloud and seawater. *Atmos. Chem. Phys.* 20 (3), 1451–1468. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1431-2020>.
- González, A., Santamaría, E., Camacho Ibar, V., López, J., Santander, J., Mercado, A., 2020. The effect of cold and warm anomalies on phytoplankton pigment

- composition in waters off the northern baja California peninsula (México): 2007 – 2016. *J. Mar. Sci. Eng.* 8, 533. <https://doi.org/10.3390/jmse8070533>.
- Hidalgo-González, R.M., Alvarez-Borrego, S., 2004. Total and new production in the Gulf of California estimated from ocean color data from the satellite sensor SeaWiFS. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 51 (6–9), 739–752. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2004.05.006>.
- Houze, R.A., 2006. Cloud microphysics. *Int. Geophys.* 104, 47–76. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374266-7.00003-2>, 2014.
- Ickes, L., Porter, G., Wagner, R., Adams, M., Bierbauer, S., Bertram, A., Bilde, M., Christiansen, S., Ekman, A., Gorokhova, E., Höhler, K., Kiselev, A., Leck, C., Möhler, O., Murray, B., Schiebel, T., Ullrich, R., Salter, M., 2020. Arctic marine ice nucleating aerosol: a laboratory study of microlayer samples and algal cultures. *Atmos. Chem. Phys.* 20 (March), 11089–11117. <https://doi.org/10.5194/acp-20-11089-2020>.
- Irish, V.E., Elizondo, P., Chen, J., Choul, C., Charette, J., Lizotte, M., Ladino, L.A., Wilson, T.W., Gosselin, M., Murray, B.J., Polishchuk, E., Abbott, J.P.D., Miller, L.A., Bertram, A.K., 2017. Ice-nucleating particles in Canadian Arctic sea-surface microlayer and bulk seawater. *Atmos. Chem. Phys.* 17 (17), 10583–10595. <https://doi.org/10.5194/acp-17-10583-2017>.
- Irish, V.E., Hanna, S.J., Xi, Y., Boyer, M., Polishchuk, E., Ahmed, M., Chen, J., Abbott, J.P.D., Gosselin, M., Chang, R., Miller, L.A., Bertram, A.K., 2019. Revisiting properties and concentrations of ice-nucleating particles in the sea surface microlayer and bulk seawater in the Canadian Arctic during summer. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 7775–7787.
- Jacox, M.G., Edwards, C.A., Hazen, E.L., Bograd, S.J., 2018. Coastal upwelling revisited: Ekman, Bakun, and improved upwelling indices for the U.S. West coast. *J. Geophys. Res. Ocean.* 123 (10), 7332–7350. <https://doi.org/10.1029/2018JC014187>.
- Jayarathne, T., Sultana, C.M., Lee, C., Malfatti, F., Cox, J.L., Pendergraft, M.A., Moore, K.A., Azam, F., Tivanski, A.V., Cappa, C.D., Bertram, T.H., Grassian, V.H., Prather, K.A., Stone, E.A., 2016. Enrichment of saccharides and divalent cations in sea spray aerosol during two phytoplankton blooms. *Environ. Sci. Technol.* 50 (21), 11511–11520. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02988>.
- Jiménez-Quiroz, M. del C., Cervantes-Duarte, R., Funes-Rodríguez, R., Barón-Campis, S.A., García-Romero, F. de J., Hernández-Trujillo, S., Hernández-Becerril, D.U., González-Armas, R., Martell-Dubois, R., Cerdeira-Estrada, S., Fernández-Méndez, J. I., González-Ania, L.V., Vázquez-Ortiz, M., Barrón-Barraza, F.J., 2019. Impact of “the Blob” and “El Niño” in the SW baja California peninsula: plankton and environmental variability of Bahía Magdalena. *Front. Mar. Sci.* 6 (FEB), 1–23. <https://doi.org/10.3389/fmars.2019.00025>.
- Kahru, M., Di Lorenzo, E., Manzano-Sarabia, M., Mitchell, B.G., 2012. Spatial and temporal statistics of sea surface temperature and chlorophyll fronts in the California Current. *J. Plankton Res.* 34 (9), 749–760. <https://doi.org/10.1093/plankt/fbs010>.
- Kanji, Z.A., Ladino, L.A., Wex, H., Boose, Y., Burkert-Kohn, M., Cziczko, D.J., Krämer, M., 2017. Overview of ice nucleating particles. *Meteorol. Monogr.* 58 <https://doi.org/10.1175/amsmonographs-d-16-0006.1>, 1.1–1.33.
- Knopf, D.A., Alpert, P.A., Wang, B., Aller, J.Y., 2011. Stimulation of ice nucleation by marine diatoms. *Nat. Geosci.* 4 (2), 88–90. <https://doi.org/10.1038/ngeo1037>.
- Knopf, D.A., Charnawaks, J.C., Wang, P.W., Wong, B., Tomlin, J.M., Jankowski, K.A., Freund, M., Veghte, D.P., China, S., Laskin, A., Moffet, R.C., Gilles, M.K., Aller, J.Y., Marcus, M.A., Raveh-Rubin, S., Wang, J., 2022. Micro-spectroscopic and freezing characterization of ice-nucleating particles collected in the marine boundary layer in the eastern North Atlantic. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 5377–5398. <https://doi.org/10.5194/acp-22-5377-2022>.
- Kurczyn, J.A., Pérez-Brunius, P., López, M., Candela, J., Delgadillo-Hinojosa, F., García-Mendoza, E., 2019. Water masses and ocean currents over the continental slope off northern baja California. *J. Geophys. Res. Ocean.* 124 (4), 2803–2823. <https://doi.org/10.1029/2018JC013962>.
- Ladino, L.A., Yakobi-Hancock, J.D., Kiltath, W.P., Mason, R.H., Si, M., Li, J., Miller, L.A., Schiller, C.L., Huffman, J.A., Aller, J.Y., Knopf, D.A., Bertram, A.K., Abbott, J.P.D., 2016. Addressing the ice nucleating abilities of marine aerosol: a combination of deposition mode laboratory and field measurements. *Atmos. Environ.* 132, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.028>.
- 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., Córdoba, F., 2022. The UNAM-droplet freezing assay: an evaluation of the ice nucleating capacity of the sea-surface microlayer and surface mixed layer in tropical and subtropical waters. *Atmósfera* 35 (1), 127–141. <https://doi.org/10.20937/ATM.52938>.
- Larios-Muniz, M., González-Silvera, A., Castro, R., Santamaría-del-Ángel, E., Collins, C.A., López-Calderón, J., 2022. Variability of hydrographic factors, biomass and structure of the phytoplankton community at the entrance to the Gulf of California (spring 2013). *Contin. Shelf Res.* 235, 104665. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2022.104665>.
- Lavín, M.F., Marinone, S.G., 2003. An overview of the physical oceanography of the Gulf of California. In: *Nonlinear Processes in Geophysical Fluid Dynamics*. SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V., New York., pp. 173–204.
- Legendre, L., Rassoulzadegan, F., 1995. Plankton and nutrient dynamics in marine waters. *Ophelia* 41 (1), 153–172. <https://doi.org/10.1080/00785236.1995.10422042>.
- Li, G., Cheng, L., Zhu, J., Trenberth, K.E., Mann, M.E., Abraham, J.P., 2020. Increasing ocean stratification over the past half-century. *Nat. Clim. Change* 10 (12), 1116–1123. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-00918-2>.
- McCluskey, C.S., Hill, T.C.J., Malfatti, F., Sultana, C.M., Lee, C., Santander, M.V., Beall, C.M., Moore, K.A., Cornwell, G.C., Collins, D.B., Prather, K.A., Jayarathne, T., Stone, E.A., Azam, F., Kreidenweis, S.M., DeMott, P.J., 2017. A dynamic link between ice nucleating particles released in nascent sea spray aerosol and oceanic biological activity during two mesocosm experiments. *J. Atmos. Sci.* 74 (1), 151–166. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-16-0087.1>.
- Monreal, M.A., Molina, A., Salas-de-León, D.A., 2001. Water masses and cyclonic circulation in bay of La paz, Gulf of California, during June 1998. *J. Mar. Syst.* 30 (3–4), 305–315. [https://doi.org/10.1016/S0924-7963\(01\)00064-1](https://doi.org/10.1016/S0924-7963(01)00064-1).
- Morales-Zárate, M.V., Lluch-Cota, S.E., Voltolina, D., Muñoz-Mejía, E.M., 2000. Comparación entre zonas de alta ACTIVIDAD biológica en la costa occidental de baja California: punta eugenia Y punta baja. In: Lluch-Belda, D., Elorduy-Garay, J., Lluch-Cota, S.E., Ponce-Díaz, G. (Eds.), *BAC: Centros de Actividad Biológica del Pacífico mexicano*. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C., Mexico., pp. 99–110.
- Mülmenstädt, J., Sourdeval, O., Delanoë, J., Quaas, J., 2015. Frequency of occurrence of rain from liquid-, mixed-, and ice-phase clouds derived from A-Train satellite retrievals. *Geophys. Res. Lett.* 42 (15), 6502–6509. <https://doi.org/10.1002/2015GL064604>.
- Murray, B.J., O’Sullivan, D., Atkinson, J.D., Webb, M.E., 2012. Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chem. Soc. Rev.* 41 (19), 6519–6554. <https://doi.org/10.1039/c2cs35200a>.
- Omura, T., Iwataki, M., Borja, M.V., Takayama, H., Fukuyo, Y., 2012. Marine Phytoplankton of the Western Pacific. *Kouseisha Kouseikaku*, Tokio.
- Pérez-Gómez, J.A., García-Mendoza, E., Olivios-Ortiz, A., Paytan, A., Rebollo-Vieyra, M., Delgado-Pech, B., Almazán-Becerril, A., 2020. Indicators of nutrient enrichment in coastal ecosystems of the northern Mexican Caribbean. *Ecol. Indic.* 118 (July), 106756 <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.106756>.
- Pinxteren, M. Van, Robinson, T., Zeppenfeld, S., Gong, X., Bahlmann, E., Wadinga Fomba, K., Triesch, N., Stratmann, F., Wurl, O., Engel, A., Wex, H., Herrmann, H., 2022. High number concentrations of transparent exopolymer particles (TEP) in ambient aerosol particles and cloud water – a case study at the tropical Atlantic Ocean. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 22 <https://doi.org/10.5194/acp-2021-845>, 5725–5742 [online].
- Pontiller, B., Martínez-García, S., Jöglar, V., Amnebrink, D., Pérez-Martínez, C., González, J.M., Lundin, D., Fernández, E., Teira, E., Pinhassi, J., 2022. Rapid bacterioplankton transcription cascades regulate organic matter utilization during phytoplankton bloom progression in a coastal upwelling system. *ISME J.* 16, 2360–2372. <https://doi.org/10.1038/s41396-022-01273-0>.
- Quinn, P., Collins, D., Grassian, V., Prather, K., Bates, T., 2015. Chemistry and related properties of freshly emitted sea spray aerosol. *Chem. Rev.* 115 (10), 4383–4399. <https://doi.org/10.1021/cr500713g>.
- Righetti, D., Vogt, M., Gruber, N., Psomas, A., Zimmermann, N.E., 2019. Global pattern of phytoplankton diversity driven by temperature and environmental variability. *Sci. Adv.* 5 (5), 1–11. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau6253>.
- Rohrer, F., Segall, A., Steward, G., Seguritan, V., Breitbart, M., Wolven, F., Azam, F., 2000. The complete genomic sequence of the marine phage Roseophage S101 shares homology with nonmarine phages. *Limnol. Oceanogr.* 45 (2), 408–418. <https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.2.0408>.
- Roy, P., Mael, L.E., Hill, T.C.J., Mehndiratta, L., Peiker, G., House, M.L., DeMott, P.J., Grassian, V.H., Dutcher, C.S., 2021. Ice nucleating activity and residual particle morphology of bulk seawater and sea surface microlayer. *ACS Res. Chem.* 5 <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.1c00175>, 1916–1918.
- Sánchez-Velasco, L., Lavín, M.F., Jiménez-Rosenberg, S.P.A., Godínez, V.M., Santamaría-del-Ángel, E., Hernández-Becerril, D.U., 2013. Three-dimensional distribution of fish larvae in a cyclonic eddy in the Gulf of California during the summer. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* 75, 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2013.01.009>.
- Santamaría-Del-Ángel, E., Alvarez-Borrego, S., Müller-karger, F.E., 1994. The 1982-1984 El Niño in the Gulf of California as seen in coastal zone color scanner imagery. *J. Geophys. Res.* 99, 7423–7431. <https://doi.org/10.1029/93JC02147>.
- Schnell, R.C., Vali, G., 1975. Freezing nuclei in marine waters. *Tellus* 27 (3), 321–323. <https://doi.org/10.3402/tellusa.v27i3.9911>.
- Schnell, R.C., Vali, G., 1976. Biogenic ice nuclei: Part I terrestrial and marine sources. *J. Atmos. Sci.* 33, 1554–1564. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1976\)033](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1976)033).
- Schnell, R.C., 1977. Ice nuclei in seawater, fog water and marine air off the coast of Nova Scotia: summer 1975. *J. Atmos. Sci.* 34, 1299–1305.
- Sournia, A., 1978. *Phytoplankton Manual*. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris.
- Strickland, J., Parsons, T., 1972. *A Practical Handbook of Seawater Analysis*.
- Tomas, C.R., 1997. *Identifying Marine Phytoplankton*. Academic Press Inc., San Diego.
- Trueblood, J.V., Nicosia, A., Engel, A., Zäncker, B., Rinaldi, M., Freney, E., Thyssen, M., Obermosterer, I., Dinasquet, J., Belosi, F., Tovar-Sánchez, A., Rodríguez-Romero, A., Santachiara, G., Guieu, C., Sellegri, K., 2021. A two-component parameterization of marine ice-nucleating particles based on seawater biology and sea spray aerosol measurements in the mediterranean sea. *Atmos. Chem. Phys.* 21 (6), 4659–4676. <https://doi.org/10.5194/acp-21-4659-2021>.
- Turnewitsch, R., Springer, B.M., Kiriakoulakis, K., Vilas, J.C., Aristegui, J., Wolff, G., Peine, F., Werk, S., Graf, G., Waniak, J.J., 2007. Determination of particulate organic carbon (POC) in seawater: the relative methodological importance of artificial gains and losses in two glass-fiber-filter-based techniques. *Mar. Chem.* 105 (3–4), 208–228. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.01.017>.
- Vali, G., DeMott, P.J., Möhler, O., Whale, T.F., 2015. Technical Note: a proposal for ice nucleation terminology. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (18), 10263–10270. <https://doi.org/10.5194/acp-15-10263-2015>.
- Verdugo, P., Alldredge, A.L., Azam, F., Kirchman, D.L., Passow, U., Santschi, P.H., 2004. The oceanic gel phase: a bridge in the DOM-POM continuum. *Mar. Chem.* 92, 67–85. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.06.017>.
- Verdugo, P., 2012. Marine Microgels. *Ann. Rev. Mar. Sci.* 4, 375–400. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120709-142759>.

- Wagner, R., Ickes, L., Bertram, A.K., Els, N., Gorokhova, E., Mohler, O., Murray, B.J., Umo, N.S., Salter, M.E., 2021. Heterogeneous ice nucleation ability of aerosol particles generated from Arctic sea surface microlayer and surface seawater samples at cirrus temperatures. *Atmos. Chem. Phys.* 21, 13903–13930. <https://doi.org/10.5194/acp-21-13903-2021>.
- Wang, F., Chen, Y., Meng, X., Fu, J., Wang, B., 2016. The contribution of anthropogenic sources to the aerosols over East China Sea. *Atmos. Environ.* 127, 22–33. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.12.002>.
- Wang, X., Deane, G.B., Moore, K.A., Ryder, O.S., Stokes, M.D., Beall, C.M., Collins, D.B., Santander, M.V., Burrows, S.M., Sultana, C.M., Prather, K.A., 2017. The role of jet and film drops in controlling the mixing state of submicron sea spray aerosol particles. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 114 (27), 6978–6983. <https://doi.org/10.1073/pnas.1702420114>.
- Wilbourn, E.K., Thornton, D.C.O., Ott, C., Graff, J., Quinn, P.K., Bates, T.S., Betha, R., Russell, L.M., Behrenfeld, M.J., Brooks, S.D., 2020. Ice nucleation by marine aerosols over the North Atlantic ocean in late spring. *J. Geophys. Res. Atmos.* 125 (4), 1–17. <https://doi.org/10.1029/2019JD030913>.
- 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., Kilhau, W.P., Mason, R.H., McFiggans, G., Miller, L.A., Najera, 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., Murray, B.J., 2015. A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature* 525 (7568), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature14986>.
- Wolf, M.J., Goodell, M., Dong, E., Dove, L.A., Zhang, C., Franco, L.J., Shen, C., Rutkowski, E.G., Narducci, D.N., Mullen, S., Babbitt, A.R., Cziczo, D.J., 2020. A link between the ice nucleation activity and the biogeochemistry of seawater. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 15341–15356. <https://doi.org/10.5194/acp-20-15341-2020>.
- Wurl, O., Holmes, M., 2008. The gelatinous nature of the sea-surface microlayer. *Mar. Chem.* 110 (1–2), 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.02.009>.
- Xi, Y., Mercier, A., Kuang, C., Yun, J., Christy, A., Melo, L., Maldonado, M.T., Raymond, J.A., Bertram, A.K., 2021. Concentrations and properties of ice nucleating substances in exudates from Antarctic sea-ice diatoms. *Environ. Sci. Process. Impacts* 23, 323–334. <https://doi.org/10.1039/d0em00398k>.
- Zaytsev, O., Cervantes-Duarte, R., Montante, O., Gallegos-Garcia, A., 2003. Coastal upwelling activity on the Pacific shelf of the Baja California peninsula. *J. Oceanogr.* 59, 489–502. <https://doi.org/10.1023/A:1025544700632>.
- Zhao, X., Liu, X., Burrows, S.M., Shi, Y., 2021. Effects of marine organic aerosols as sources of immersion-mode ice-nucleating particles on high-latitude mixed-phase clouds. *Atmos. Chem. Phys.* 21 (4), 2305–2327. <https://doi.org/10.5194/acp-21-2305-2021>.

1 SUPPLEMENTARY INFORMATION

2 **Ice Nucleating Abilities of Deep Waters from the Mexican Pacific Ocean**

3 M. Fernanda Córdoba<sup>1,2</sup>, Ernesto García<sup>3</sup>, Aramis Olivos<sup>4</sup>, Graciela B. Raga<sup>2</sup>, M. de los  
4 Ángeles Horta<sup>3</sup>, and Luis A. Ladino<sup>2</sup>

5 <sup>1</sup>Posgrado en Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de  
6 México, C.P. 04510, México

7 <sup>2</sup>Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, Universidad Nacional  
8 Autónoma de México, Ciudad de México, C.P. 04510, México

9 <sup>3</sup>Departamento de Oceanografía Biológica, Centro de Investigación Científica y de  
10 Educación Superior de Ensenada, Ensenada, C.P. 22860, México

11 <sup>4</sup>Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas, Universidad de Colima, C.P.  
12 28860, México

13 **Correction factor for freezing depression by marine salts**

14 Here we describe the process to correct the measured freezing temperatures due to the  
15 effect of the salts dissolved in seawater.

16 This correction factor was calculated using the Equation S1 from Schwidetzky et al. (2021)

17 
$$\Delta T_f = n \cdot c \cdot E_f \quad \text{Equation S1.}$$

18 where:

19  $\Delta T_f$  is the difference of freezing temperature between two points.

20  $n$  is the number of ions of the salt completely dissociated

21  $c$  is the molality of the salt

22  $E_f$  is the cryoscopic constant of water.  $E_f = -1.86 \text{ K} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

23 We assumed sea salt to be mainly sodium chloride with a seawater density of  $1.0269 \text{ g cm}^{-3}$

24 <sup>3</sup>. The salinity measured in each sampling point was used to calculate  $c$ .

25 A mean of correction factor for each set of samples was found to be as follows:

26  $T_{\text{GoM\_mean\_}(3-7 \text{ m})} = -1.96^{\circ}\text{C}$

27  $T_{\text{GoM\_mean\_}(10-72 \text{ m})} = -1.94^{\circ}\text{C}$

28  $T_{\text{GoM\_mean\_}(500 \text{ m})} = -1.93^{\circ}\text{C}$

29

30  $T_{\text{WBCP\_mean\_}(3-7 \text{ m})} = -1.89^{\circ}\text{C}$

31  $T_{\text{WBCP\_mean\_}(10-72 \text{ m})} = -1.88^{\circ}\text{C}$

32  $T_{\text{WBCP\_mean\_}(500 \text{ m})} = -1.92^{\circ}\text{C}$

33 **Table S1.** Sampling details of the western coast of the Baja California Peninsula samples.

Point	Sampling Date	Coordinates	
		Latitude	Longitude
P1	28/09/2020	32°11'30" N	117°32'04" W
P2	30/09/2020	31°34'48" N	117°07'18" W
P 3	30/09/2020	31°45'35" N	116°48'10" W
P 4	07/10/2020	30°54'52" N	116°41'56" W
P 5	08/10/2020	30°35'25" N	116°12'27" W
P 6	09/10/2020	30°28'49" N	116°24'04" W
P 7	13/10/2020	28°54'40" N	114°58'45" W
P 8	15/10/2020	27°44'10" N	115°32'57" W
P 9	15/10/2020	27°53'31" N	115°15'16" W
P 10	17/10/2020	26°59'43" N	114°10'56" W
P 11	18/10/2020	26°39'26" N	114°49'30" W
P 12	19/10/2020	26°18'08" N	113°48'41" W
P 13	19/10/2020	26°29'11" N	113°28'52" W
P 14	20/10/2020	25°49'45" N	113°05'03" W
P 15	21/10/2020	25°39'57" N	112°17'18" W
P 16	22/10/2020	25°34'23" N	112°28'08" W
P 17	22/10/2020	25°23'37" N	112°48'04" W
P 18	23/10/2020	25°06'20" N	112°14'22" W
P 19	23/10/2020	24°55'34" N	112°35'19" W
P 20	24/10/2020	24°23'22" N	112°28'56" W

34

35

36 **Table S2.** Sampling details of the Gulf of California samples.

<b>Point</b>	<b>Sampling Date</b>	<b>Coordinates</b>	
		<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>
<b>G1</b>	07/11/2020	21°47'47" N	106°21'45" W
<b>G2</b>	08/11/2020	22°04'46" N	105°48'46" W
<b>G3</b>	08/11/2020	22°03'08" N	106°25'25" W
<b>G4</b>	09/11/2020	22°16'35" N	107°07'53" W
<b>G5</b>	11/11/2020	22°43'28" N	107°23'11" W
<b>G6</b>	11/11/2020	22°56'32" N	107°31'50" W
<b>G7</b>	12/11/2020	23°35'34" N	106°49'02" W
<b>G8</b>	12/11/2020	23°09'26" N	107°40'19" W
<b>G9</b>	12/11/2020	23°23'07" N	107°47'46" W
<b>G10</b>	14/11/2020	24°00'08" N	108°14'31" W
<b>G11</b>	14/11/2020	23°40'11" N	108°56'34" W
<b>G12</b>	15/11/2020	23°28'40" N	109°19'10" W
<b>G13</b>	15/11/2020	23°39'21" N	109°32'19" W
<b>G14</b>	16/11/2020	24°26'32" N	107°59'38" W
<b>G15</b>	16/11/2020	24°39'21" N	108°08'36" W
<b>G16</b>	16/11/2020	24°21'47" N	108°42'56" W
<b>G17</b>	16/11/2020	24°07'47" N	109°10'29" W
<b>G18</b>	17/11/2020	24°35'42" N	108°49'44" W
<b>G19</b>	18/11/2020	24°52'51" N	109°24'02" W
<b>G20</b>	18/11/2020	25°14'30" N	108°41'18" W

37

38



39 **Table S3.** Average T<sub>50</sub> with their corresponding standard deviation for each sample.

<b>GoC</b>						
	<b>3 - 7 m</b>		<b>10 - 72 m</b>		<b>500 m</b>	
	<b>T50 (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>	<b>T50 (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>	<b>T50 (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>
<b>G1</b>	-27.83	1.26	-27.67	3.21		
<b>G2</b>	-28.67	0.76	-25.67	0.58		
<b>G3</b>	-27.50	0.50	-30.00	1.00	-30.17	0.29
<b>G4</b>	-28.17	0.76	-29.50	0.87		
<b>G5</b>	-26.67	0.29	-29.00	0.50		
<b>G6</b>	-27.17	0.29	-28.83	0.29		
<b>G7</b>	-27.50	0.00	-26.17	0.29		
<b>G8</b>	-27.83	0.76	-29.33	0.29		
<b>G9</b>	-28.00	0.87	-31.67	0.76		
<b>G10</b>	-29.67	0.76	-29.83	1.26		
<b>G11</b>	-27.83	1.04	-31.17	0.58		
<b>G12</b>	-27.67	0.76	-29.83	0.76		
<b>G13</b>	-30.67	0.29	-30.50	0.50		
<b>G14</b>	-28.50	0.50	-27.67	0.29		
<b>G15</b>	-29.83	0.29	-29.83	0.58		
<b>G16</b>	-30.17	0.76	-29.17	0.29		
<b>G17</b>	-28.67	0.29	-32.00	0.87		
<b>G18</b>	-28.00	0.87	-30.00	0.87		
<b>G19</b>	-28.50	0.00	-26.17	0.58		
<b>G20</b>	-26.67	0.29	-27.67	1.89		
<b>WBCP</b>						
	<b>3 - 7 m</b>		<b>10 - 72 m</b>		<b>500 m</b>	
	<b>T50 (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>	<b>T50 (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>	<b>T50 (°C)</b>	<b>Std (°C)</b>
<b>P1</b>	-28.00	0.87	-29.33	2.08		
<b>P2</b>	-29.67	0.29	-29.00	0.87	-29.00	0.50
<b>P3</b>	-25.50	1.00	-26.50	0.50		
<b>P4</b>	-28.83	0.29	-29.83	0.87	-30.17	2.84
<b>P5</b>	-29.33	0.58	-28.83	0.58		

<b>P6</b>	-28.67	1.15	-28.83	1.04		
<b>P7</b>	-27.67	0.76	-30.83	0.29		
<b>P8</b>	-28.50	0.50	-29.83	0.29	-30.50	0.50
<b>P9</b>	-25.50	0.87	-24.67	0.29		
<b>P10</b>	-26.33	0.29	-24.83	1.26		
<b>P11</b>	-27.67	0.29	-28.67	1.04	-29.33	0.29
<b>P12</b>	-30.33	0.76	-31.67	0.58	-32.83	0.29
<b>P13</b>	-25.33	0.29	-23.33	0.29		
<b>P14</b>	-29.67	0.29	-29.00	0.50		
<b>P15</b>	-28.00	0.50	-28.33	0.29		
<b>P16</b>	-29.50	0.00	-27.00	0.50		
<b>P17</b>	-30.67	0.29	-29.00	1.32		
<b>P18</b>	-25.33	1.15	-24.50	0.00		
<b>P19</b>	-23.50	1.00	-23.83	0.29		
<b>P20</b>	-29.50	0.50	-30.17	0.58	-30.00	0.50

40

41 **Table S4.** Abundance of phytoplankton cells in the P3, P9, and G7 stations at 3-7 m and  
42 10-72 m depths.

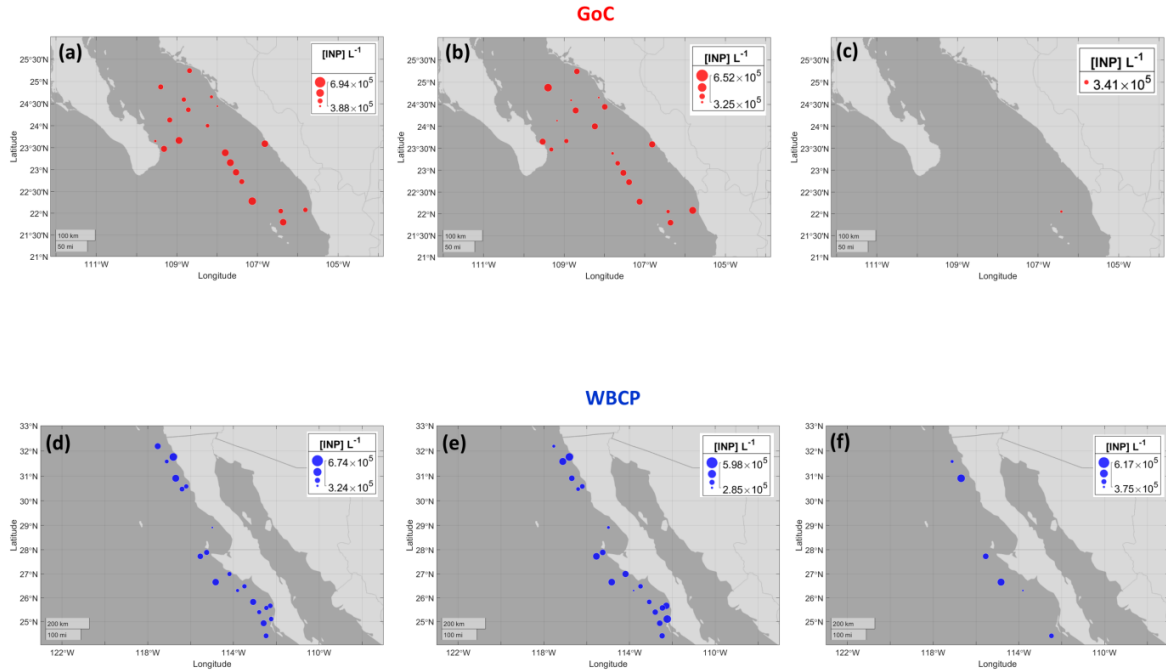
<b>Station P3 (3-7 m)</b>					
<b>Diatoms</b>	<b>[cell/L]</b>	<b>Dinoflagellates</b>	<b>[cell/L]</b>	<b>Others</b>	<b>[cell/L]</b>
<i>Chaetoceros sp</i>	1063	<i>Ceratium sp.</i>	1535	<i>Dyctyocha sp</i>	1063
<i>Cylindrotheca sp</i>	1771	<i>Dino sp 1</i>	472		
<i>Dactyliosolen sp</i>	1299	<i>Dinophysis sp</i>	240		
<i>Eucampia sp</i>	160	<i>Gonyaulax sp</i>	1417		
<i>Hemiaulus sp</i>	1063	<i>Gymnodinium sp</i>	280		
<i>Nitzschia sp</i>	600	<i>Gyrodinium sp</i>	2952		
<i>P. delicatissima</i>	709	<i>Lingulodinium sp</i>	80		
<i>P. pseudodelicatissima</i>	26453	<i>Oxyphysis sp</i>	80		
<i>Pleurosigma sp</i>	40	<i>Oxytosum sp</i>	40		
<i>Rhizosolenia sp</i>	120	<i>Podolampas sp</i>	80		
<i>Thalassiosira sp</i>	827	<i>Prorocentrum sp</i>	1653		
		<i>Protoperidinium sp.</i>	400		
		<i>Simbiodinium sp</i>	3661		

Station P3 (10-72 m)					
<i>Ceratualina sp</i>	525	<i>Ceratium sp.</i>	175	<i>Dyctyocha sp</i>	1284
<i>Cylindrotheca sp</i>	16631	<i>Cochlodinium sp</i>	175	<i>Mirionecta sp</i>	350
<i>Coscinodiscus sp</i>	58	<i>Dino sp 1</i>	525		
<i>Guirnardia sp</i>	117	<i>Gonyaulax sp</i>	58		
<i>P. americana</i>	408	<i>Gymnodinium sp</i>	1050		
<i>P. delicatissima</i>	175	<i>Gyrodinium sp</i>	117		
<i>P. pseudodelicatissima</i>	1984	<i>Noctiluca sp</i>	58		
<i>Planktoniuella sp</i>	175	<i>Prorocentrum sp</i>	58		
		<i>Protoberidinium sp.</i>	117		
		<i>Simbiodinium sp</i>	1634		
Station P9 (3-7 m)					
<i>Chaetoceros sp</i>	220	<i>Dino sp 1</i>	440	<i>Dyctyocha sp</i>	100
<i>Cylindroheca sp</i>	100	<i>Gyrodinium sp</i>	120	<i>Mirionecta sp</i>	160
<i>Coscinodiscus sp</i>	140				
<i>Dactyliosolen sp</i>	600				
<i>Hemiaulus sp</i>	160				
<i>Nitzschia sp</i>	40				
<i>P. americana</i>	260				
<i>P. delicatissima</i>	80				
<i>P. pseudodelicatissima</i>	3280				
<i>Thalassionema sp</i>	160				
Station P9 (10-72 m)					
<i>Chaetoceros sp</i>	360	<i>Gyrodinium sp</i>	360	<i>Dyctyocha sp</i>	140
<i>Coscinodiscus sp</i>	360			<i>Mirionecta sp</i>	100
<i>Dactyliosolen sp</i>	800				
<i>Eucampia sp</i>	80				
<i>Navicula sp</i>	320				
<i>Nitzschia sp</i>	440				
<i>P. australis</i>	160				
<i>P. delicatissima</i>	1000				
<i>P. pseudodelicatissima</i>	9200				
<i>Rhizosolenia sp</i>	120				

Station G7 (3-7 m)					
<i>Ceratualina sp</i>	9289	<i>Ceratium sp.</i>	271		
<i>Chaetoceros sp</i>	9830	<i>Gyrodinium sp</i>	271		
<i>Coscinodiscus sp</i>	812	<i>Lioma sp</i>	361		
<i>Dactyliosolen sp</i>	4329	<i>Scrippsiella sp</i>	812		
<i>Navicula sp</i>	90				
<i>Nitzschia sp</i>	361				
<i>Odontella sp</i>	271				
<i>P. americana</i>	902				
<i>P. delicatissima</i>	1263				
<i>P. pseudodelicatissima</i>	7485				
<i>Rhizosolenia sp</i>	1262				
<i>Thalassionema sp</i>	6583				
Station G7 (10-72 m)					
<i>Ceratualina sp</i>	3307	<i>Lioma sp</i>	890	<i>Dyctyocha sp</i>	636
<i>Chaetoceros sp</i>	13863	<i>Pronoctiluca sp</i>	127	<i>Mirionecta sp</i>	382
<i>Coscinodiscus sp</i>	2671				
<i>Dactyliosolen sp</i>	5596				
<i>Guirnardia sp</i>	890				
<i>Hemiaulus sp</i>	5977				
<i>Navicula sp</i>	2544				
<i>Odontella sp</i>	382				
<i>P. americana</i>	1653				
<i>P. delicatissima</i>	2035				
<i>P. pseudodelicatissima</i>	7631				
<i>Planktoniuella sp</i>	254				
<i>Pleurosigma sp</i>	127				
<i>Rhizosolenia sp</i>	1145				
<i>Thalassionema sp</i>	15643				

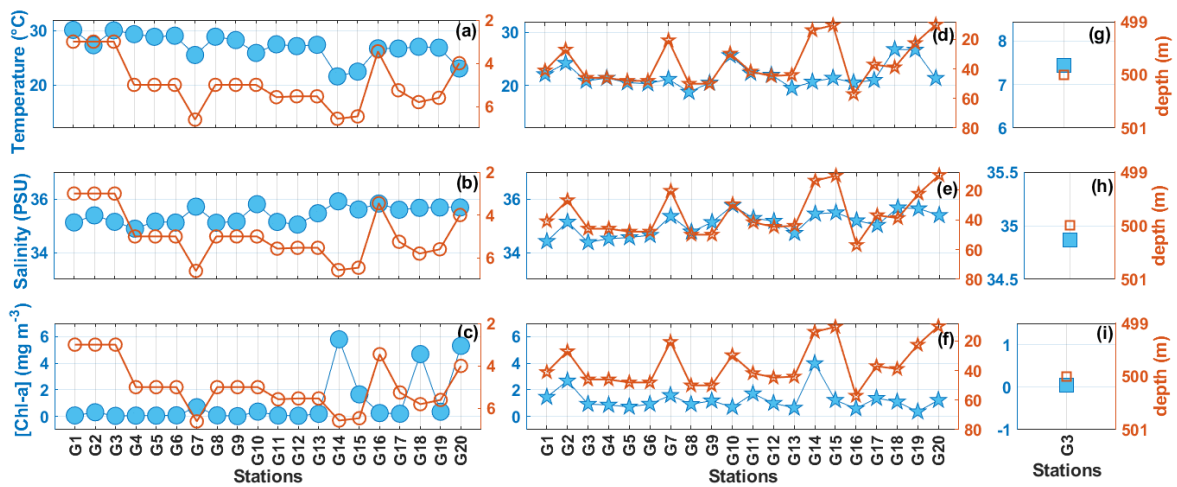
43

44



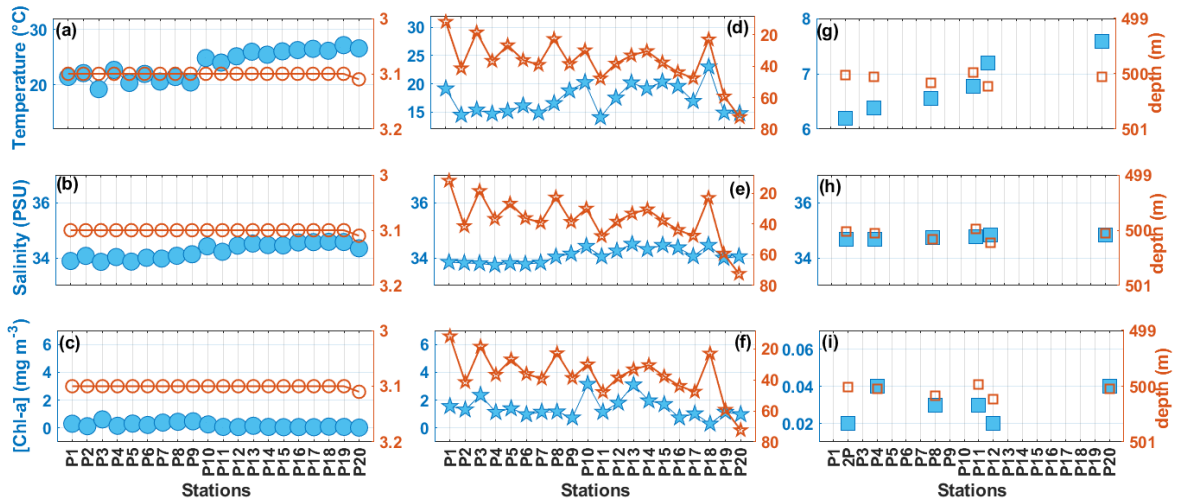
45

46 **Figure S1.** Map showing the spatial distribution of the INP concentrations in the GoC  
 47 cruise (upper panels) and the WBCP cruise (lower panels). Panels (a) and (d) correspond to  
 48 a sampling range of 3-7 m depth, panels (b) and (e) correspond to depths between 10-72 m,  
 49 and finally panels (c) and (f) 500 m depth.



50

51 **Figure S2.** (top) sea water temperature, (middle) sea water salinity, and (bottom)  
 52 chlorophyll concentration trends at different depths: from 3 to 7 m (blue circles in a, b, and  
 53 c), from 10 to 72 m (blue stars in d, e, and f), and 500 m (blue square in g, h, and i) for the  
 54 GoC cruise samples. The depth is shown on the right axis (orange symbols).



55

56 **Figure S3.** (top) Sea water temperature, (middle) sea water salinity, and (bottom)  
 57 chlorophyll concentration trends at different depths: from 3 to 7 m (blue circles in a, b, and  
 58 c), from 10 to 72 m (blue stars in d, e, and f), and 500 m (blue square in g, h, and i) for the  
 59 WBCP cruise samples. The depth is shown on the right axis (orange symbols).

60

## 61 REFERENCES

62 Schwidetzky. R., Lukas. M., YazdanYar. A., Kunert. A. T., Pöschl. U., Domke. K. F.,  
 63 Fröhlich-Nowoisky. J., Bonn. M., Koop. T., Nagata. Y., and Meister. K.: Specific Ion–  
 64 Protein Interactions Influence Bacterial Ice Nucleation. *Chem. - A Eur. J.*, 27(26). 7402–  
 65 7407. doi:10.1002/chem.202004630. 2021.



## Maritime and continental microorganisms collected in Mexico: An investigation of their ice-nucleating abilities

Aimeé Melchum<sup>a,1</sup>, Fernanda Córdoba<sup>a,b,1,\*</sup>, Eva Salinas<sup>a</sup>, Leticia Martínez<sup>a</sup>,  
Guadalupe Campos<sup>c</sup>, Irma Rosas<sup>a</sup>, Ernesto Garcia-Mendoza<sup>d</sup>, Aramis Olivos-Ortiz<sup>e</sup>,  
Graciela B. Raga<sup>a</sup>, Berenice Pizano<sup>a</sup>, Ma. Montserrat Silva<sup>a,b</sup>, Luis A. Ladino<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico

<sup>b</sup> Ciencias Químicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico

<sup>c</sup> Laboratorio de Alimento Vivo, Procuraduría Estatal de Protección al Medio Ambiente - Aquarium del Puerto de Veracruz, Veracruz, Mexico

<sup>d</sup> Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California, Mexico

<sup>e</sup> Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas, Universidad de Colima, Manzanillo, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Bioaerosols

Bacteria

Diatoms

Fungi

Ice nucleating particles

Mixed-phase clouds

### ABSTRACT

Airborne biological particles have a great potential to affect the hydrological cycle as they have been reported as the most efficient ice nucleating particles (INPs). However, their spatiotemporal variability and their ice nucleation abilities are highly uncertain. The present study reports the ice-nucleating abilities, via immersion freezing, of 32 bacteria, 6 fungi, and 26 marine phytoplankton species isolated in different environments in Mexico. Although 15 of the 56 evaluated microorganisms were found to trigger ice formation at temperatures above  $-21.5^{\circ}\text{C}$ , 41 species (i.e., 91% of the studied microorganisms) can be considered as inefficient INPs as their median freezing temperatures ( $T_{50}$ ) were observed to be below  $-25^{\circ}\text{C}$ . Only the *Cupriavidus pauculus* and the *Phaeocystis* sp. reported moderately warm  $T_{50}$  values, i.e.,  $-17.3^{\circ}\text{C}$  and  $-19.5^{\circ}\text{C}$ , respectively. This corroborates the hypothesis that only a very limited fraction of the bioaerosol population have the potential to impact ice formation within clouds, including those found in the Tropics. Finally, out of the three bioparticles studied, phytoplankton showed to be the most efficient INP, in terms of  $T_{50}$ , while fungal propagules show the lowest potential to impact mixed-phase cloud formation because of their poor ice-nucleating abilities.

### 1. Introduction

The Earth's climate is determined by numerous interconnected physical, chemical, and biological processes that occur in the atmosphere, the oceans, and on its surface (Ramanathan et al., 1989; Wang et al., 2004; Garrett and Zhao, 2006). About 70% of the Earth's surface is covered by clouds (global annual average), with cloud cover being up to 15% higher over oceans than over land (Lohmann et al., 2016). Therefore, clouds are a key component of the climate system playing an important role in the radiative balance (Ramanathan et al., 1989; DeMott et al., 2010; Huang et al., 2021). Furthermore, since between 60% and 70% of the total precipitation is initiated by cold clouds, these clouds substantially control the exchange of water between oceans and continents, as well as between the planetary surface and the atmosphere (Ansmann et al., 2008; Burrows et al., 2013; Lohmann et al., 2016).

Ice particles in the atmosphere play a critical role in modulating cloud microphysical properties and the chemical composition in the troposphere (Kanji et al., 2017). Although ice particles can form via homogeneous or heterogeneous freezing, where the later involves the presence of aerosol particles, the dominant process by which Mixed-Phase Clouds (MPC) form is heterogeneous ice nucleation (Tobo, 2016; Kanji et al., 2017; Zhang et al., 2020). Ice nucleating particles (INP, Vali et al., 2015) are the particles or substances that cause ice to form at lower supersaturations and supercooling than those needed for homogenous freezing. Heterogeneous ice nucleation takes place through four different pathways: deposition ice nucleation, contact freezing, immersion freezing, and condensation freezing (Lohmann et al., 2016; Kanji et al., 2017; Ramachandran, 2018). Immersion freezing is considered to be the most important pathway for MPC and it occurs when an INP is immersed in a liquid droplet and upon cooling below

\* Corresponding author at: Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico City, Mexico.

E-mail addresses: [mariafercordoba@hotmail.com](mailto:mariafercordoba@hotmail.com), [mafecobe@comunidad.unam.mx](mailto:mafecobe@comunidad.unam.mx) (F. Córdoba).

<sup>1</sup> These authors contributed equally to this work.

0 °C, it triggers drop freezing (Ansmann et al., 2008; Lohmann et al., 2016; Tobo, 2016; Kanji et al., 2017).

Aerosol particles, and hence INP, are introduced into the atmosphere from terrestrial and marine sources (Hoose and Möhler, 2012; Kanji et al., 2017; Huang et al., 2021). Although a large variety of INP such as mineral dust, combustion derived soot, volcanic ash, organic species, and bioaerosols have been reported (e.g., Hoose and Möhler, 2012; Fröhlich-Nowoisky et al., 2016; Kanji et al., 2017), ice formation at temperatures  $\geq -15$  °C is typically associated with biological material (e.g., Christner et al., 2008; Bowers et al., 2009; Murray et al., 2012; Pummer et al., 2012; Morris et al., 2013; Yakobi-Hancock et al., 2013; Kanji et al., 2017). Different microorganisms have been reported to be able to act as INP such as viruses, algae, bacteria, fungal spores, pollen, plant and animal detritus, as well as their fragments and secretions (e.g., Maki et al., 1974; Diehl et al., 2002; Iannone et al., 2011; Pummer et al., 2012; Yakobi-Hancock et al., 2013; Kunert et al., 2019; Tang et al., 2022; Knopf et al., 2011; Wilson et al., 2015). In the atmosphere, bioaerosols can be present as clumps, individual particles or agglomerates (Lohmann et al., 2016). Bioparticles contain a variety of shapes such as rods, spirals, spherical or spheroidal and their size vary from a few nanometers to tenths of a millimeters (Edwards and Rohwer, 2005; Ponce et al., 2013; Delort and Amato, 2017; Tang et al., 2022). Although up to date it is not completely clear why bioaerosols are the most efficient INP, it has been reported that this type of INP have ice nucleation proteins which can trigger freezing of liquid droplets at temperatures close to 0 °C (Maki et al., 1974; Christner, 2010; Murray et al., 2012; Hill et al., 2014).

Pummer et al. (2015) reported that many fungal spores and bacteria have comparable sizes, and their size determines the temperature at which they are ice active. On the other hand, Knopf et al. (2011) and Wilson et al. (2015) have reported that marine microalgae (diatoms) can also facilitate ice formation in MPC. Yadav et al. (2022) reported that 20 samples (the phyla Firmicutes, Proteobacteria, and Actinobacteria dominated the bacterial community, and genera including ice-nucleating species were common) collected along a transect in the northwestern Himalayan region showed ice nucleation activity at  $T \geq -10$  °C. Furthermore, studies on Snomax, a commercially available material for the production of artificial snow which contains *Pseudomonas syringae* bacteria, showed that ice nucleation can be induced by this type of bacteria at temperature as high as  $-2$  °C (Wex et al., 2015). It has been reported that due to the warm freezing temperature of *Pseudomonas syringae*, this bacterium is among the most efficient INP, but also among the most active, abundant, and naturally known INP other than *P. syringae* are those associated with intact cells of the bacterial species *Pseudomonas fluorescens* and *Erwinia herbicola* (Hoose et al., 2010; Kanji et al., 2017). Lindow et al. (1978) evaluated the ice nucleation activity of *E. herbicola*, observing very little ice nucleation activity at temperatures above  $-7$  °C. However, INP active at temperatures above  $-4$  °C were observed when the medium had been supplemented with relatively high concentrations of a suitable carbon source.

As far as fungi are concerned, *Fusarium* spp. is the best-known INP active fungus; however, their emission rate and spatial distribution are not well known (Kunert et al., 2019). Kunert et al. (2019) tested different *Fusarium* species via the immersion freezing mode using the high-throughput Twin-plate Ice Nucleation Assay (TINA) and found mean freezing temperatures ranging from  $-3.5$  °C (*F. acuminatum*) down to  $-11.2$  °C (*F. begoniae*). Other fungal spores have been recognized as good INP as they initiate ice formation at temperatures as high as ca.  $-4$  °C (*Isaria farinosa* and *Puccinia* spp.), ca.  $-5$  °C (*Mortierella alpina*), and  $-10$  °C (*Penicillium digitatum*) (Huffman et al., 2013; Morris et al., 2013; Yakobi-Hancock et al., 2013; Fröhlich-Nowoisky et al., 2015). Also, Jayaweera and Flanagan (1982) reported freezing temperatures of  $-15$  °C for *Cladosporium herbarum*.

Knopf et al. (2011) reported that the diatom *Thalassiosira pseudonana* can act as INP at temperatures above  $-23.2$  °C. However, although *T. pseudonana* was found to be an efficient INP, it is highly uncertain if

this also applied to other diatom or planktonic species. Wilson et al. (2015) investigated the exudates of the *T. pseudonana* diatom cells, finding that they can nucleate ice at similar temperatures than the cells. Therefore, this indicates that intact cells or their fragments do not need to be present to trigger ice formation.

Australia, Brazil, Costa Rica, Colombia, China, Ecuador, New Guinea, Mexico, Indonesia, Kenya, Papua, and Peru have been recognized as megadiverse countries and are home to almost 70% of the planet's microbial population species (Sierra et al., 2014). Mexico, a megadiverse country, could be an important source of bioaerosols, and because of its location, it can also be a receptor of bioparticles transported from long-distances into the country by synoptic systems such as African dust intrusions and cold fronts (Ladino et al., 2019; Rodríguez-Gómez et al., 2020; Raga et al., 2021). Despite the fact that there is a large biodiversity in the tropics, very few studies have been carried out on biological INP in this region. Therefore, there is a need to strengthen the current knowledge related to the relationship between bioaerosols and their ice nucleation efficiency in tropical latitudes to complement the already available information for mid- and high-latitudes.

The objective of the present study is to analyze the ability to nucleate ice, via immersion freezing, of different bacteria and marine phytoplankton species, as well as terrestrial fungal propagules collected in Mexico. To our knowledge, this is the first time that the ice nucleating abilities of microorganisms from different families relevant to the Tropics, are evaluated.

## 2. Methods

### 2.1. Sampling sites

The samples used in the present study were collected in six different sites along Mexico. Ambient aerosol particles were collected at four sampling sites (Sisal, Mérida, Alzomoni, and Mexico City) as shown in Fig. 1. Additionally, marine microorganisms were isolated from water samples collected in the Gulf of Mexico (GoM, Port of Veracruz) and the Mexican Pacific Ocean (Ensenada).

#### 2.1.1. Sisal and Mérida

The Yucatan Peninsula is located in the southeast region of the country and separates the GoM from the Caribbean Sea and is divided into three States: Quintana Roo, Campeche, and Yucatan. The Yucatan Peninsula has a very flat topography where most of the territory is a plain that was formed as a result of the appearance of a continental shelf composed of calcareous rock (INEGI, 2019).

The seaside town of Sisal (21°09'36"N, 90°02'24"W), located in the northwestern coast of Yucatan Peninsula, sampling took place on the roof of the Engineering Institute building of the UNAM (IE-UNAM)



Fig. 1. Location of the sampling sites: Mérida and Sisal (Yucatán), Alzomoni (State of Mexico), Mexico City, Port of Veracruz (Veracruz), and Ensenada (Baja California). The Map was obtained from Google Earth.



located 50 m from the coast and 1.7 km from the center of Sisal. Sisal can be considered a remote place as it is a small village with 2078 inhabitants (INEGI, 2020a) and without important industrial activities in its surroundings. Also note that Sisal belongs to the Mesoamerican biological corridor (Méndez, 2016). Mérida (20.98°N, 89.64°W) is the capital of the State of Yucatán, sampling took place on the roof of the School of Chemistry building from the Autonomous University of Yucatan (SC-UADY), located in the central-western part of the city. Mérida has a population of 995,129 inhabitants (INEGI, 2020b) and a variety of industrial activities take place within the city. Therefore, this site can be considered as urban with the influence of marine emissions as the GoM is 50 km away from downtown (Rodríguez-Gómez et al., 2020).

Sisal predominantly has warm sub-humid climate (SEMAR, 2013), with average annual temperature of 26.5 °C and average annual rainfall of 503 mm (CONAGUA, 2017). The City of Merida has an average temperature of 25 °C, with an annual accumulated rainfall of 900 mm. Most of the Yucatan Peninsula has two periods of low or no rain: the pre-summer or spring (between January and April), and the intra-summer during July and August. The prevailing winds are from the southeast (0–15 km h<sup>-1</sup>) most of the year; however, from November to February there are strong northeasterly winds (50–90 km h<sup>-1</sup>), associated with cold fronts (Osnaya Miranda and Vidal Hernández, 2021).

### 2.1.2. Altzomoni

The high-altitude atmospheric observatory Altzomoni (19°07'12"N, 98°39'14"W) is located within the Izta-Popo Zoquiapan National Park. This sampling site is part of the Atmospheric Observatory University Network (RUOA, <https://www.ruoa.unam.mx/>) at 4000 m a.s.l. and is located between the Popocatepetl and Iztaccíhuatl volcanoes in the central part on Mexico (SEMARNAT, 2013). The Izta-Popo Zoquiapan National Park is recognized for its outstanding biodiversity and the richness of its ecosystems, which provide both environmental services as well as fauna and plant assets used by the inhabitants of the region (SEMARNAT, 2016).

Due to the high latitude, Altzomoni is affected during the cold season by weather systems typical of mid-latitudes, such as cold fronts and the intrusion of continental polar air masses. In the summer the station can be impacted by different weather systems such as hurricanes and tropical waves (SEMARNAT, 2013). Due to its topography and location, the park has a variety of climates ranging from humid temperate to cold and very cold climates, and the temperature decreases with height at a rate of 0.68 °C/100 m (SEMARNAT, 2013). Likewise, the park is located in the region of the trade winds, in an area where local convective circulations predominate, which makes possible great meteorological stability during most of the year (SEMARNAT, 2013).

### 2.1.3. Mexico City

Airborne samples were collected in Mexico City, on the roof of the Institute for Atmospheric Sciences and Climate Change (ICAYCC), located on the main campus of the UNAM (19°19'44"N, 99°11'14"W) in the southwest sector on the city. The sole ecological reserve in Mexico City is found within this campus, which is a natural space (237 ha) in which >1500 native species of plants, animals, fungi, and microorganisms live. Given that the population of Mexico City was reported to be 9,209,944 inhabitants in 2020 (INEGI, 2020a), this sampling site is clearly impacted by anthropogenic activities.

Mexico City is characterized by presenting a temperate sub-humid climate with rains in summer (from May to October) and with a well-defined dry season from November to April. The average annual rainfall is 833 mm and the average annual temperature is 15.6 °C.

It is important to note that the air quality in Mexico City significantly differs from that found in the Altzomoni and Sisal, and Merida sampling sites as a result of the combination of physiographic characteristics on the area, the amount of emitted pollutants, and meteorological conditions (Bell et al., 2006; Molina et al., 2009).

### 2.1.4. Port of Veracruz

The State of Veracruz is located in the central zone of the slope of the GoM. The Port is located 90 km away from Xalapa (the State capital) and 400 km away from Mexico City. Its climate is warm, with an annual average temperature and rainfall of 25.3 °C and 1500 mm, respectively. The Port of Veracruz (19°12'02"N, 96°08'15"W) is an important commercial maritime port in Mexico. Between October and May, the height of the waves is influenced by the strong winds associated with the passage of cold fronts, with heights >2.5 m, and in some cases reaching 5.0 m. Between May and November low pressure systems and tropical cyclones can impact the Port.

### 2.1.5. Ensenada

Ensenada City is located in the northwest of the State of Baja California and it is 106 km away from the northern border with the United States of America. It borders to the East with the Gulf of California, to the West with the Pacific Ocean, to the north with the municipalities of Playas de Rosarito, Tijuana, and Tecate, to the Northeast with Mexicali, and to the South with the State of Baja California Sur.

The Ensenada climate is dry temperate with rain events in winter. Precipitation is scarce in the region with just 100–300 mm recorded annually. The ambient temperatures oscillate between 5 °C (January) and 30 °C (August). During spring and summer, the prevailing wind (3–10 knots) blows from the NW; however, in fall and winter, stronger NE winds (> 21 knots) called “Santa Ana Winds” can be observed.

## 2.2. Sampling

For the airborne samples (except for the Altzomoni samples), a single-stage Biostage Quick Take 30 cascade impactor for viable particles (SKC Inc. USA) was used. Petri dishes (100 mm × 10 mm) with different mediums were used to impact, collect, and grow the microorganisms. Trypto-casein soy agar (TSA, BD, Bioxon) supplemented with 100 mg L<sup>-1</sup> of cycloheximide, to prevent the growth of fungal propagules, was used for mesophilic cultivable bacteria (MCB). Additionally, Petri dishes with malt extract agar (MEA, BD Bioxon) were used for cultivable fungal propagules and glucose yeast malt extract (GYM) agar with and without seawater were used for marine and terrestrial actinobacteria (Rodríguez-Gómez et al., 2020). The medium prepared without seawater was supplemented with 50 µg mL<sup>-1</sup> of Nystatin as an antimycotic (Bristol Myers Squibb de México, S. de R.L. de C.V.). The biostage impactor works at a constant flow of 28.3 L min<sup>-1</sup> and the sampling time was set to 5 min for the Sisal and Merida samples and to 15 min for the Mexico City samples.

Sampling in Merida and Sisal took place between January 2017 and July 2018 through different short-term field campaigns, as described in Raga et al. (2021). Samples were collected in the morning (between 8:00 h and 12:00 h, local time) at both sites. The biostage impactor was placed 2 m above the terrace floor of the SC-UADY and the EI-UNAM buildings. Sampling in Mexico City targeted fungal propagules only and took place on 31 May 2021, also at 2 m above the terrace floor.

The Altzomoni sampling was carried out during the rainy season in two short-term field campaigns, on 12–14 September 2019 and on 25–27 September 2019. The sampling was carried out using a Liquid Impinger (i.e., a Karcher vacuum cleaner (DS5800); Šantl-Temkiv et al., 2017). The impinger was placed on a metal base on the roof of the Altzomoni Atmospheric Observatory. Airborne particles were sampled for 5 h at a flow of 61 L min<sup>-1</sup>. The used water was previously sterilized in an autoclave at 120 °C for 15 min. After the sampling, an aliquot was stored in sterilized Falcon tubes at 4 °C until they were transferred to Petri dishes containing TSA to cultivate and grow MCB.

In the Port of Veracruz and Ensenada 24 aquatic strains of microalgae were acquired from a culture collection available at the Aquarium of the Port of Veracruz and at the FICOTOX/Laboratory of Algal Biology of the Center for Scientific Research and Higher Education of Ensenada (CICESE), respectively. The strains were maintained in a media (f2

Guillard medium) that mimicked their environment of origin.

### 2.3. Microorganisms identification and preparation

For the different sampling sites, the following procedure was applied. The TSA, MEA, and GYM plates were cultured at 37 °C, 25 °C, and 30 °C, respectively. The concentrations of cultivable bacteria were reported as Colony Forming Units per m<sup>3</sup> of air (CFU m<sup>-3</sup>). After 48 h (for bacteria) and 72 h (for fungal propagules and actinobacteria), the CFU were quantified and the Petri dishes were sealed with parafilm and stored at 4 °C for further analysis.

Representative bacterial colonies from each plate were random selected and purified by several reseeds in TSA. Subsequently, Gram stain was performed for their classification into Gram-positive and Gram-negative bacteria by microscopic observation (100×) of the preparations. Isolated bacteria were preserved in Luria Bertani broth (BD Bioxon) 30% glycerol and stored at -72 °C before sequencing. The full description of the MCB sequencing procedure is described in Rodríguez-Gómez et al. (2020).

The identification of fungal propagules was carried out at the genus level using taxonomic keys based on the macroscopic characteristics of the colonies and the microscopic examination of the spores (60×).

The isolated bacteria and fungi species were reseeded to obtain fresh solutions. The bacteria were incubated at 35 °C for 24 h, and the fungi at 25 °C for 72 h. An inoculum of a fresh bacteria and fungi culture was resuspended in ultrapure and sterile pyrogen-free water (LAL, Reagent Water, Associated of Cape Cod, Inc.). The cell concentration on each suspension was fixed to  $\sim 3 \times 10^8$  cell mL<sup>-1</sup> with a DensiCHECK Plus Instrument (bioMérieux, Inc).

As mentioned above, the used Port of Veracruz and the Ensenada microalgae samples were previously isolated and identified. Each isolated microalga was reseeded in 50 mL of fresh filtered seawater and sterilized in a laminar flow hood. The used material and working areas were previously cleaned with ethanol 95% and sterilized with UV-light at 253.7 nm for 15 min. The microalgae were incubated at 23.9 °C and

fed with f2 Guillard medium (G0154 lot RNBD8756 Sigma Aldrich, Steinheim, Germany) for a week. The suspension of each microalga for the ice nucleation experiments has a concentration between  $2.49 \times 10^4$  and  $5.52 \times 10^9$  cells per mL. The concentrations were determined by the Utermöhl technique. It is important to note that the cell concentration can impact the ice nucleating abilities of a given biological sample. Wex et al. (2015) showed that although a concentrated solution ( $1.0 \times 10^1$  mg mL<sup>-1</sup>) of *P. syringae* can freeze at ca. -3 °C, this temperature can decrease by  $\sim 6$  °C if the solution is diluted by nine orders of magnitude ( $1.0 \times 10^{-8}$  mg mL<sup>-1</sup>).

Aliquots (three drops) of formalin 4% were added to each microalga strain solution. After that, 1 mL of the sample was transferred to the Utermöhl chamber with a volume of 10 mL (Hydro-Bios Kiel, Germany). The volume is completed with distilled water and then microalga samples were sedimented for 24 h. After this sediment period, the microalga samples were analyzed through an inverted microscope (Leica DMI3000B LED and OLYMPUS CKX41 in Ensenada and the Port of Veracruz, respectively), with an integrated photographic system and with 10×, 20×, 40×, and 63× objectives for the Leica and 20×, 40× objective for the OLYMPUS. The quantification of cells was done in transects with the help of a counter of cells (CRM-BC6, CRM Globe).

### 2.4. Ice nucleation experiments

The immersion freezing experiments were performed with the UNAM-droplet freezing assay (UNAM-DFA, Ladino et al., 2022). It consists of a stainless-steel support that fits into the chiller (LAUDA ECO RE1050) and is adapted to the size of an Enzyme-Linked ImmunoSorbent Assay (ELISA) plate as shown in Fig. 2. It also contains an array of LEDs which is submerged in the refrigerant liquid (polydimethylsiloxane). This lamp allows the distinction of supercooled liquid or frozen drops from the videos recorded with a camera (Fig. 2).

To carry out the experiments, an 8-channel micropipette (Eppendorf 300, Germany) is used to deposit 50 µL of each suspension sample in each of the 96 wells of the ELISA plate. To prevent contamination from

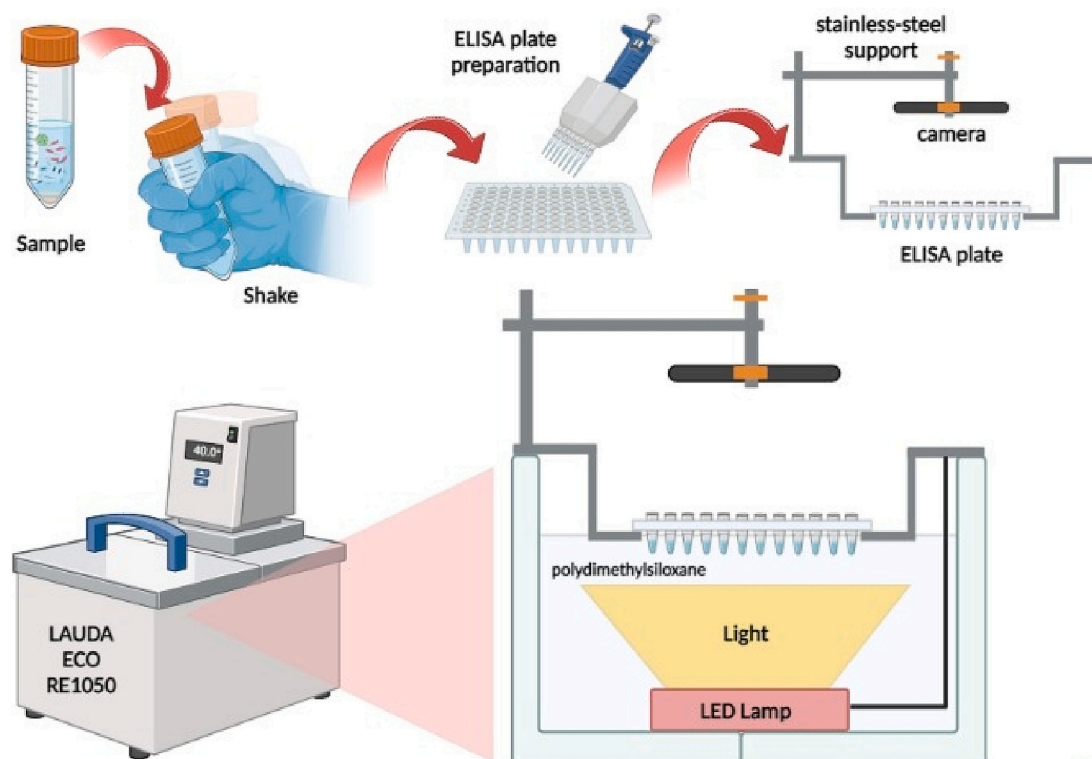


Fig. 2. Scheme of the UNAM-DFA with its main components.

ambient air, the plate is sealed with a transparent adhesive mica. Once the ELISA plate is prepared, it is embedded in the stainless-steel support (Fig. 2), a video begins to be recorded to monitor the opacity, and hence, the freezing temperature of each well, and a temperature ramp from 0 °C to -40 °C is executed at a cooling rate of 2.66 °C min<sup>-1</sup>. The frozen fraction was obtained from the freezing temperature of each well. The procedure was performed two to three times for each sample.

The full description of the UNAM-DFA can be found in [Ladino et al. \(2022\)](#).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Ice-nucleating abilities

The ice-nucleating abilities of 32 bacteria species, 6 fungi, and 18 marine phytoplankton were evaluated with the UNAM-DFA. As shown in [Figs. 3 and 4](#), and [Table 1](#), there is a large variability in the onset freezing temperatures ( $T_0$ ) of the samples, as they range between -11.8 °C and -34.3 °C. Out of the 56 evaluated species, only 15 were found to initiate ice formation above -21.5 °C. This means that some species can be considered as moderate INPs; however, based on the  $T_0$  values, most of them (73.2%) were found to be inefficient in catalyzing ice formation. This is in agreement with the observations made by [Kunert et al. \(2019\)](#) who found that only 11% of the 100 evaluated *Fusarium* spp. species were ice-active. The measured  $T_0$  are far from those previously reported for very efficient biological INPs such as *Pseudomonas syringae* (-2.0 °C; [Wex et al., 2015](#)), *Isaria farinosa* (-4.0 °C; [Huffman et al., 2013](#)), *Puccinia* sp. (-4.0 °C; [Morris et al., 2013](#)), *Fusarium oxysporum* (-3.6 °C; [Richard et al., 1996](#)), *Fusarium acuminatum* (-3.5 °C; [Kunert et al., 2019](#)), and *Erwinia herbicola* (-2.3 °C; [Lindow et al., 1978](#)), among others. *Cupriavidus pauculus* was identified as a new ice-active bacterium with a  $T_0$  of -11.8 °C.

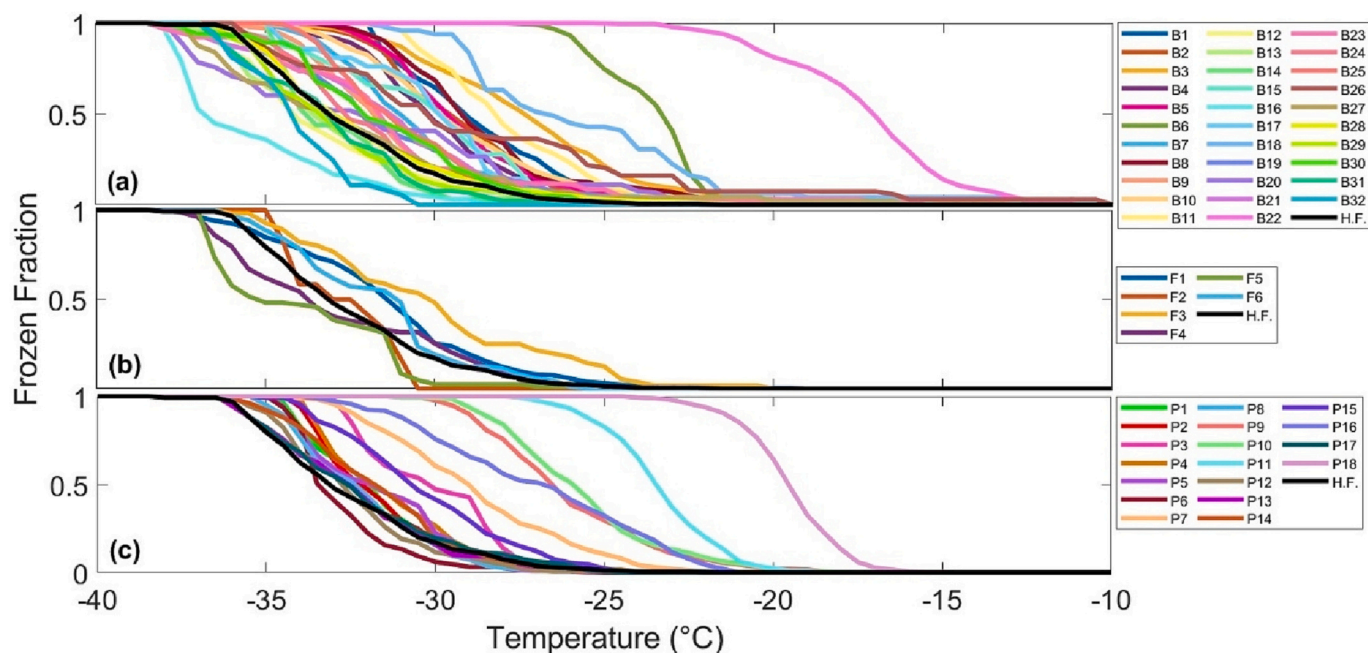
The frozen fraction curves presented in [Fig. 3](#) show that most of the curves are close to the homogeneous freezing curve (H.F., black line), indicative of very inefficient INPs present in those samples. Also, the slope of the activation curves ([Fig. 3](#)), confirm that the ability to nucleate ice is not only related to  $T_0$ . It is clear that most of the studied

microorganisms cannot be considered as good INPs as a frozen fraction of one is only reached >10 °C below  $T_0$ . Only very limited species (*Cupriavidus pauculus*, *Sphingomonas mucosissima*, *Phaeocystis* sp., and *Thalassiosira* sp.) showed a steep slope indicating that in those cases, most of the 96 droplets on the ELISA plate contained ice-active material.

A more robust metric to determine the ice-nucleating abilities of a given sample, is the median freezing temperature ( $T_{50}$ ). As shown in [Fig. 5](#), only one of the 32 studied bacteria species (i.e., *Cupriavidus pauculus*) and two of the 18 studied phytoplankton species (i.e., *Phaeocystis* sp., and *Pseudo-nitzschia* sp. isolated 298) have a  $T_{50}$  above -22 °C.

The  $T_{50}$  values reported by the *C. pauculus* were very reproducible; however, the variability for the rest of the samples was around ca. 10 °C; except for the fungal propagules as a larger temperature range was observed. Similar to the  $T_0$ , the measured  $T_{50}$  in the present study are far away from those reported by efficient biological INPs.

The  $T_0$  and  $T_{50}$  values observed for *C. pauculus* are encouraging, because this specific bacterium has not been previously reported as a good INP. It is important to note that this bacterium was collected in the high-altitude Altzomoni observatory during the rainy season and under very harsh meteorological conditions (e.g., low temperatures and strong winds). Also note that this bacterium was extracted from cloud water, rain water, and aerosol samples collected during the same sampling period. It has been suggested that some bacteria can secrete the Ice Nucleation Active (INA) protein when they are under stress (i.e., hungry or under low temperatures, e.g., [Murray et al., 2012](#)). Therefore, it is very likely that the *C. pauculus* could have secreted the INA protein and that is the reason it was found to be the most efficient INP. The *C. pauculus* belongs to the genus *Cupriavidus* also known as "Centers for Disease Control (CDC) Group IVC-2" or *Ralstonia*. The *Cupriavidus*, a gram-negative bacterium ([Yabuuchi et al., 1995](#)), have been isolated from hydrotherapy pool ([Aspinall and Graham, 1989](#)), contaminated water ([Anderson et al., 1997](#)), clinical environments ([Azcona-Gutiérrez et al., 2008](#)), medical equipment such as nebulization solutions ([Oie et al., 2006](#)), hospital sink traps ([Butler et al., 2022](#)), and bottled mineral water ([Manaiá et al., 1990](#)). The *C. pauculus* are opportunistic pathogens that could be acquired by oral route in humans. *C. pauculus* has been isolated in clinical cases of cystic fibrosis ([Coenye et al., 2005](#)),



**Fig. 3.** Average frozen fraction curves obtained for each type of microorganisms. a) Bacteria from Sisal, Merida, and Altzomoni, b) Fungi from Mexico City and, c) Marine microalgae from the Port of Veracruz and Ensenada. Note that a curve of each panel shows an example of the typical standard deviation. Note that each color line corresponds to a specific microorganism. H.F. refers to the homogeneous freezing curve performed with ultrapure water.

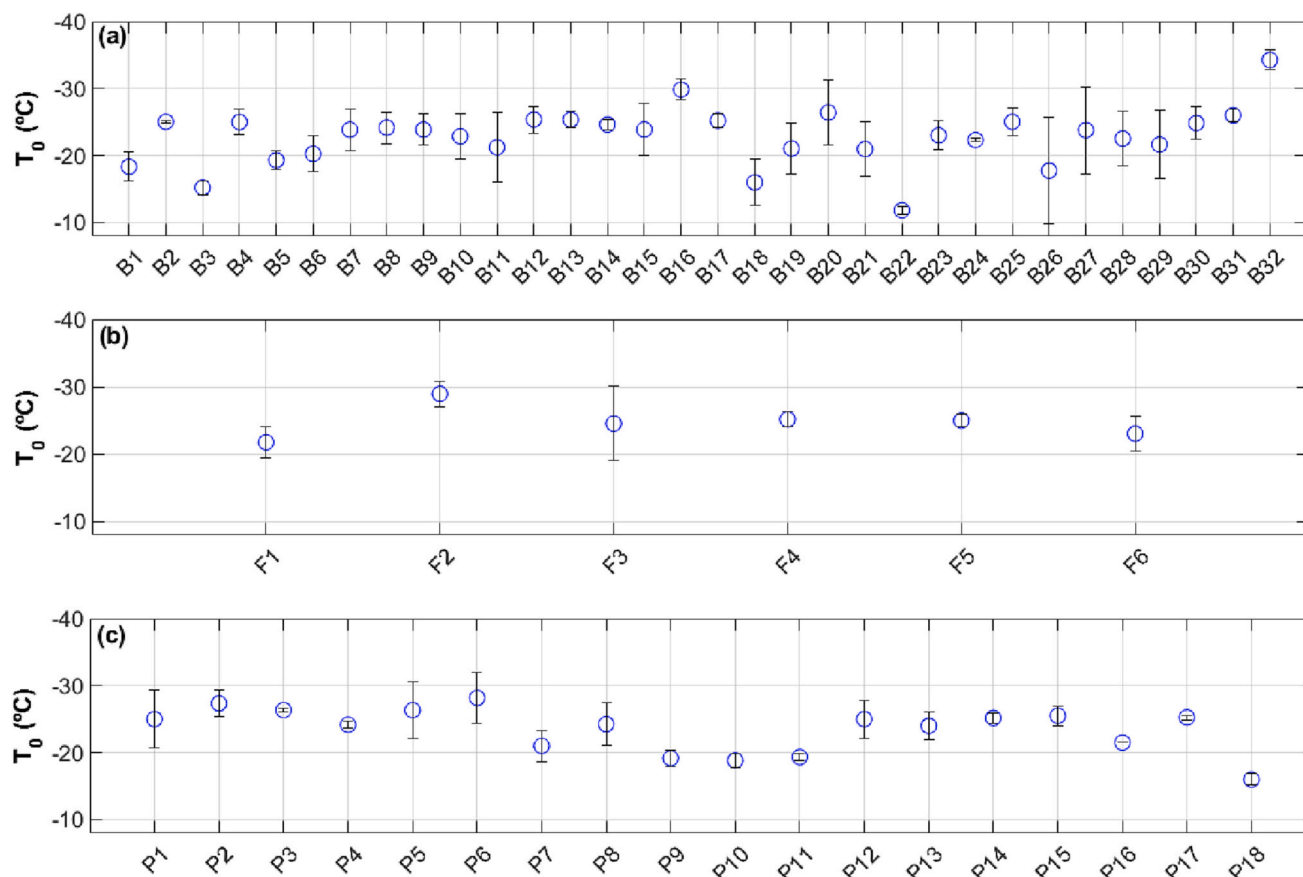


Fig. 4. Average  $T_0$  temperatures for each microorganism. a) Bacteria from Sisal, Merida, and Altzomoni, b) Fungi from Mexico City, and c) Marine algae from the Port of Veracruz and Ensenada.

meningitis (Duggal et al., 2013), pneumonia (Yahya et al., 2017), bacteremia (Vay et al., 2007), peritonitis (Zapardiel et al., 1991), tenosinovitis (Musso et al., 1994), and colitis (García-Masedo Fernández et al., 2019). Although these microorganisms are not the cause of these ailments, they can complicate patients' condition by causing serious infections (Anderson et al., 1997). The genus *Cupriavidus* has been found in soils (Makkar and Casida, 1987; Kageyama et al., 2005), plants (Estrada-de los Santos et al., 2012), and water (Wyndham et al., 1994; Musso et al., 1994). Estrada-de los Santos et al. (2012) reported “the *Cupriavidus alkaliphilus* sp. nov.”, a group of bacteria isolated from rhizosphere of agricultural plants in northeastern Mexico. While the genus *Cupriavidus* is well known in health studies, to the best of our knowledge, this is not the case in atmospheric studies. The present work shows for the first time that *C. pauculus* can be airborne. We highlight the potential of this bacterium to act as a potential INP and the importance of the formation of ice clouds at the regional level.

Out of the different analyzed phytoplankton species, *Phaeocystis* sp. was found to be the best INP. The *Phaeocystis* spp. is a cosmopolitan and ichthyotoxic marine alga (Jordan and Chamberlain, 1997). These algae are predominantly found in cold and temperate waters (Midlin and Zingone, 2007). Additionally, Lange et al. (2002) reported their presence in the Gulf of Mexico. The better-known species are *P. globosa*, *P. pouchetii*, and *P. antarctica*.

*Phaeocystis* are considered a nuisance due to the harmful effects such as mortality of sea animals or foam accumulation on beaches affecting tourism (Riegman et al., 1992). However, *Phaeocystis* is important in biogeochemistry (carbon cycle) and it is a major producer of 3-dimethylsulphoniopropionate (DMS), a precursor of dimethylsulfide (DMS). DMS can influence cloud formation because it acts as cloud condensation nuclei (CCN) (Baumann et al., 1994; Wang et al., 2015). Given that

the present results shows that *Phaeocystis* can act as INP, this indicates that these algae not only influence cloud formation through the production of DMS, but it could also directly contribute to ice cloud formation by acting as INP.

### 3.2. Atmospheric implications

Biological particles are ubiquitous in the Earth's atmosphere, and despite the fact that laboratory experiments and field observations have shown that they are key players in ice formation within clouds, their role in MPC formation on a global scale has been reported to be negligible (e.g., Sesartic et al., 2012, 2013). However, there is vast evidence indicating that on a regional scale, bioparticles can control ice formation within clouds, and hence, impact precipitation patterns (Phillips et al., 2009). Given that the marine and terrestrial microbiome are very diverse and because there can be significant variability in the ice nucleation properties of biological species belonging to the same genus (as shown in Figs. 3 and 4), there is an urgent need to improve the current understanding of the role that bioparticles play in the hydrological cycle. In particular more knowledge is needed on: i) the relationship between freezing temperatures as a function of specific biological species, ii) the spatial distribution of biological INP, and iii) the identification of unknown and commonly found or recurrent bioparticles having the capacity to act as INP. This information will be very valuable for modelers as there is a lack of such data (Huang et al., 2021). Given that three different microorganism families were evaluated using the same setup, the present study is able to determine which one has the highest likelihood to impact MPC formation. As summarized in Fig. 6, we show that in terms of  $T_{50}$ , the phytoplankton species are the most important INP, followed by bacteria and fungi. Also, bacteria collected

**Table 1**

List of microorganisms, average onset freezing ( $T_0$ ) and median ( $T_{50}$ ) temperatures with their corresponding standard deviation. The microorganisms in bold text refer to those with onset freezing temperatures above  $-21.5$  °C. \* and \*\* refer to microorganisms from Pacific Ocean collected close to Oaxaca and close to central Gulf of California, respectively.

Microorganism type	Microorganism family	Reference label	$T_0$ (°C)	Standard deviation (°C)	$T_{50}$ (°C)	Standard deviation (°C)	
BACTERIA	<b><i>Kocuria palustris</i></b>	<b>B1</b>	<b>-18.3</b>	2.1	-29.0	1.7	
	<i>Staphylococcus kloosii</i>	B2	-25.0	0.2	-33.9	1.2	
	<b><i>Rhodococcus corynebacterioides</i></b>	<b>B3</b>	<b>-15.2</b>	1.0	-28.1	0.3	
	<i>Enterobacter soli</i>	B4	-25.0	1.9	-32.9	1.7	
	<b><i>Paenibacillus dendritiformis</i></b>	<b>B5</b>	<b>-19.3</b>	1.4	-29.7	0.3	
	<b><i>Sphingomonas mucosissima</i></b>	<b>B6</b>	<b>-20.2</b>	2.7	-23.4	0.4	
	<i>Micrococcus luteus</i>	B7	-23.9	3.2	-31.2	0.8	
	<i>Bacillus nealsonii</i>	B8	-24.2	2.3	-30.2	6.7	
	<i>Vibrio alginolyticus</i>	B9	-23.9	2.3	-31.7	0.3	
	<i>Microbacterium arborescens</i>	B10	-22.9	3.4	-29.1	2.5	
	<b><i>Pantoea septica</i></b>	<b>B11</b>	<b>-21.2</b>	5.2	-30.3	3.1	
	<i>Staphylococcus lugdunensis</i>	B12	-25.4	2.0	-34.6	1.8	
	<i>Bacillus aerius</i>	B13	-25.4	1.3	-33.9	1.5	
	<i>Proteus mirabilis</i>	B14	-24.6	0.8	-34.2	0.9	
	<i>Vibrio neocaledonicus</i>	B15	-23.9	3.9	-30.4	1.7	
	<i>Bacillus oceanisediminis</i>	B16	-29.8	1.6	-33.9	0.3	
	<i>Exiguobacterium aurantiacum</i>	B17	-25.2	1.0	-29.4	1.9	
	<b><i>Kocuria polaris</i></b>	<b>B18</b>	<b>-16.0</b>	3.4	-26.8	1.4	
	<b><i>Microbacterium esteraromaticum</i></b>	<b>B19</b>	<b>-21.0</b>	3.9	-32.4	2.1	
	<i>Microbacterium paludicola</i>	B20	-26.4	4.8	-32.2	3.4	
	<b><i>Pseudomonas stutzeri</i></b>	<b>B21</b>	<b>-21.0</b>	4.1	-31.4	1.9	
	<b><i>Cupriavidus pauculus</i></b>	<b>B22</b>	<b>-11.8</b>	0.6	-17.3	0.8	
	<i>Bacillus zhangzhouensis</i>	B23	-23.0	2.2	-33.1	0.5	
	<i>Staphylococcus hominis</i>	B24	-22.3	0.3	-31.4	0.2	
	<i>Bacillus pumilus</i>	B25	-25.0	2.1	-34.2	0.0	
	<b><i>Bacillus megaterium</i></b>	<b>B26</b>	<b>-17.7</b>	7.9	-30.4	4.1	
	<i>Bacillus niacini</i>	B27	-23.8	6.5	-33.5	2.9	
	<i>Bacillus foraminis</i>	B28	-22.5	4.1	-32.5	1.1	
	<i>Pseudomonas chengduensis</i>	B29	-21.6	5.1	-32.3	1.9	
	<i>Acinetobacter haemolyticus</i>	B30	-24.8	2.5	-33.3	0.4	
	<i>Enterobacter cloacae</i>	B31	-26.0	1.0	-33.4	2.0	
	<i>Stenotrophomonas maltophilia</i>	B32	-34.3	1.5	-34.8	0.8	
	FUNGUS	<i>Cladosporium</i> sp.	F1	-21.8	2.3	-31.4	0.8
<i>Aspergillus</i> sp.		F2	-29.0	1.9	-35.3	2.3	
<i>Penicillium</i> sp.1		F3	-24.6	5.5	-33.9	4.9	
<i>Aspergillus flavus</i>		F4	-25.2	1.1	-34.3	2.3	
<i>Penicillium</i> sp. 2		F5	-25.0	1.0	-33.1	2.0	
<i>Alternaria</i> sp.		F6	-23.1	2.6	-34.8	2.7	
<i>Grammatophora</i> sp.		P1	-25.0	4.3	-32.2	0.6	
<i>Odontella</i> sp.		P2	-27.3	2.0	-31.8	1.3	
<i>Cylindrotheca</i> sp.		P3	-26.3	0.3	-30.5	1.8	
<i>Nannochloropsis oculata</i> *		P4	-24.2	0.6	-31.8	1.3	
<i>Chaetoceros muelleri</i> *		P5	-26.3	4.3	-32.2	2.0	
<i>Isochrysis galbana</i>		P6	-28.2	3.8	-32.5	0.7	
<b><i>Tetraselina suecica</i></b>		<b>P7</b>	<b>-21.0</b>	2.3	-29.3	0.3	
<i>Nannochloropsis oculata</i> **		P8	-24.3	3.2	-32.5	0.0	
<b><i>Chaetoceros muelleri</i>**</b>		<b>P9</b>	<b>-19.2</b>	1.2	-26.7	0.6	
PHYTOPLANKTON		<b><i>Thalassiosira pseudonana</i></b>	<b>P10</b>	<b>-18.8</b>	1.0	-26.2	0.8
		<b><i>Thalassiosira</i> sp.</b>	<b>P11</b>	<b>-19.3</b>	0.6	-23.5	0.5
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. isolated PnSn	P12	-25.0	2.8	-30.8	1.1	
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (isolated My6)	P13	-24.0	2.1	-32.8	0.4	
	<i>Lingulodinium</i> sp.	P14	-25.2	0.8	-31.8	1.3	
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (isolated 294)	P15	-25.5	1.4	-31.0	1.4	
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (isolated 298)	P16	-21.5	0.0	-21.8	0.4	
	<i>Pseudo-nitzschia</i> sp. (isolated 301)	P17	-25.3	0.4	-32.8	0.4	
	<b><i>Phaeocystis</i> sp.</b>	<b>P18</b>	<b>-16.0</b>	0.9	-19.5	0.0	

in a coastal environment (i.e., Sisal and Merida) are better INP than those collected in a continental site (i.e., Altzomoni), as shown in Fig. S1 (Supplementary Material). It is important to note that biological particles are known to have large sizes (typically  $>1$   $\mu\text{m}$ ) which may inhibit their efficient transport from the ground to high altitudes; however, the entire microorganism does not necessarily need to be present at such altitudes to trigger ice nucleation. Wilson et al. (2015) showed that the exudates of the *T. pseudonana* can be as efficient as their cells. Therefore, the biological ice active material (e.g., exudates or cell fragments) can be transported to high altitudes by other particles where they can impact ice formation.

#### 4. Conclusions

The ice-nucleating abilities of different tropical bacteria, fungal propagules, and phytoplankton species were evaluated. The results show that most of the 56 individual microorganisms (91.1%) analyzed in the present study are not expected to be important INP for MPC formation based on their low  $T_0$  and  $T_{50}$  values (Table 1 and Figs. 4 and 5). The ice-nucleating abilities of the different microorganisms were found to be lower than other well-known INP such as mineral dust and other biological particles such as *Pseudomonas syringae*, *Isaria farinosa*, *Puccinia* sp., *Fusarium oxysporum*, *Fusarium acuminatum*, and *Erwinia herbicola*. Although most of the evaluated species were found to be moderate to

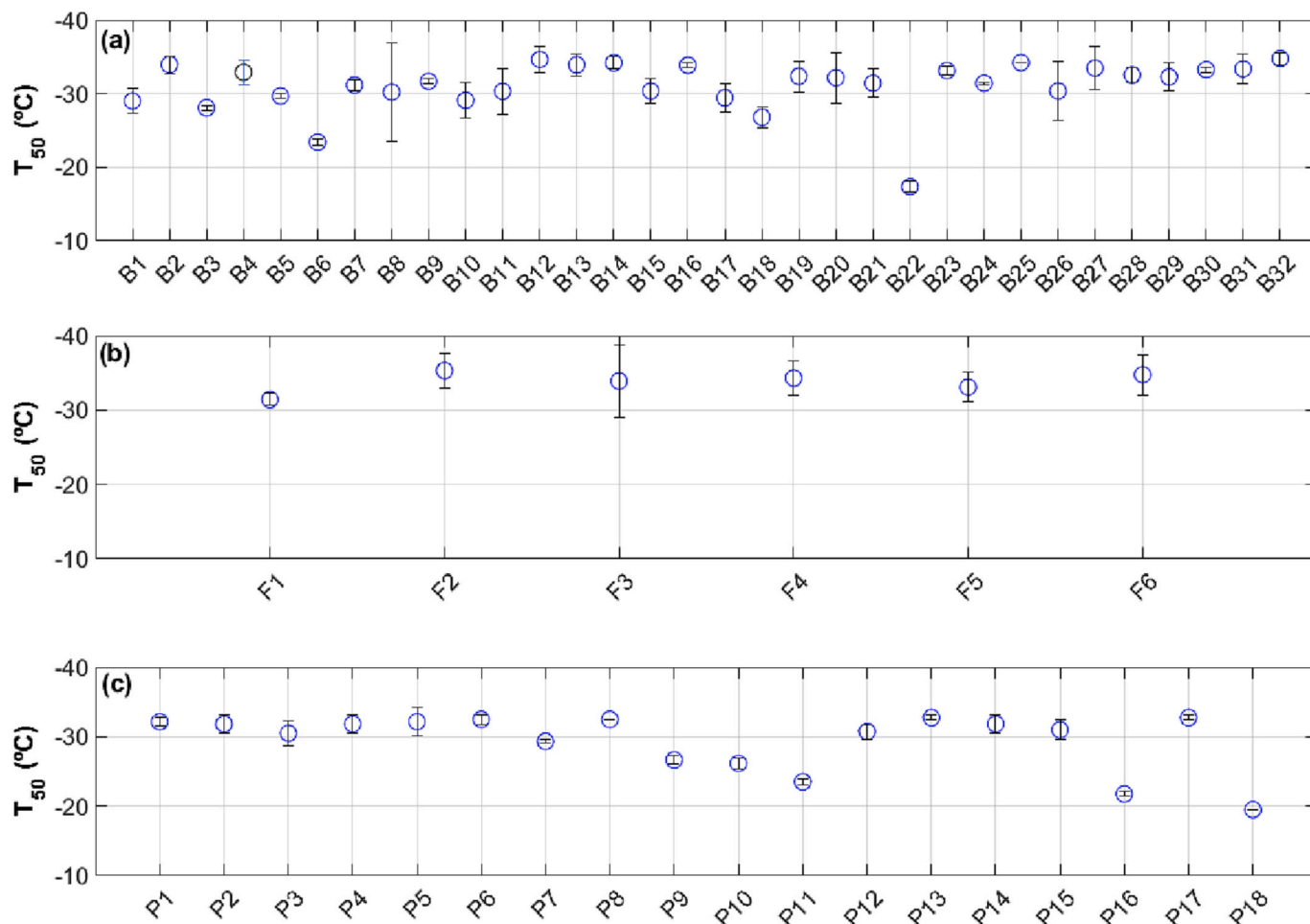


Fig. 5. Average  $T_{50}$  temperatures for each microorganism. a) Bacteria from Sisal, Merida, and Altzomoni, b) Fungi from Mexico City, and c) Marine algae from the Port of Veracruz and Ensenada.

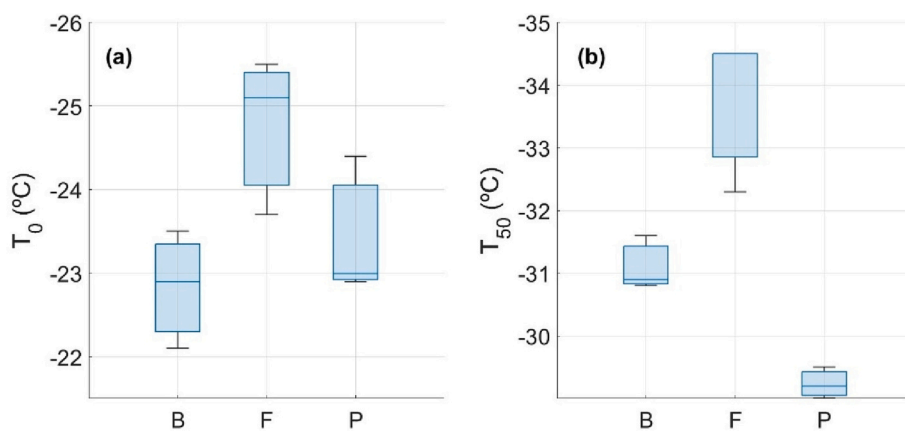


Fig. 6. Box-plot of (a)  $T_0$  and (b)  $T_{50}$  temperatures for each group of microorganisms. B, F, and P refers to bacteria, fungi, and phytoplankton, respectively. The central blue line represents the median, the lower and upper limits show the 25th and 75th percentiles, respectively. The whiskers correspond to the minimum and maximum values that are not outliers. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

poor INP, *Cupriavidus pauculus* and *Phaeocystis* sp. were identified as new ice-active bacteria and phytoplankton, respectively. Further studies are needed to confirm the importance of these microorganisms in MPC formation. This study has shown that there can be significant variability in the ice nucleation properties of microorganisms from the same genus, indicating that generalizations about the ice nucleation properties of genera or higher taxonomic level may not be appropriate.

The information provided here is completely novel for tropical latitudes and although 56 species may sound a large number, similar studies using different tropical microorganisms are desirable, especially because the tropics are a vast source of bioparticles, and are unlikely to be present at higher latitudes. Therefore, these local bioparticles are expected to impact MPC formation and the regional hydrological cycle.

## Credit author statement

Fernanda Córdoba, Ma. Montserrat Silva, Ernesto García, Aramis Olivos-Ortiz, and Luis A. Ladino performed the investigation and methodology associated to the field measurements.

Aimeé Melchum, Berenice Pizano, and Fernanda Córdoba performed the methodology of the ice nucleation experiments.

Aimeé Melchum, Berenice Pizano, Fernanda Córdoba, and Luis A. Ladino did the data curation and formal analysis.

Eva Salinas, Leticia Martínez, Guadalupe Campos, Ernesto García, and Aramis Olivos-Ortiz conducted the methodology of isolation, identification, and sample preparation of the different species.

Graciela B. Raga, Irma Rosas, and Luis A. Ladino designed the field campaigns, were responsible for funding acquisition, and supervised Aimeé Melchum and Fernanda Córdoba.

Aimeé Melchum, Fernanda Córdoba, Graciela B. Raga, and Luis A. Ladino were responsible for writing - original draft, addressed the reviews and editing, with contributions from all coauthors.

## Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Data availability

Data will be made available on request.

## Acknowledgements

This study was funded by the Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) from the Universidad Nacional Autónoma de México (grant no. PAPIIT IN111120). We also thank to Dr. Ivonne Santiago Morales from Universidad del Mar, Oaxaca and Dr. José Aké Castillo from Instituto de Ciencias Marinas y Pesquerías, Veracruz for their invaluable help in the identification of *Phaeocystis* sp. We express our gratitude to [BioRender.com](https://www.biorender.com) for allowing us create Fig. 2.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2023.106893>.

## References

- Anderson, R.R., Warnick, P., Schreckenberger, P.C., 1997. Recurrent CDC group IVC-2 bacteremia in a human with AIDS. *J. Clin. Microbiol.* 35, 780–782. <https://doi.org/10.1128/jcm.35.3.780-782.1997>.
- Ansmann, A., Tesche, M., Althausen, D., Mueller, D., Seifert, P., Freudenthaler, V., Heese, B., Wiegner, M., Pisani, G., Knippertz, P., Dubovik, O., 2008. Influence of Saharan dust on cloud glaciation in southern Morocco during the Saharan mineral dust experiment. *J. Geophys. Res.* 113 (D4), D04210. <https://doi.org/10.1029/2007JD008785>.
- Aspinall, S.T., Graham, R., 1989. Two sources of contamination of a hydrotherapy pool by environmental organisms. *J. Hosp. Infect.* 14, 285–292. [https://doi.org/10.1016/0195-6701\(89\)90068-6](https://doi.org/10.1016/0195-6701(89)90068-6).
- Azcona-Gutiérrez, J.M., Buendía-Moreno, B., Sáez-Nieto, J.A., López-Brea-Calvo, M., 2008. Aislamiento de *Cupriavidus pauculus* en la unidad de cuidados intensivos. *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin.* 26, 397–398. <https://doi.org/10.1157/13123848>.
- Baumann, M., Brandini, F., Staubes, R., 1994. The influence of light and temperature on carbon-specific DMS release by cultures of *Phaeocystis antarctica* and three antarctic diatoms. *Mar. Chem.* 45, 129–136. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90097-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90097-3).
- Bell, M.L., Davis, D.L., Gouveia, N., Borja-Aburto, V.H., Cifuentes, L., 2006. The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. *Environ. Res.* 100 (3), 431–440. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.08.002>.
- Bowers, R.M., Lauber, C.L., Wiedinmyer, C., Hamady, M., Hallar, A.G., Fall, R., Knight, R., Fierer, N., 2009. Characterization of airborne microbial communities at a high-elevation site and their potential to act as atmospheric ice nuclei. *Appl. Environ. Microbiol.* 75 (15), 5121–5130. <https://doi.org/10.1128/AEM.00447-09>.
- Burrows, S.M., Hoose, C., Poschl, U., Lawrence, M.G., 2013. Ice nuclei in marine air: biogenic particles or dust? *Atmos. Chem. Phys.* 13, 245–267. <https://doi.org/10.5194/acp-13-245-2013>.
- Butler, J., Kelly, S.D., Muddiman, K.J., Besinis, A., Upton, M., 2022. Hospital sink traps as a potential source of the emerging multidrug-resistant pathogen *Cupriavidus pauculus*: characterization and draft genome sequence of strain MF1. *J. Med. Microbiol.* 71, 1–12. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.001501>.
- Christner, B.C., 2010. Bioprospecting for microbial products that affect ice crystal formation and growth. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 85, 481–489. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2291-2>.
- Christner, B.C., Cai, R., Morris, C.E., McCarter, K.S., Foreman, C.M., Skidmore, M.L., Montross, S.N., Sands, D.C., 2008. Geographic, seasonal, and precipitation chemistry influence on the abundance and activity of biological ice nucleators in rain and snow. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 18854–18859. <https://doi.org/10.1073/pnas.0809816105>.
- Coenye, T., Spilker, T., Reik, R., Vandamme, P., LiPuma, J.J., 2005. Use of PCR analyses to define the distribution of *Ralstonia* species recovered from patients with cystic fibrosis. *J. Clin. Microbiol.* 43, 3463–3466. <https://doi.org/10.1128/JCM.43.7.3463-3466.2005>.
- CONAGUA, 2017. Comisión Nacional del Agua. Servicio Meteorológico Nacional, Normales Climatológicas. Fecha de consulta: febrero 2021a. Disponible en: <http://snn.conagua.gob.mx/es/informacion-climatologica-por-estado?estado=yuc>.
- Delort, J.M., Amato, P., 2017. *Microbiology of Aerosols*. John Wiley and Sons, pp. 4–11.
- DeMott, P.J., Prenni, A.J., Liu, X., Kreidenweis, S.M., Petters, M.D., Twohy, C.H., Richardson, M.S., Eidhammer, T., Rogers, D.C., Tolbert, M.A., 2010. Predicting global atmospheric ice nuclei distributions and their impacts on climate. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107 (25), 11217–11222. <https://doi.org/10.1073/pnas.0910818107>.
- Diehl, K., Mathias-Maser, S., Jaenicke, R., Mitra, S.K., 2002. The ice nucleating ability of pollen: part II. Laboratory studies in immersion and contact freezing modes. *Atmos. Res.* 61, 125–133. [https://doi.org/10.1016/S0169-8095\(01\)00132-6](https://doi.org/10.1016/S0169-8095(01)00132-6).
- Duggal, S., Gur, R., Nayyar, R., Rongpharpi, S., Jain, D., Gupta, R.K., 2013. *Cupriavidus pauculus* (*Ralstonia paucula*) concomitant meningitis and septicemia in a neonate: first case report from India. *Indian J. Med. Microbiol.* 31, 405–409. <https://doi.org/10.4103/0255-0857.118871>.
- Edwards, R.A., Rohwer, F., 2005. Viral metagenomics. *Nat. Rev. Microbiol.* 3 (6), 504–510. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1163>.
- Estrada-de los Santos, P., Martínez-Aguilar, L., López-Lara, I.M., Caballero-Mellado, J., 2012. *Cupriavidus alkaliphilus* sp. nov., a new species associated with agricultural plants that grow in alkaline soils. *Syst. Appl. Microbiol.* 35, 310–314. <https://doi.org/10.1016/j.syapm.2012.05.005>.
- Fröhlich-Nowoisky, J., Hill, T.C.J., Pummer, B.G., Yordanova, P., Franc, G.D., Pöschl, U., 2015. Ice nucleation activity in the widespread soil fungus *Mortierella alpina*. *Biogeosciences* 12, 1057–1071. <https://doi.org/10.5194/bg-12-1057-2015>.
- Fröhlich-Nowoisky, J., Kampf, C.J., Weber, B., Huffman, J.A., Pöhlker, C., Andreae, M.O., Lang-Yona, N., Burrows, S.M., Gunthe, S.S., Elbert, W., Su, H., Hoor, P., Thines, E., Hoffmann, T., Després, V.R., Pöschl, U., 2016. Bioaerosols in the earth system: climate, health, and ecosystem interactions. *Atmos. Res.* 182, 346–376. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.07.018>.
- García-Masedo Fernández, S., García, J., Sáez-Nieto, J.A., Orden, B., 2019. Nosocomial bacteremia due to *Cupriavidus pauculus* in a patient with ulcerative colitis. *Enferm. Infecc. Microbiol. Clin. (Engl. Ed.)* 37, 677–678. <https://doi.org/10.1016/j.eimcc.2018.09.007>.
- Garrett, T.J., Zhao, C., 2006. Increased Arctic cloud longwave emissivity associated with pollution from mid-latitudes. *Nature* 440, 787–789. <https://doi.org/10.1038/nature04636>.
- Hill, T.C., Moffett, B.F., Demott, P.J., Georgakopoulos, D.G., Stump, W.L., Franc, G.D., 2014. Measurement of ice nucleation-active bacteria on plants and in precipitation by quantitative PCR. *Appl. Environ. Microbiol.* 80, 1256–1267. <https://doi.org/10.1128/AEM.02967-13>.
- Hoose, C., Möhler, O., 2012. Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 9817–9854. <https://doi.org/10.5194/acp-12-9817-2012>.
- Hoose, C., Kristjánsson, J.E., Burrows, S.M., 2010. How important is biological ice nucleation in clouds on a global scale? *Environ. Res. Lett.* 5 (2) <https://doi.org/10.1088/1748-9326/5/2/024009>.
- Huang, S., Hu, W., Chen, J., Wu, Z., Zhang, D., Fu, P., 2021. Overview of biological ice nucleating particles in the atmosphere. *Environ. Int.* 146 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106197>.
- Huffman, J.A., Prenni, A.J., DeMott, P.J., Pöhlker, C., Mason, R.H., Robinson, N.H., Fröhlich-Nowoisky, J., Tobo, Y., Després, V.R., Garcia, E., Gochis, D.J., Harris, E., Müller-Germann, I., Ruzene, C., Schmer, B., Sinha, B., Day, D.A., Andreae, M.O., Jimenez, J.L., Gallagher, M., Kreidenweis, S.M., Bertram, A.K., Pöschl, U., 2013. High concentrations of biological aerosol particles and ice nuclei during and after rain. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 6151–6164. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6151-2013>.
- Iannone, R., Chernoff, D.I., Pringle, A., Martin, S.T., Bertram, A.K., 2011. The ice nucleation ability of one of the most abundant types of fungal spores found in the atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1191–1201. <https://doi.org/10.5194/acp-11-1191-2011>.
- INEGI, 2019. Información por entidad: yucatán [WWW Document]. URL Relieve. Yucatán ([inegi.org.mx](https://inegi.org.mx)).
- INEGI, 2020a. Información por entidad federativa: Sisal, Yuc. [https://www.inegi.org.mx/app/mapa/espaciosdatos?l=21.16230308989877-90.0342671564981&z=15.181144841629076&tem=379/268/123/&ind=1002000001&tm=2&ng=31&mabase=INEGI%20\(02/10/2022\)](https://www.inegi.org.mx/app/mapa/espaciosdatos?l=21.16230308989877-90.0342671564981&z=15.181144841629076&tem=379/268/123/&ind=1002000001&tm=2&ng=31&mabase=INEGI%20(02/10/2022)).

- INEGI, 2020b. Información por entidad federativa: Mérida, Yuc. [https://www.inegi.org.mx/app/mapa/espacioidatos/?II=21.603936546594937-90.10041556136669&z=8&tem=-379/268/123/&ind=1002000001&tm=2&ng=31&mapabase=INEGI\(02/10/2022\)](https://www.inegi.org.mx/app/mapa/espacioidatos/?II=21.603936546594937-90.10041556136669&z=8&tem=-379/268/123/&ind=1002000001&tm=2&ng=31&mapabase=INEGI(02/10/2022)).
- Jayaweera, K., Flanagan, P., 1982. Investigations of biogenic ice nuclei in the Arctic atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* 9, 9497. <https://doi.org/10.1029/GL009i001p00094>.
- Jordan, R., Chamberlain, A., 1997. Biodiversity among haptophyte algae. *Biodivers. Conserv.* 6, 131–152. <https://doi.org/10.1023/A:1018383817777>.
- Kageyama, C., Ohta, T., Hiraoka, K., Suzuki, M., Okamoto, T., Ohishi, K., 2005. Chlorinated aliphatic hydrocarbon-induced degradation of trichloroethylene in *Wautersia numazuensis* sp. nov. *Arch. Microbiol.* 183, 56–65. <https://doi.org/10.1007/s00203-004-0746-5>.
- Kanji, Z., Ladino, L.A., Wex, H., Boose, Y., Cziczo, M.B.-K., Krämer, M., 2017. Overview of ice nucleating particles. *Meteorol. Monogr.* 58, 1.1–1.33. <https://doi.org/10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-16-0006.1>.
- Knopf, D.A., Alpert, P.A., Wang, B., Aller, J.Y., 2011. Stimulation of ice nucleation by marine diatoms. *Nat. Geosci.* 4 (2), 88–90. <https://doi.org/10.1038/ngeo1037>.
- Kunert, A.T., Pöhlker, M.L., Tang, K., Krevert, C.S., Wieder, C., Speth, K.R., Hanson, L.E., Morris, C.E., Schmale III, D.G., Pöschl, U., Fröhlich-Nowoisky, J., 2019. Macromolecular fungal ice nuclei in *Fusarium*: effects of physical and chemical processing. *Biogeosciences* 16, 4647–4659. <https://doi.org/10.5194/bg-16-4647-2019>.
- 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., GarcíaReynoso, A., Si, M., Irish, V. E., 2019. Ice-nucleating particles in a coastal tropical site. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 6147–6165. <https://doi.org/10.5194/acp-19-6147-2019>.
- Ladino, L.A., Juárez-Pérez, J., Ramírez-Díaz, Z., Miller, L.A., Herrera, J., Raga, G.B., Simpson, K., Cruz, G., Pereira, D., Córdoba, F., 2022. 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* 35 (1), 127–141. <https://doi.org/10.20937/ATM.52938>.
- Lange, M., Chen, Y., Medlin, L., 2002. Molecular genetic delineation of *Phaeocystis* species (Prymnesiophyceae) using coding and non-coding regions of nuclear and plastid genomes. *Eur. J. Phycol.* 37, 77–92. <https://doi.org/10.1017/S0967026201003481>.
- Lindow, S.E., Arny, D.C., Upper, C.D., 1978. *Erwinia herbicola*: a bacterial ice nucleus active in increasing frost injury to corn. *Phytopathology* 68, 523–527. <https://doi.org/10.1094/phyto-68-523>.
- Lohmann, U., Lüönd, F., Mahrt, F., 2016. *An Introduction to Clouds: From Microscale to Climate*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Maki, L.R., Galyan, E.L., Changchien, M.M., Caldwell, D.R., 1974. Ice nucleation induced by *Pseudomonas syringae*. *Appl. Microbiol.* 28 (3), 456–459. <https://doi.org/10.1128/aem.28.3.456-459.1974>.
- Makkar, N., Casida, L., 1987. *Cupriavidus necator* gen. nov., sp. Nov.; a nonobligate bacterial predator of bacteria in soil. *Bacteriol. Int. J. Syst.* 37, 323–326. <https://doi.org/10.1099/00207713-37-4-323>.
- Manaiá, C.M., Nunes, O.C., Morais, P.V., Da Costa, M.S., 1990. Heterotrophic plate counts and the isolation of bacteria from mineral waters on selective and enrichment media. *J. Appl. Bacteriol.* 69, 871–876. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.1990.tb01586.x>.
- Méndez, Álvarez Daniela, 2016. *Análisis de la participación comunitaria en el ámbito ambiental. El caso de Sisal, Yucatán*. Undergraduate Thesis. Facultad de Ciencias. UNAM, Sisal, Yucatán, Méx.
- Midlin, L., Zingone, A., 2007. A taxonomic review of the genus *Phaeocystis*. *Biogeochemistry* 83, 3–18. <https://doi.org/10.1007/s10533-007-9087-1>.
- Molina, L., De Foy, B., Vázquez, O., Páramo, V., 2009. Air quality, weather and climate in Mexico City. *WMO Bull.* 8, 48–53.
- Morris, C.E., Sands, D.C., Glauk, J., Samsatly, J., Asaad, S., Moukahl, A.R., Gonçalves, F. L.T., Bigg, E.K., 2013. Urediospores of rust fungi are ice nucleation active at  $>-10^{\circ}\text{C}$  and harbor ice nucleation active bacteria. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 4223–4233. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4223-2013>.
- Murray, B.J.O., Sullivan, D., Atkinson, J.D., Webb, M.E., 2012. Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chem. Soc. Rev.* 41 (19), 6519–6554. <https://doi.org/10.1039/c2cs35200a>.
- Musso, D., Drancourt, M., Bardot, J., Legré, R., 1994. Human infection due to the CDC group IVc-2 bacterium: case report and review. *Clin. Infect. Dis.* 18, 482–484. <https://doi.org/10.1093/clinids/18.3.482-a>.
- Oie, S., Makieda, D., Ishida, S., Okano, Y., Kamiya, A., 2006. Microbial contamination of nebulization solution and its measures. *Biol. Pharm. Bull.* 29, 503–507. <https://doi.org/10.1248/bpb.29.503>.
- Osnaya Miranda, M.Á., Vidal Hernández, L.E., 2021. *Contribuciones biológicas, pesqueras y normativas para un ordenamiento pesquero deportivo-recreativo en la península de Yucatán (Tesis de Licenciatura)*. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México.
- Phillips, V.T.J., Andronache, C., Christner, B., Morris, C.E., Sands, D.C., Bansemer, A., Lauer, A., McNaughton, C., Seman, C., 2009. Potential impacts from biological aerosols on ensembles of continental clouds simulated numerically. *Biogeosciences* 6, 987–1014. <https://doi.org/10.5194/bg-6-987-2009>.
- Ponce, C., Gamboa, M., López, M., Cerón, I., Quintal, C., Loría, H., 2013. Seasonal variation of airborne fungal propagules indoor and outdoor of domestic environments in Mérida, Mexico. *Atmósfera* 26 (3), 369–377. [https://doi.org/10.1016/s0187-6236\(13\)71083-x](https://doi.org/10.1016/s0187-6236(13)71083-x).
- Pummer, B.G., Bauer, H., Bernardi, J., Bleicher, S., Grothe, H., 2012. Suspendable macromolecules are responsible for ice nucleation activity of birch and conifer pollen. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 2541–2550. <https://doi.org/10.5194/acp-12-2541-2012>.
- Pummer, B.G., Budke, C., Augustin-Bauditz, S., Niedermeier, D., Felgitsch, L., Kampf, C. J., Huber, R.G., Liedl, K.R., Loerting, T., Moschen, T., Schauer, P., Tollinger, M., Morris, C.E., Wex, H., Grothe, H., Pöschl, U., Koop, T., Fröhlich-Nowoisky, J., 2015. Ice nucleation by water-soluble macromolecules. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 4077–4091. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4077-2015>.
- Raga, G.B., Ladino, L.A., Baumgardner, D., Ramirez-Romero, C., Córdoba, F., Álvarez-Ospina, H., Rosas, D., Amador, T., Miranda, J., Rosas, I., Jaramillo, A., Yakobi-Hancock, J., Kim, J.S., Martínez, L., Salinas, E., Figueroa, B., 2021. ADABBOY: African dust and biomass burning over Yucatan. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 102 (8), E1543–E1556. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-20-0172.1>.
- Ramachandran, S., 2018. *Atmospheric Aerosols*. CRC Press, Boca Raton, pp. 16–18. <https://doi.org/10.1201/9781315152400>.
- Ramanathan, V., Cess, R.D., Harrison, E.F., Minnis, P., Barkstrom, B.R., Ahmad, E., Hartmann, D., 1989. Cloud-radiative forcing and climate: results from the Earth radiation budget experiment. *Science* 243 (4887), 57–63. <https://doi.org/10.1126/science.243.4887.57>.
- Richard, C., Martin, J.-G., Pouleur, S., 1996. Ice nucleation activity identified in some phytopathogenic *Fusarium* species. *Phytoprotection* 77 (2), 83–92. <https://doi.org/10.7202/706104ar>.
- Riegman, R., Noordeloos, A., Cadée, G., 1992. *Phaeocystis* blooms and eutrophication of the continental coastal zones of the North Sea. *Mar. Biol.* 112, 479–484. <https://doi.org/10.1007/BF00356293>.
- Rodríguez-Gómez, C., Ramírez, C., Córdoba, F., Raga, G.B., Salinas, E., Martínez, L., Rosas, I., Quintana, E.T., Maldonado, L.A., Rosas, D., Amador, T., Alvarez, H., Ladino, L.A., 2020. Characterization of culturable airborne microorganisms in the Yucatan Peninsula. *Atmos. Environ.* 223, 117183. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117183>.
- Šantl-Temkiv, T., Amato, P., Gosewinkel, U., Thyrhaug, R., Charton, A., Chicot, B., Finster, K., Bratbak, G., Löndahl, J., 2017. High-flow-rate impinger for the study of concentration, viability, metabolic activity, and ice-nucleation activity of airborne bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 51 (19), 11224–11234. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01480>.
- SEMAR, 2013. Secretaría de Marina. El Sisal, Yucatán. Fecha de consulta: febrero 2021b. Disponible en: <http://digaohm.semar.gob.mx/cuestionarios/cnarioSisal.pdf>.
- SEMARNAT, 2013. Programa de Manejo Parque Nacional Iztaccihuatl Popocatepetl. México, D. F.: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Fecha de consulta: Agosto, 2021. Disponible en: [https://simec.conanp.gob.mx/pdf\\_libro\\_pm/87\\_libro\\_pm.pdf](https://simec.conanp.gob.mx/pdf_libro_pm/87_libro_pm.pdf).
- SEMARNAT, 2016. Parque Nacional Iztaccihuatl-Popocatepetl. Fecha de consulta: Agosto, 2021. Disponible en: <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/parque-nacional-iztaccihuatlpopocatepetl?idiom=es>.
- Sesartic, A., Lohmann, U., Storelvmo, T., 2012. Bacteria in the ECHAM5-HAM global climate model. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 8645–8661. <https://doi.org/10.5194/acp-12-8645-2012>.
- Sesartic, A., Lohmann, U., Storelvmo, T., 2013. Modelling the impact of fungal spore ice nuclei on clouds and precipitation. *Environ. Res. Lett.* 8, 014029. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014029>.
- Sierra, C.L.J., Ramírez, J.S., Cortés-Calva, P., Camara, A.M.B.S., Dávalos, L.R.S., Ortega-Rubio, A., 2014. México país megadiverso y la relevancia de las áreas naturales protegidas, 60. Zenodo (CERN European Organization for Nuclear Research), pp. 16–22. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6632732>.
- Tang, D., Wei, T., Yuan, J., Xia, H., Dou, X., 2022. Observation of bioaerosol transport using wideband integrated bioaerosol sensor and coherent Doppler lidar. *Atmos. Meas. Tech.* 15 (9), 2819–2838. <https://doi.org/10.5194/amt-15-2819-2022>.
- Tobo, Y., 2016. An improved approach for measuring immersion freezing in large droplets over a wide temperature range. *Sci. Rep.* 6, 32930. <https://doi.org/10.1038/srep32930>.
- Vali, G., DeMott, P.J., Möhler, O., Whale, T.F., 2015. Technical note: a proposal for ice nucleation terminology. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (18), 10263–10270. <https://doi.org/10.5194/acp-15-10263-2015>.
- Vay, C., García, S., Alperovich, G., Almuzara, M., Lasala, M.B., Famiglietti, A., 2007. Bacteremia due to *Cupriavidus pauculus* (formerly CDC Group IVc-2) in a hemodialysis patient. *Clin. Microbiol. Newsl.* 29, 30–32. <https://doi.org/10.1016/j.clinmicnews.2007.02.002>.
- Wang, C., Xie, S.-P., Carton, J.A., 2004. *Earth's climate: the ocean-atmosphere interaction*. Geophys. Monogr. Ser. 147, 405. AGU, Washington, D.C.
- Wang, S., Elliott, S., Maltrud, M., Cameron-Smith, P., 2015. Influence of explicit *Phaeocystis* parameterizations on the global distribution of marine dimethyl sulfide. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 120, 2158–2177. <https://doi.org/10.1002/2015JG003017>.
- 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., Stratmann, F., 2015. Intercomparing different devices for the investigation of ice nucleating particles using Snomax® as test substance. *Atmos. Chem. Phys.* 15 (3), 1463–1485. <https://doi.org/10.5194/acp-15-1463-2015>.
- Wilson, T.W., Ladino, L.A., Brooks, I.M., Browse, J., Carslaw, K.S., Judd, C., Temprado, J. V., Whale, T.F., Murray, B.J., Wong, J.P.S., Yakobi-Hancock, J.D., Abbatt, J.P.D., Alpert, P.A., Knopf, D.A., Breckels, M.N., Burrows, S.M., Huffman, J.A., Kilthau, W. P., Aller, J.Y., Wurl, O., 2015. A marine biogenic source of atmospheric ice-nucleating particles. *Nature* 525 (7568), 234–238. <https://doi.org/10.1038/nature14986>.



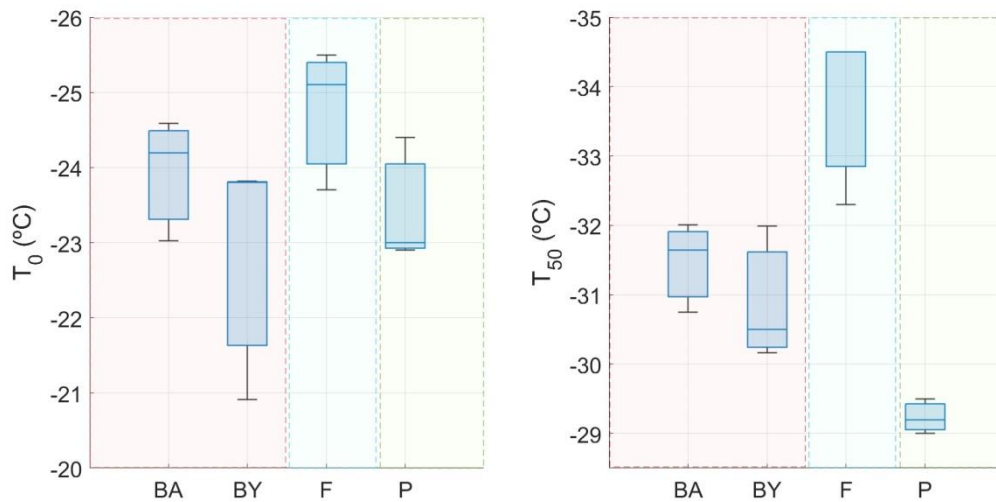
- Wyndham, R.C., Nakatsu, C., Peel, M., Cashore, A., Ng, J., Szilagyi, F., 1994. Distribution of the Catabolic Transposon Tn5271 in a Groundwater Bioremediation System. *Appl. Environ. Microbiol.* 60 (1), 86–93. <https://doi.org/10.1128/aem.60.1.86-93.1994>.
- Yabuuchi, E., Kosako, Y., Yano, I., Hotta, H., Nishiuchi, Y., 1995. Transfer of Two Burkholderia and An Species to Ralstonia Proposal of *Ralstonia pickettii* (Ralston, Palleroni and Doudoroff 1973) Comb. Nov., *Ralstonia solanacearum* (Smith 1896) Comb. Nov. and *Ralstonia eutropha* (Davis 1969) Comb. Nov, 39, pp. 897–904. <https://doi.org/10.1111/j.1348-0421.1995.tb03275.x>.
- Yadav, S., Curtis, N.P., Venezia, R.E., Tandon, A., Paerl, R.W., Petters, M.D., 2022. Bioaerosol diversity and ice nucleating particles in the NorthWestern Himalayan Region. *J. Geophys. Res.* 127 <https://doi.org/10.1029/2021JD036299> e2021JD036299.
- Yahya, R., Alyousef, W., Omara, A., Alamoudi, S., Alshami, A., Abdalhamid, B., 2017. First case of pneumonia caused by *cupriavidus pauculus* in an infant in the gulf cooperation council. *J. Infect. Dev. Ctries.* 11, 196–198. <https://doi.org/10.3855/jidc.8349>.
- Yakobi-Hancock, J.D., Ladino, L.A., Abbatt, J.P.D., 2013. Review of recent developments and shortcomings in the characterization of potential atmospheric ice nuclei: focus on the tropics. *Rev. Cienc.* 17, 15–34. <https://doi.org/10.25100/rc.v17i3.476>.
- Zapardiel, J., Blum, G., Caramelo, C., Fernandez-Roblas, R., Rodriguez-Tudela, J.L., Soriano, F., 1991. Peritonitis with CDC group IVc-2 bacteria in a patient on continuous ambulatory peritoneal dialysis. *Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.* 10, 509–511. <https://doi.org/10.1007/BF01963939>.
- Zhang, S., Du, R., Chen, H., Zhang, Y., Du, P., Ren, W., 2020. Characteristics and distribution of efficient ice nucleating particles in rainwater and soil. *Atmos. Res.* 246, 12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2020.105129>.

## Supplementary Material

### Maritime and Continental Microorganisms Collected in Mexico: An investigation of their Ice-Nucleating Abilities

Aimeé Melchum et al.

Correspondence to: Maria F. Córdoba ([mariafercordoba@hotmail.com](mailto:mariafercordoba@hotmail.com))



**Figure S1.** Box-plot of  $T_0$  temperatures and  $T_{50}$  temperatures for each microorganism family. The Yucatan (BY) and Altzomoni bacteria (BA) species were separated into two different groups. The central blue line represents the median, the lower and upper limits show the 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles, respectively. The whiskers correspond to the minimum and maximum values that are not outliers.