

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**EVALUACIÓN DETALLADA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PARTÍCULAS  
ATMOSFÉRICAS EN EL PASO DE CORTÉZ**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de  
Maestría en

**Ciencias Ambientales**

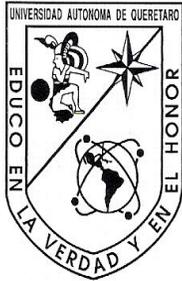
Presenta

**CARLOS ABRAHAM OCHOA MOYA**

DIRIGIDA POR:

**DR. DARREL BAUMGARDNER**

Centro Universitario,  
Querétaro, Qro.  
Mayo 2008  
México



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

EVALUACIÓN DETALLADA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE PARTÍCULAS  
ATMOSFÉRICAS EN EL PASO DE CORTÉZ

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

ING. CARLOS ABRAHAM OCHOA MOYA

DIRIGIDO POR:

DR. DARREL BAUMGARDNER

SINODALES

DR. DARREL BAUMGARDNER

Presidente

  
\_\_\_\_\_  
Firma

M.C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES

Secretario

  
\_\_\_\_\_  
Firma

DRA. DARA SALCEDO GONZÁLEZ

Vocal

  
\_\_\_\_\_  
Firma

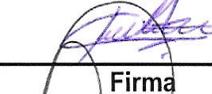
M.C. SALVADOR LECONA URIBE

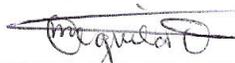
Suplente

  
\_\_\_\_\_  
Firma

M.A. ANTONIO ARANDA REGALADO

Suplente

  
\_\_\_\_\_  
Firma



Q.B. Magali E. Aguilar Ortiz  
Director de la Facultad

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Luis Gerardo Hernández Sandoval  
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario  
Querétaro, Qro.  
Mayo 2008  
México

## Resumen

Las partículas atmosféricas de origen antropogénico representan un problema ambiental importante en zonas altamente pobladas, ya que normalmente en éstas se desarrollan actividades que emiten gran cantidad de materiales antropogénicos a la atmósfera. Sin embargo, el problema no es sólo en los asentamientos urbanos, estas emisiones suelen transportarse a sitios menos contaminados que rodean las ciudades y más allá. Desde una perspectiva regional es importante evaluar el impacto de éstas emisiones en parques nacionales y reservas naturales cuyos ecosistemas son sensibles a los contaminantes. Por esta razón, se realizó una campaña de mediciones en una estación remota de altura colocada en el cerro Altzomoni dentro del Parque Nacional Izta-Popo Zoquiapan, con altitud de 4010 msnm. El objetivo de esta tesis es realizar un análisis de la composición química ( $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , compuestos orgánicos) y propiedades físicas (número, diámetro) de las partículas medidas en este sitio. Las mediciones de la composición química y diámetro de las partículas se hicieron con un Aerosol Mass Spectrometer (AMS) y la concentración en número y diámetro aerodinámico de las partículas fueron medidos por un medidor de tamaño de partículas en función de su movilidad eléctrica (SMPS) durante marzo de 2006. Durante marzo hubo condiciones meteorológicas y ambientales que afectaron por ej., días sin nubes cuando la Capa de Mezcla Regional (CMR) crecía a altitudes por encima del sitio, días con nubes y lluvia y un periodo influenciado por incendios forestales cercanos al sitio. Durante el día, las concentraciones de partículas aumentaban cuando la CMR pasaba el sitio. Las emisiones que arribaban al sitio con la CMR estaban transformadas por procesos atmosféricos, generando partículas secundarias y partículas primarias cubiertas por condensación de compuestos orgánicos. Las emisiones que llegan con la CMR vienen de tres asentamientos urbanos cercanos (Zona Suroeste, cuencas de México y Puebla). Al contrario de lo esperado, casi en todas las comparaciones relacionadas con el origen de las partículas, no hubo una diferencia significativa en sus propiedades, por lo que para el entendimiento del impacto regional y global de emisiones antropogénicas podría ser necesaria información de grupos de poblaciones y no solo de una población grande.

**(palabras clave:** partículas urbanas, Aerosol Mass Spectrometer)

## Abstract

Atmospheric particles of anthropogenic origin represent a major environmental impact in highly populated areas whose activities produce these particles; however, the impact is not limited to the local environment because these emissions are transported out of the cities into the surrounding region and even farther. From a regional perspective it is very important to assess the impact of these emissions on national parks and nature reserves whose fragile ecosystems are sensitive to these pollutants. For this reason, a measurement campaign was conducted at the elevated, remotely located site, the Altzomoni ridge, that is located in the Izta-Popo Zoquiapan National Park at an altitude of 4010 m asl. The objective of this thesis is to provide an analysis of the chemical composition ( $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , organic compounds) and physical (number, diameter) properties of particles measured at this site. The particle chemical composition and diameter were measured with an Aerosol Mass Spectrometer (AMS), and the number concentration and aerodynamic diameter were measured with a scanning mobility particle sizer (SMPS) during March 2006 in Altzomoni. During this month there were different meteorological and environmental conditions that altered the particles properties, i.e. cloud free days when the regional boundary layer (RBL) grew to altitudes above the research site, days with clouds and rain and one period influenced by forest fires near the site. During the day the particle concentrations increased significantly when the RBL reached the site. The emissions that were arriving in the RBL have been transformed by atmospheric processes that generate secondary particles and coat primary particles by the condensation of low vapor pressure organic compounds. The emissions in the RBL come from three nearby urban settlements (Southwest Zone, Mexico and Puebla basins). Contrary to what was expected, there was almost never a significant difference in the particle properties related to the air mass origin. This implies that an understanding of the regional and global impact of anthropogenic emissions may require more information on clusters of population centers and not just on a single large urban area.

**(Keywords:** urban aerosols, Aerosol Mass Spectrometer)

A mis Padres,  
A fin de cuentas, al parecer todo empieza a dar frutos,  
Gracias.

## **Agradecimientos**

Antes que nada quiero agradecer a mi tutor el Dr. Darrel Baumgardner, por todo el apoyo que me brindo (en todos sentidos), por la confianza que deposito en mí, por la diversidad de conocimientos y experiencias que me dio la oportunidad de aprender y de vivir a lo largo de este muy difícil proceso para mí y finalmente por confiar plenamente en que podía realizar un buen trabajo aun sin conocer mis capacidades. Muchas Gracias Darrel.

Al grupo de Interacción Micro y Mesoescala (IMM), en especial a su jefa la Dra. Graciela Binimelis de Raga, que me aceptó como un miembro de este excelente grupo de gente y profesionales.

Al Dr. James Allan y a la Dra. Dara Salcedo, que siempre estuvieron disponibles para resolver mis aun interminables dudas y ayudarme a realizar un mejor trabajo.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado.

También quedo muy agradecido con todos mis compañeros en el grupo de IMM, por mis interminables preguntas e interrupciones, principalmente a Luis, Lluvia, Michel, Mildred, Julio.

A mis hermanos, que siempre estuvieron ahí para apoyarme.

A Guadalupe y a Molly por tomarse el tiempo de leer textos que no son mucho de su agrado, su aportación fue valiosa.

Y finalmente pero no por ello menos importante, a todos mis amigos fuera de las instituciones y dentro de ellas que de una u otra forma me ayudaron a hacer más llevadero este complicado proceso por el que pase a lo largo de mi maestría.

# ÍNDICE

	Pag
<b>Resumen</b>	i
<b>Abstract</b>	ii
<b>Dedicatorias</b>	iii
<b>Agradecimientos</b>	iv
<b>Índice</b>	v
<b>Índice de Cuadros</b>	vii
<b>Índice de Figuras</b>	viii
<b>Abreviaturas</b>	xi
<b>I. Introducción</b>	1
1.1 Justificación	1
1.2 Antecedentes	1
1.2.1 Las partículas atmosféricas en general	2
1.2.2 Impacto de las partículas urbanas	3
1.2.3 Impacto de las partículas de las Ciudades de México, y Puebla, Zona Suroeste	5
1.2.3.1 Mediciones anteriores de la composición química en México	8
1.2.3.2 Mediciones anteriores en México de la composición química con la técnica de AMS (Aerosol Mass Spectrometer).	15
1.3 Hipótesis	16
1.4 Objetivos: General y particulares	17
1.5 Resumen de los capítulos siguientes	17
<b>II. Metodología y técnicas del análisis de los datos</b>	19
2.1 Teoría de operación del AMS	22
2.1.1 La entrada	23
2.1.2 Ionización y medición de iones	26
2.1.3 Medición del tamaño	30
2.1.4 Funcionamiento del equipo	32

2.2	Interpretación de los datos	33
2.2.1	Cuantificación	33
2.2.1.1	Cálculo de las concentraciones en masa	33
2.2.1.2	Tamaño de partícula	38
2.2.2	Correcciones	39
2.2.3	Análisis de errores	40
2.2.4	Calibración	42
2.3	Condiciones de operación del AMS	44
2.3.1	Valores específicos para el análisis de los datos crudos del AMS	44
2.3.2	Limites de detección	45
2.4	Descripción del sitio, entrada de aerosoles y otros instrumentos	46
<b>III.</b>	<b>Resultados</b>	51
3.1	Descripción del Proyecto en Alzomoni	52
3.1.1	Climatología diaria durante el proyecto	52
3.2	Resultados de AMS	55
3.2.1	Tendencias diarias (Series de tiempo)	55
3.2.1.1	Periodo para la evaluación de la CMR	61
3.2.1.2	Periodo con influencia de incendios forestales	66
3.2.1.3	Caso especial	71
3.2.2	Histogramas de frecuencia	75
3.2.3	Distribuciones de concentración y normalizadas en función del tamaño de partícula	85
3.2.3.1	<i>Distribuciones de concentración en función del diámetro</i>	85
3.2.3.2	<i>Distribuciones normalizadas en función del diámetro</i>	94
<b>IV.</b>	<b>Discusión</b>	101
4.1	Comparación de tamaño de partícula	102
4.1.1	Comparación entre técnicas de medición de tamaño: AMS y SMPS	102

4.2	Tendencias en relación a la meteorología.	107
4.2.1	Vientos	107
4.2.2	Humedad Relativa	126
4.3	Tendencias en relación a las características de gases.	130
4.4	Evaluación de las relaciones encontradas en relación a los procesos químicos.	148
4.5	Comparación de las mediciones hechas en marzo de 2006 con las del MCMA 2003.	155
<b>V.</b>	<b>Resumen, conclusiones y recomendaciones</b>	160
	<b>Referencias</b>	165
	<b>Apéndice I</b>	173

## INDICE DE CUADROS

<b>Cuadro</b>	<b>Pag</b>	
1.1	Publicaciones de estudios de la composición química de las partículas en la Ciudad de México después de 2000.	11
1.2	Concentraciones estimadas para PM2.5 por Salcedo et al., (2006).	16
2.1	Principales fragmentos de moléculas monitoreados.	33
2.2	Factores principales para el análisis de los datos del AMS.	44
2.3	Limites de detección calculados para una resolución en tiempo de 5 minutos.	45
2.4	Equipos utilizados en marzo 2006 en el sitio de Alzomoni.	49
3.1	Estadísticos básicos para los diferentes compuestos según la dirección de los vientos, para el periodo de evaluación de la CMR.	62
3.2	Estadísticos básicos para los diferentes compuestos medidos con el AMS para los días influenciados por incendios forestales.	69
3.3	Estadísticos básicos para los diferentes compuestos medidos según la dirección de los vientos, para el caso especial.	73
4.1	Pruebas de hipótesis para el Sulfato durante el periodo para la evaluación de la CMR.	111
4.2	Pruebas de hipótesis para el Nitrato durante el periodo para la evaluación de la CMR.	113
4.3	Pruebas de hipótesis para el Amonio durante el periodo para la evaluación de la CMR.	115
4.4	Pruebas de hipótesis para el Carbono Orgánico durante el periodo para la evaluación de la CMR.	117
4.5	Pruebas de hipótesis por día para el Sulfato durante el periodo de evaluación de la CMR.	119
4.6	Pruebas de hipótesis por día para el Nitrato durante el periodo de evaluación de la CMR.	121
4.7	Pruebas de hipótesis por día para el Amonio durante el periodo de	123

	evaluación de la CMR.	
4.8	Pruebas de hipótesis por día para el OC durante el periodo de evaluación de la CMR.	125
4.9	Porcentaje de especies medidas durante marzo 2006 y el MCMA-2003.	156
A.1	Calibraciones del AMS	173

## INDICE DE FIGURAS

Figura		Pag
1.1	Diagrama vertical de la troposfera	2
2.1	Esquema de las principales secciones del AMS	22
2.2	Esquema de la cámara de muestreo, orificio de entrada, cinco lentes aerodinámicos y boquilla de expansión	23
2.3	Esquema de los flujos en solo un lente aerodinámico	24
2.4	Esquema de trayectorias de diferentes tamaños de partícula	25
2.5	Esquema del vaporizador con el EI/lente que enfoca los iones hacia el QMS	27
2.6	Sistema de Barras de cuadrupolos	28
2.7	Multiplicador de electrones	30
2.8	Grafica de señal versus tiempo de vuelo y regiones DC con los m/z 48 y 64 representativos del Sulfato.	32
2.9	Ubicación del sitio de Altzomoni en el paso de cortés	46
2.10	Distribución de los equipos en la caseta de Altzomoni	47
3.1	Series de tiempo de Humedad Relativa, Temperatura y Dirección de vientos a 650 hPa (360° indican el Norte)	53
3.2	Series de tiempo del carbono negro, núcleos de condensación y los iones medidos con el AMS	57
3.3	Periodos en que los CN muestran un ciclo diurno	60
3.4	Grafica de estadísticos de tendencia central para los diferentes compuestos medidos con el AMS, divididos según la dirección de los vientos y la posición de la CMR, para el periodo de evaluación de la CMR.	65
3.5	Series de tiempo para definir el periodo de incendios forestales	67
3.6	Grafica de estadísticos de tendencia central para los diferentes compuestos medidos con el AMS, para el periodo de incendios forestales.	70
3.7	Series de tiempo durante el caso especial	72
3.8	Grafica de estadísticos de tendencia central para los diferentes compuestos medidos con el AMS, para el caso especial.	74
3.9	Histogramas de frecuencia para las concentraciones de Sulfato	77
3.10	Histogramas de frecuencia para las concentraciones de Nitrato	79
3.11	Histogramas de frecuencia para las concentraciones del Amonio	81
3.12	Histogramas de frecuencia para las concentraciones de Carbono	84

	Orgánico	
3.13	Distribución de concentraciones en función del tamaño de las partículas con Sulfato, según la dirección de viento	87
3.14	Distribución de concentraciones en función del tamaño de las partículas con Nitrato, según la dirección de viento	89
3.15	Distribución de concentraciones en función del tamaño de las partículas con Amonio, según la dirección de viento	91
3.16	Distribución de concentraciones en función del tamaño de las partículas con Carbono Orgánico, según la dirección de viento	93
3.17	Normalización de las distribuciones de tamaño de partículas con vientos del Este	95
3.18	Normalización de las distribuciones de tamaño de partículas con vientos del Noroeste	97
3.19	Normalización de las distribuciones de tamaño de partículas con vientos del Suroeste	99
4.1	Mediciones de AMS + BC versus SMPS para la validación de las mediciones del AMS	104
4.2	Comparación de la distribución de tamaño del AMS con la distribución de tamaño del SMPS	106
4.3	Histograma de frecuencia de los vientos	108
4.4	Comportamiento del Ion Sulfato con respecto a la Humedad Relativa durante el periodo para la evaluación de la CMR	127
4.5	Comportamiento del Sulfato con respecto a la Humedad Relativa durante el caso especial.	129
4.6	a) Promedios por hora (las líneas delgadas representan una desviación estándar hacia arriba y hacia abajo) y b) Serie de tiempo del Dióxido de Azufre (SO <sub>2</sub> ) y el Sulfato medido en PM1.0, durante el periodo de evaluación de la CMR.	131
4.7	Series de tiempo de concentración del Dióxido de Azufre y Sulfato, a) periodo caso especial con HR y temperatura, b) periodo de incendios	133
4.8	a) Relación entre el Monóxido de Carbono (CO) y el indicador de OC primario (m/z 57). b) Series de tiempo del indicador m/z 57 y el Monóxido de Carbono, para el periodo de evaluación de la CMR.	135
4.9	a) Relación entre el Monóxido de Carbono (CO) y el indicador de OC primario (m/z 57). b) Series de tiempo del indicador m/z 57 y el Monóxido de Carbono, para el periodo de incendio forestal	137
4.10	a) Relación entre el indicador de quema de biomasa (m/z 60) y el indicador de OC primario (m/z 57). b) Series de tiempo del indicador de m/z 57 y m/z 60, para el periodo de incendios forestales	139
4.11	a) Relación entre el Monóxido de Carbono (CO) y el indicador de OC primario (m/z 57). b) Series de tiempo del indicador m/z 57 y el Monóxido de Carbono, para el caso especial	141
4.12	a) Relación entre el Ozono (O <sub>3</sub> ) y el indicador de OC secundario (m/z 44), b) Promedios por hora (las líneas delgadas representan una desviación estándar hacia arriba y hacia abajo)c) Series de tiempo del m/z 44 y O <sub>3</sub> , para el periodo de evaluación de la CMR.	143
4.13	a) Relación entre el Ozono (O <sub>3</sub> ) y el indicador de OC secundario (m/z 44). b) Series de tiempo del m/z 44 y O <sub>3</sub> , para el periodo de incendios forestales	145
4.14	a) Relación entre el Ozono (O <sub>3</sub> ) y el indicador de OC secundario (m/z 44). b) Series de tiempo del m/z 44 y O <sub>3</sub> , para el caso especial	147
4.15	a) Amonio faltante, b) Amonio teórico versus medido dentro de la CRM, c) Amonio teórico versus amonio medido fuera de la CRM	150

<b>4.16</b>	Evaluación de la acidez de las partículas durante el periodo de incendios	152
<b>4.17</b>	Evaluación de la acidez de las partículas durante el caso especial Ciclo diurno de los iones Sulfato, Nitrato, Amonio, Orgánicos y Carbono Negro,	154
<b>4.18</b>	(las líneas punteadas representan una desviación estándar hacia arriba y hacia abajo)	158

## Abreviaturas

Aerosol Mass Spectrometer	AMS
Aerosoles Orgánicos Primarios	POA
Aerosoles Orgánicos Secundarios	SOA
Beam Width Probe	BWP
Campaña "Mexico City Metropolitan Area 2003"	MCMA-2003
Capa de Mezcla Regional	CMR
Carbono Elemental	EC
Carbono Negro	BC
Carbono Orgánico	OC
Carbono Total	TC
Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental	CENICA
Ciudad de México	CM
Clasificador de Movilidad Diferencial	DMA
Comisión Estatal de Agua y Medio Ambiente de Morelos	CEMA Morelos
Compuestos Orgánicos Volátiles	VOC
Contador Óptico de Partículas	OPC
Contador por Condensación de Partículas	CPC
Corriente Alterna	AC
Corriente Directa	DC
Cromatografía de Gases	GC
Eficiencia de Colección	CE
Eficiencia de Ionización	IE
Espectrometría de Masas	MS
Espectrómetro de Masas de Cuádruplo	QMS
Espectrómetro de Masas de Tiempo de Vuelo	ToFMS
Estados Unidos de América	EUA
Fotómetro para Partículas de Hollín	PSAP
Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos	PAH
Humedad Relativa	HR
Ionizador de Impacto de Electrones	EI
Laser Integrating Plate Method	LIPM
Medidor de Partículas por Escaneo de Movilidad	SMPS
Modelo Dinámico de Aerosoles Multicomponente	MADM
Muestreadores de Alto Volumen	HV
Núcleos de Condensación	CN
Núcleos de Condensación de Nubes	CCN
Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry	PALMS
Particle Into-Liquid Sampler	PILS
Partículas Menores a 10 $\mu\text{m}$	PM10
Partículas Menores a 2.5 $\mu\text{m}$	PM2.5
Partículas Menores a 1 $\mu\text{m}$	PM1.0
Partículas Suspendidas Totales	PST
Proton Elastic Scattering Analysis	PESA
Proton Induced X-ray Emission	PIXE
Razón Masa/Carga	m/z
Red Automática de Monitoreo Atmosférico	RAMA
Red Automática de Monitoreo Atmosférico de Cuernavaca	RAMAC
Red de Monitoreo Atmosférico de Puebla	REMA
Sensor de Fotoionización de Aerosoles	PAS
Sobre Nivel Medio del Mar	snm
Tapered Oscillating Microbalance	TEOM
Tiempo de Vuelo	ToF
Transformada de Fourier en el Infrarrojo	FTIR
Zona Metropolitana del Valle de México	ZMVM

# I. Introducción

## 1.1 Justificación

La Ciudad de México (CM) es una fuente muy importante de partículas atmosféricas, debido a diversos factores como: una flota extensa de vehículos automotores, grandes parques industriales y algunas prácticas comunes en las poblaciones de los alrededores, como la quema de basura para su eliminación y la quema de madera para uso doméstico. A causa de los elevados índices de radiación solar que recibe la CM por estar ubicada en una latitud tropical, ocurren muchos procesos fotoquímicos en la atmósfera, los cuales producen una gran variedad de partículas secundarias.

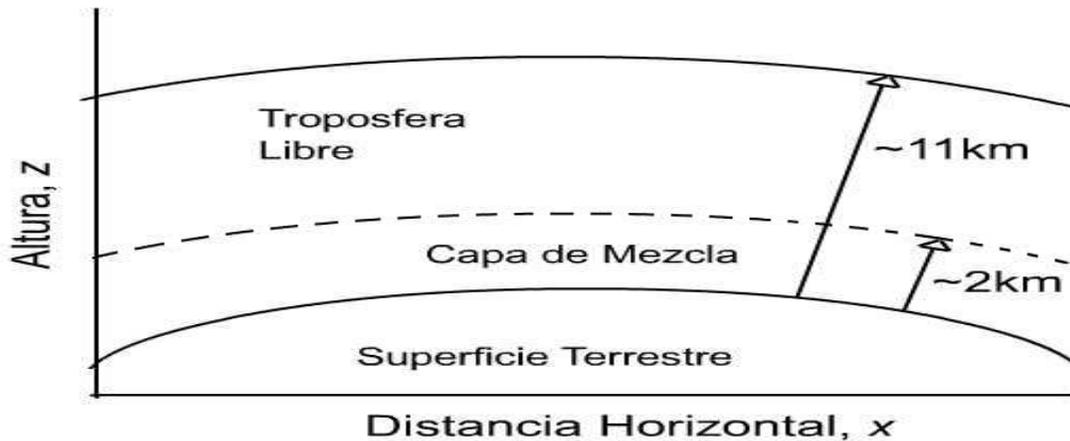
Se ha visto que las partículas atmosféricas se transportan fuera de la zona urbana a zonas menos urbanizadas (EPA, 1996, Baumgardner et al., 2000), lo que puede ocasionar que lleguen a estas zonas, partículas envejecidas y de origen secundario, las cuales es necesario estudiar para poder conocer los procesos atmosféricos que se llevan a cabo con las emisiones de la CM.

Las partículas de aerosoles juegan un papel importante en la atmósfera ya que al aumentar la concentración de éstos, puede haber muchos cambios en el clima, deterioro ambiental y problemas a la salud de personas expuestas (Raga et al., 2001). Estas razones hacen necesario el estudio de las partículas de aerosoles mediante la medición de sus propiedades para conocer su comportamiento y cuando se tenga el conocimiento suficiente, poder estudiar una posible solución a los problemas causados por estas partículas.

## 1.2 Antecedentes

La troposfera es la sección más baja de la atmósfera; así, el límite inferior de la troposfera y por ende el de la atmósfera está dado por la superficie terrestre. A la zona de interacción entre la troposfera y la corteza terrestre se le conoce como “Capa de Mezcla”, la cual regularmente tiene un espesor de 1-2 km, aunque puede llegar a tener un espesor de ~4 km. El espesor de la Capa de Mezcla varía en función de la temperatura del ambiente, ya que al aumentar la temperatura aumenta la turbulencia dentro de la Capa de Mezcla ocasionando un aumento en el espesor. Después de la

Capa de Mezcla se encuentra lo que se conoce como troposfera libre (Wallace y Hobbs, 2006). En la Figura 1.1, se puede observar un esquema de la troposfera.



**Figura 1.1.** Diagrama vertical de la troposfera.

Las partículas suspendidas en el aire se encuentran en su mayoría en la Capa de Mezcla y se conocen como aerosoles atmosféricos. Un aerosol por definición es: “una suspensión de partículas líquidas o sólidas en un gas” (McMurray, 1998). Estos aerosoles representan un problema muy grave en las grandes ciudades ya que este tipo de contaminación en el aire afecta la visibilidad, la salud pública, el cambio climático, y alarga el tiempo de vida de las nubes.

### 1.2.1 Las partículas atmosféricas en general

Hay diferentes clasificaciones para las partículas atmosféricas, una de las más usadas es la propuesta por Whitby (1978), esta clasificación se basa en el tamaño de la partícula y considera tres categorías: (1) Nucleación, (2) Acumulativo y (3) Grueso. La categoría de nucleación está en el intervalo de diámetro de 0.005 a 0.1  $\mu\text{m}$  y estas partículas normalmente son generadas por nucleación homogénea o heterogénea. Las partículas en el modo acumulativo tienen un diámetro entre 0.1  $\mu\text{m}$  y 2.0  $\mu\text{m}$ . Estas partículas generalmente se desarrollan de la categoría anterior por medio de coagulación de partículas o condensación de gases. El modo grueso comprende todas las partículas mayores a 2  $\mu\text{m}$  que son normalmente generadas por procesos mecánicos como el desgaste de piezas metálicas o el polvo de la tierra.

Las partículas pueden ser emitidas por fuentes naturales y/o antropogénicas. Las fuentes naturales son aquellas donde el hombre no interviene, como las emisiones de volcanes, las polvaredas originadas en los desiertos, las sales evaporadas de los mares, incendios forestales, emisiones biogénicas, etc. Las fuentes antropogénicas son todas aquellas que son originadas por el hombre, la quema de combustibles fósiles para la generación de energía y el transporte, desgaste de piezas metálicas, emisiones de procesos en la industria extractiva y de la transformación, etc. Los aerosoles también se pueden clasificar por su composición química. Se pueden clasificar en orgánicos e inorgánicos, de los cuales los primeros son clasificados según su origen: (1) aerosoles orgánicos primarios (POA, por sus siglas en inglés) y aerosoles orgánicos secundarios (SOA, por sus siglas en inglés). Los POA normalmente provienen de la combustión de combustibles fósiles o biomasa. Son partículas de hollín que están principalmente formadas por carbono negro (BC, por sus siglas en inglés) el cual forma pequeñas partículas en donde puede haber concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés). Los SOA se forman por procesos químicos o físicos en la atmósfera, a los que se les llama procesos secundarios. Los procesos químicos se dan por reacciones con otros elementos que se encuentran en la atmósfera, las cuales producen compuestos que por otros procesos como la coagulación generan partículas, o bien aumentan el tamaño de éstas mediante la condensación de compuestos semivolátiles en la superficie de partículas ya existentes. Los procesos físicos son todos aquellos donde hay generación o crecimiento de partículas, sin haber un cambio en las propiedades químicas de los elementos que las forman (Seinfeld y Pandis, 1998).

### **1.2.2 Impacto de las partículas urbanas**

Las partículas de aerosoles representan un problema importante en ciudades grandes, ya que en las emisiones de éstas se encuentra una gran cantidad de partículas debido al exceso de automóviles e industrias que contienen. Este material tiene una gran influencia en la atmósfera, ya que puede afectar el ciclo hidrológico formando lo que se denomina núcleos de condensación de nubes (CCN, por sus siglas en inglés). Los CCN son partículas higroscópicas en las que se condensa agua y sirven para generar

las gotitas de agua de las nubes (Pruppacher y Klett, 1980), pero al haber una concentración muy alta de este tipo de partículas, se puede afectar el ciclo hidrológico alargando el tiempo de vida de las nubes (Baumgardner et al., 2004). Por otro lado, está la disminución de la visibilidad en las grandes ciudades y zonas aledañas debido a la dispersión de luz ocasionada por las partículas atmosféricas. Además hay una disminución del flujo de luz solar por la dispersión y absorción de la misma; y aunque no esté bien cuantificada hasta el momento, pueden contribuir al cambio climático. Lo que sí se puede decir con mayor certeza es que estas partículas causan un enfriamiento de la superficie terrestre, debido a la reflexión de los rayos solares al espacio. Este proceso lo propone Lelieveld et al., (2002) al ver que hay una disminución de la temperatura superficial del Mar Mediterráneo. Esta pérdida de captación de energía a causa de la dispersión de luz por aerosoles se demuestra en algunos estudios, donde se encontró que en el Mediterráneo se daba una reducción diurna de  $17.9 \text{ W m}^{-2}$  de la radiación solar (Markowicz et al., 2002), lo que se podría considerar una ventaja frente al cambio climático. Otro de los efectos causados por estos aerosoles, principalmente los de las categorías nucleación y acumulativa, es en la salud pública, ya que éstas logran entrar hasta la parte más profunda de los pulmones mediante el aire que respiramos, lo cual puede resultar en una acentuación de enfermedades cardiovasculares (Delfino et al., 2005).

Al conocer los procesos físicos y químicos de los aerosoles en relación con algunos de los problemas que causa la contaminación por partículas en la atmósfera, surge la necesidad de analizar las características más importantes de éstos. Algunas de las características que se necesitan conocer para poder entender el comportamiento de un tipo de aerosoles son: composición química en relación al tamaño; concentración en función del tamaño, número y masa, así como los coeficientes de absorción y dispersión de la luz (Baumgardner et al., 2000).

De las propiedades mencionadas anteriormente, la composición química es una de las propiedades donde se necesita un mayor desarrollo en instrumentos para su medición. Los métodos comúnmente utilizados para conocer la composición química, se basan en el hecho de filtrar cierto volumen de aire para después hacer un análisis del filtro. El problema aquí, es que no es posible saber cuáles son las reacciones que puede haber

en el filtro mientras se colecta la muestra, ya que se necesitan al menos cuatro horas de muestreo, dependiendo de la técnica de análisis. Por lo tanto, se requieren instrumentos que proporcionen mediciones en tiempo real de la composición química de las partículas de manera más sensible y rápida, con mayor resolución (Allan et al., 2003). Si se conoce la composición química de la parte fina de las partículas (menor a  $1\mu\text{m}$ ), es posible asociar las emisiones a una probable fuente, o bien conociendo la distribución de tamaño en este intervalo, puede darse un seguimiento al crecimiento o generación de partículas por procesos secundarios como son: reacciones químicas (principalmente fotoquímicas durante el día), coagulación y/o condensación. De ahí la importancia de tener un equipo que además de dar información acerca de los principales compuestos de las partículas, dé información acerca del tamaño de las mismas en tiempo real.

Debido a las características de las partículas de aerosoles, es imperante la necesidad de tener instrumentos que arrojen información de las mediciones en tiempo real. Los instrumentos que miden las características físicas de las partículas como densidades de partícula, concentraciones en masa y las distribuciones de tamaño de partícula, actualmente son bastante confiables y disponibles (McMurry, 2000). Sin embargo, los equipos que miden la composición química de las partículas en función del tamaño apenas se empezaron a crear a finales del siglo pasado y muchas técnicas todavía están en perfeccionamiento. Algunos grupos de investigación están desarrollando equipos que utilizan la técnica de espectrometría de masas para poder conocer la composición química de los aerosoles (Canagaratna et al., 2006). Estos equipos en proceso tienen una resolución mayor en cuanto al comportamiento de los aerosoles durante un periodo de tiempo, lo cual permitirá conocer más a fondo la influencia de los diferentes procesos atmosféricos sobre los aerosoles.

### **1.2.3 Impacto de las partículas de las Ciudades de México y Puebla, Zona Suroeste**

También conocida como Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), la CM es una de las ciudades más grandes del mundo, conformada por el Distrito Federal (con 16 delegaciones) y 18 Municipios del Estado de México. Con alrededor de 19.2

millones de habitantes, constituye el 18.6% de la población total de México y tuvo una tasa de crecimiento 2000-2005 del 0.8% (INEGI, 2005). Tiene una flota vehicular de 3.5 millones de unidades (SMADF, 2005) que contribuye al congestionamiento vial y contaminación atmosférica. La ZMVM en 2002 consumió 618 PJ de energía en combustibles fósiles, de los cuales el 53% fue utilizado por vehículos de motor a combustión y el 35% por la industria en general (SMADF, 2005). En la ZMVM está concentrada una gran parte de las industrias del país, siendo ésta más del 30% de toda la industria de México.

La CM tiene una altitud de 2240 m sobre el nivel medio del mar (snm); esta condición hace que la concentración de Oxígeno en el aire disminuya en un 23% respecto a la concentración encontrada al nivel del mar, por consecuencia, esta disminución en el Oxígeno produce una baja en la eficiencia de los procesos de combustión (Molina y Molina, 2002). Todo esto se traduce en una gran cantidad de emisiones de gases y partículas, las cuales representan un problema importante en la CM, debido a que ésta se encuentra bordeada por montañas hacia el Este, Oeste y Sur, que en promedio tienen una altitud de 3200 m snm (SMADF, 2002) y no permiten una adecuada ventilación de las emisiones de la CM. Aunado a esto, debido a que se encuentra en una latitud tropical (19°N) recibe una radiación solar superior que otras ciudades en diferentes latitudes y ésta radiación no varía demasiado a lo largo del año (Raga et al., 1999), lo que permite una intensa fotoquímica y una alta producción de compuestos y partículas secundarias.

El problema de la contaminación atmosférica en la CM ha sido estudiado durante más de 40 años (Raga et al., 2001). Sin embargo, las autoridades gubernamentales no pusieron la atención adecuada a los problemas de contaminación atmosférica por emisiones, hasta que en 1986 se puso en funcionamiento la "Red Automática de Monitoreo Atmosférico" (RAMA) (SMADF, 2005) con el objeto de monitorear la calidad del aire en la CM.

Recientemente se ha visto que las partículas en el aire tienen un gran potencial tóxico que afecta a la salud pública, principalmente con citotoxicidad y efectos pro-inflamatorios, según estudios realizados in Vitro con partículas menores a 10  $\mu\text{m}$  (PM10) y partículas menores a 2.5  $\mu\text{m}$  (PM2.5) por Osornio-Vargas et al., (2003). Estos

hallazgos han llevado a la necesidad de monitorear las concentraciones en masa de estas partículas e instalar equipos en algunas estaciones de la RAMA para supervisar este tipo de material y emplear estrategias para disminuir sus emisiones. En el 2002, las emisiones diarias de PM10 y PM2.5 fueron de 64 ton/día y 19 ton/día respectivamente, de las cuales los vehículos generaron el 18.88% de las PM10 y el 51.91 % de las PM2.5 (SMADF, 2005). Aunado a esto, existen fuentes importantes de partículas que no son tomadas en cuenta por los datos anteriores, principalmente las del volcán Popocatépetl que está a 60 km del centro de la CM (Raga et al., 1999b). Estas emisiones pueden ser del orden de 10-40 kton/día desde finales de 1993 (Delgado et al., 1998, Goff et al., 1998). Las emisiones del volcán más un periodo de alta Humedad Relativa (HR), pueden conducir a un periodo de altos niveles de concentraciones de partículas (Raga et al., 1999b). Como ya se mencionó anteriormente, las partículas atmosféricas constituyen un contaminante importante en el aire por los efectos en el clima, visibilidad y la salud humana.

Desafortunadamente para la Ciudad de Puebla y la Zona Suroeste, no hay mucha información publicada acerca de la contaminación del aire y los factores principales que contribuyen a ésta.

Según el INEGI (2005), la flota vehicular del estado de Puebla pasó de aproximadamente 197 mil vehículos registrados en 1980 a cerca de los 750 mil en 2005, lo que representa un aumento de casi el 300% en 25 años. Un porcentaje importante de la flota vehicular del Estado de Puebla se concentra en la Ciudad de Puebla ya que cerca del 27% de la población total del Estado de Puebla se concentra en ésta (INEGI, 2005). También, debido a que es económicamente la cuarta ciudad más importante del país, alberga una gran cantidad de industrias. Las mediciones de los contaminantes atmosféricos en la Ciudad de Puebla comienzan con una iniciativa en 1999 y se convierte en la Red de Monitoreo Atmosférico de Puebla (REMA), la cual cuenta con cuatro estaciones ubicadas en diferentes lugares de la Ciudad y principalmente miden Monóxido de Carbono, Dióxido de Nitrógeno y Ozono.

Para propósito de este texto, la Zona Suroeste se definirá como la zona donde se encuentran las poblaciones de Cuautla, Cuernavaca y Yautepec, las cuales se encuentran al Suroeste del sitio de mediciones. La flota vehicular en el Estado de

Morelos pasó de tener alrededor de 110 mil vehículos registrados en 1980 a casi 290 mil vehículos registrados en el 2005 (INEGI, 2006) lo que significa un incremento mayor al 150%, de los cuales aproximadamente un 92% se encuentran en la zona conurbada de Cuernavaca y Cuautla (Oswald y Rivera, 1997), que son las zonas económicamente más activas del Estado de Morelos y cerca del 60% de las industrias en el Estado de Morelos se concentran en la zona de Cuernavaca y Cuautla (Oswald y Rivera, 1997). Las mediciones de contaminantes atmosféricos en el valle de Cuernavaca no habían sido tomados en cuenta hasta que en 1996, con apoyo del Gobierno del Distrito Federal se realizó un primer monitoreo para medir algunos gases contaminantes y partículas suspendidas, así como las variables meteorológicas principales (Oswald y Rivera, 1997). Para 1997 se inicia el proyecto de la Red Automática de Monitoreo Atmosférico de Cuernavaca (RAMAC) con dos estaciones de monitoreo, operadas por la Comisión Estatal de Agua y Medio Ambiente del Estado de Morelos (CEMA Morelos) desde el año 2000. La RAMAC mide principalmente gases contaminantes como: Ozono, Monóxido de Carbono, Dióxido de Azufre, Ácido Sulfhídrico, Óxidos y Monóxido de Nitrógeno.

En los sitios de internet de las dos redes (RAMAC y REMA), se muestran algunos gráficos con los comportamientos en el tiempo de los contaminantes que miden, sin embargo es poca la información que ofrecen estos sitios.

A pesar de la falta de información para la Ciudad de Puebla y la Zona Suroeste, se puede ver que estas tres zonas tienen características similares como una alta densidad poblacional, una gran flota vehicular en aumento y la ubicación de grandes parques industriales dentro o cerca de sus límites.

#### *1.2.3.1 Mediciones anteriores de la composición química en México*

La composición química, es una de las propiedades de las partículas donde se necesita mas desarrollo instrumental para su medición, en la CM sólo 11 publicaciones de 1984-2000, presentan composición elemental de Partículas Suspendidas Totales (PST), fracción gruesa y fina. De estos artículos, sólo cuatro presentan distribuciones de tamaño y dos presentan resultados de la composición en función del tamaño de partícula (Raga et al., 2001). Las técnicas usadas en el muestreo para estos estudios

fueron muestreadores de alto volumen (HV, por sus siglas en inglés) para las PST y unidades de filtro apiladas en dos categorías de tamaño 2.5 – 15  $\mu\text{m}$  (fracción gruesa) y PM2.5 (fracción fina), algunos otros estudios usan HV para PM2.5 y PM10 e impactadores de cascada para las distribuciones de tamaño. Para la determinación de la composición química, en la mayoría de los estudios se utilizaron las partículas recolectadas en filtros y se analizaron por diferentes técnicas. Las más comunes fueron: Proton Induced X-ray Emission (PIXE), Proton Elastic Scattering Analysis (PESA) y Laser Integrating Plate Method (LIPM). Las principales conclusiones que se pueden obtener de estos estudios según Raga et al., (2001) son: 1) para PST, se ve un ciclo diurno con dos máximos, uno temprano por la mañana y otro por la tarde, mostrando las concentraciones más altas durante la temporada seca. 2) El Sulfato se encuentra en su mayoría en las PM2.5. Las concentraciones de algunos metales (Cu, Zn, Pb) no varían notablemente cuando se comparan las concentraciones diurnas y nocturnas de éstos, lo cual sugiere una actividad industrial sin interrupciones. También se encontró que de las PM2.5, en la parte inorgánica se encuentran principalmente especies como Sulfatos, productos de vehículos a base de motores a combustión y emisiones industriales. 3) En las PM10 se encontró principalmente que están compuestas de materiales que provienen del suelo y algunas contribuciones de procesos industriales como aquellos que implican el desgaste de piezas metálicas.

La mayoría de los estudios mencionados por Raga et al., (2001) se enfocan a la composición de la parte inorgánica de las partículas, a excepción de Barbiaux et al., (1991), Vega et al., (1997), Edgerton et al., (1999), Raga et al., (1999) y Baumgardner et al., 2000, en los cuales miden carbono orgánico (OC). De los anteriores sólo Raga et al., (1999) y Baumgardner et al., (2000), presentan distribuciones de tamaño.

Después del periodo (1960-2000) en el que hacen la revisión bibliográfica Raga et al., (2001) se han publicado algunos otros trabajos que estudian la composición química de las partículas de aerosoles, los cuales se presentan en el Cuadro 1.1, en el que se resumen las principales características de estos estudios.

Los principales hallazgos en estos trabajos son comentados en los siguientes puntos indicados por el número dado en el Cuadro 1.1:

(1) En este trabajo Moya et al., (2001) reportan concentraciones suficientes de Amonio para neutralizar totalmente al Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) presente y una parte del Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Observaron una variación de la fase en que se encuentra el Nitrato en función de la temperatura, es decir, cuando la temperatura es mayor a 20 °C la mayoría del Nitrato se encuentra en fase gas y cuando la temperatura es menor la mayoría se encuentra en fase partícula.

De la suma total de la concentración de Nitrato (fase gas y fase partícula), la mayoría se encontró en la fase partícula y lo contrario se encontró para el Amonio. Para las demás especies medidas durante este estudio, se encontró que las concentraciones más altas estaban en la fase partícula. Estos datos los utilizaron Moya et al., (2001) para realizar una modelación con el Multicomponent Aerosol Dynamic Model (MADM).

(2) Chow et al., (2002) consideraron especies abundantes a aquellas que presentaban una concentración  $>1\mu\text{g m}^{-3}$  en promedio. Estas especies son: Carbono Orgánico (OC, por sus siglas en inglés), Carbono Elemental (EC, por sus siglas en inglés), Nitrato y Sulfato. Encontraron algunos metales mayores a dicha concentración, Al, Si, Ca y Fe. Los aerosoles formados de Carbono son aproximadamente un 45% de las PM2.5 y de este Carbono, según las razones OC/TC, aproximadamente el 60% es OC en PM2.5 y casi 70% en PM10. Correlacionaron el coeficiente de absorción y la concentración de EC medidos, encontrando que el EC es el componente que más absorbe luz en las PM2.5 y PM10. Los porcentajes obtenidos para el Nitrato y Sulfato, son los mismos reportados por Moya et al., (2001) ya que son de la misma campaña de mediciones. Los materiales provenientes del suelo son alrededor de un 14% de las PM2.5. Por último, encontraron que los aerosoles formados por procesos secundarios son aproximadamente un 30% de las PM2.5.

**Cuadro 1.1 Publicaciones de estudios de la composición química de las partículas en la Ciudad de México después de 2000.**

Referencia	Fecha de muestreo	Compuestos analizados	Instrumentos y tiempo de muestreo	Técnicas de análisis químico	Número de sitios de muestreo	Ubicación de sitios	Comentarios
(1) Moya et al. 2001	22/03 de 1997	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na, K		XRF, IC, Colorimetría automática, AAS, IMPROVE-TOR	1	C	fueron tomados de la base de datos de la campaña
(2) Chow et al. 2002	23/02-22/03 de 1997	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na, K, 38 elementos (Al al U), OC, EC	SFS, ciclones PM2.5 y PM10, 6h y 24h según sitio		6	NE, NO, C, E, SE, SO	Sequential Filter Samplers (SFS), X-Ray Fluorescence (XRF), Ion Chromatography, Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS), IMPROVE thermal/optical reflectance para OC y EC
(3) Mugica et al. 2002	1996-1998	Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V	Hi-Vol 24h	LEO-SM	5	SE, NE, C, NO, SO	LEO Scanning Microscopy
(4) Moya et al. 2003	Aprox. 5 días cada mes durante Dic 2000-Oct 2001	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K	MOUDI de 8 etapas PM10, 24 h	HPLC, IC, SC	1	SO	High-Performance Liquid Chromatography (HPLC), Ion Chromatography, Suppressed Chromatography
(5) Moya et al. 2004	Ene 28 - Feb 7, 2003	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>+</sup>	MOUDI de 8 etapas PM10, 4 periodos de 3 h	IC, SC	1	C	Ion Chromatography (IC), Suppressed Chromatography (SC)
(6) Miranda et al. 2004	Jun 1 - Sep 26, 2001	S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Pb	SFU, 24h cada 2 días	PIXE	3	N, C, S	Particle Induced X-ray Emission (PIXE)
(7) Marr et al. 2004	21 - 26 OCT 2002; Jun-Jul 2002; 11-23 FEB 2002	PAH en partículas	Tiempo real	PAS-PAH	3; 3; 5	N; N-SO, CN-SE, N-NE; E, O, SE, SO, NE	Photoelectric Aerosol Sensor para PAH, Este estudio reporta mediciones en 3 periodos distintos durante el 2002 y lugares de muestreo distintos para cada periodo
(8) Gutierrez-Castillo et al. 2005	Jul - Dic 2000	Zn, Fe, Pb, Mn, V, Ni, Cr, Cu, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na, K, Proteínas	Hi-Vol PM10 24h	GFAAS, HPLC-IC, UV/VIS	4	C, NO, NE, SO	Se midieron especies inorgánicas y proteínas solubles en agua. Para las proteínas se uso una técnica con reactante y se midió en un espectrómetro UV/VIS. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer
(9) Salcedo et al. 2006	MCMA-2003 31/03 - 04/05	Compuestos no refractarios de las PM1.0		AMS	1	SE	La primera vez que se hacen mediciones con un equipo como el AMS, que arroja resultados de la composición química y distribuciones de tamaño de partícula en tiempo real
(10) Marr et al. 2006	MCMA-2003 27/04 - 30/04	PAH en partículas	Hi-Vol 4h, 5h, 10h c/24h	AMS, PAS, GC/MS	1	SE	Comparacion de tecnicas para medir PAH

- (3) En este trabajo, Mugica et al., (2003) sólo hacen análisis de metales, miden concentraciones de PST y PM10, encontrando una disminución en las concentraciones de PST y PM10, del primer año de muestreo al último (1996-1998). También encontraron que las mediciones hechas en el Norte de la CM, reportaban una concentración mayor de PST y PM10 que en el Sur, lo que demuestra que la mayor actividad industrial está al norte de la CM.
- (4) Moya et al., (2003) encontraron dos modos predominantes de partícula, uno en temporada seca ( $0.32 \pm 0.1 \mu\text{m}$ ) y otro más grande en temporada de lluvias ( $0.56 \pm 0.2 \mu\text{m}$ ). Donde Moya et al., (2003) mencionan que esto puede ser debido a reacciones acuosas. Las concentraciones de Sulfato y Nitrato obtenidas mostraron que éstas eran las especies dominantes en las distribuciones de tamaño en el modo fino (PM2.5). Aunque encontraron algunos picos pequeños de Sulfato y Amonio en el modo grueso (PM10-PM2.5).
- (5) Moya et al., (2004) observaron en las distribuciones de tamaño, que las concentraciones más altas de Sulfato se encuentran en el modo acumulativo, normalmente por la mañana. El Nitrato, también por las mañanas se encuentra en modo acumulativo, pero por las tardes se encuentra otro pico en el modo grueso. Por las mañanas se detectaron las concentraciones más altas de Nitrato, Cloro, Sodio y Calcio en los tamaños más pequeños del modo acumulativo. Según el balance de iones hecho por Moya et al., (2004), los aerosoles en el modo acumulativo son ricos en Bisulfato de Amonio y el Sodio está presente en combinación con otros aniones aparte del Cloro, como puede ser el Sulfato, también en el modo acumulativo. En el modo grueso encontraron gran cantidad de Sodio y un aporte inesperado de los suelos, esto último lo relacionaron con aportaciones del lago seco de Texcoco.

- (6) Al igual que Múgica et al., (2002), Miranda et al., (2004) encontraron que los sitios donde se detecta una mayor carga de masa de partículas son los que están ubicados al Norte de la CM. Las concentraciones más altas de Cloro se encontraron en el Centro de la CM. Para elementos que se asocian con la combustión como S, V y Ni las concentraciones más altas se ven al Norte de la CM. En el sitio al Sur de la CM, se encontraron importantes aumentos en la concentración de PM10 cuando el viento iba de Norte a Sur. Según Miranda et al., (2004), se puede asegurar que el sitio del Sur está en una zona mas limpia que los demás sitios donde se hizo muestreo.
- (7) Marr et al., (2004) reportan mediciones de partículas que contienen Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (PAH, por sus siglas en inglés) o bien partículas de otros compuestos que tengan una capa superficial de PAH. De ahí, que al obtener el cociente de la cantidad de partículas de PAH con el área superficial activa de las partículas de aerosoles, se puede estimar la capacidad de interacción de estas partículas cubiertas con PAH. Encontraron que a lo largo de las carreteras, este coeficiente aumentaba, al igual que en otras zonas donde había emisiones frescas en comparación con mediciones hechas en zonas influenciadas por partículas envejecidas u otro tipo de fuentes. Finalmente, concluyen que las concentraciones medidas en las carreteras de la CM, son de las concentraciones más altas de PAH registradas en la literatura mundial. Los autores también asocian estas partículas con PAH a una probable combinación de vehículos antiguos a diesel y una flota sucia de vehículos de carga ligera.
- (8) Gutiérrez-castillo et al., (2005) sólo reportan las concentraciones de compuestos solubles en agua de PM10. Donde describen que el Amonio, Nitrato y Sulfato, ocupan aproximadamente el 15 % de las PM10 y el 72 % de todas las especies medidas en el análisis. Los autores creen que la neutralización del Sulfato por Amonio puede ser un factor importante en la composición de las partículas. Notaron un incremento en las concentraciones

de Amonio, Sulfato, V y Ni durante un periodo de poca lluvia. También observaron que el material proteínico encontrado puede llegar a ser relevante en las PM10 y constituye parte de las partículas inhalables, lo cual podría contribuir a los efectos adversos atribuidos a las partículas de aerosoles.

(9) Salcedo et al., (2006) reportan mediciones hechas con un Aerosol Mass Spectrometer (AMS), el cual sólo mide la parte no refractaria (compuestos volátiles y semivolátiles) de las PM1.0, con el fin de comparar diferentes técnicas. Salcedo et al., (2006) utilizaron una aproximación a PM2.5, utilizando las mediciones de BC y obtuvieron los componentes del suelo mediante la técnica PIXE. Con esto pudieron hacer la comparación de PM2.5 con otras técnicas como: Contador Óptico de Partículas (OPC, por sus siglas en inglés), Tapered Element Oscillating Microbalance (TEOM) y PM2.5 DustTrak Aerosol Monitor. Estas comparaciones mostraron que la aproximación de PM2.5 utilizada se mantiene consistente durante el periodo de mediciones. Este artículo se discute con más detalle en la siguiente sección 1.2.3.2.

(10) Marr et al., (2006) utilizan los datos de la misma campaña que los empleados por Salcedo et al., (2006), quienes también hacen una comparación entre técnicas de medición; pero en este caso es de PAH. Utilizan una técnica que implica muestreo en filtros y análisis por cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS), las otras dos técnicas: Sensor de Fotoionización de aerosoles (PAS, por sus siglas en inglés) y AMS registran datos en tiempo real. Las mediciones muestran un patrón diurno de concentraciones de PAH, alcanzando el máximo aproximadamente a las ocho de la mañana. En domingo, las concentraciones de PAH llegan a bajar hasta un 50%. De las concentraciones reportadas por los dos equipos que miden en tiempo real, las del AMS normalmente son un poco más elevadas que las del PAS. Marr et al., (2006) sugieren que los vehículos a motor de combustión interna son la mayor fuente de PAH en la CM. Utilizando indicadores para emisiones de combustión de diesel y gasolina, pudieron

observar que los PAH emitidos por vehículos a gasolina alcanzan un máximo por la mañana y otro por la tarde. A diferencia de las emisiones derivadas de la combustión de diesel que empiezan lento por la mañana y alcanzan su máximo al final de la mañana y comienzo de la tarde. Por último, al evaluar las comparaciones hechas, llegan a la conclusión de que las técnicas muestran un comportamiento similar en las mediciones. Las desigualdades encontradas pueden ser debidas a diferencias metodológicas.

#### 1.2.3.2 *Mediciones anteriores en México de la composición química con la técnica de AMS (Aerosol Mass Spectrometer).*

Durante el transcurso de la campaña “Mexico City Metropolitan Area” (MCMA2003) del 31 marzo- 4 Mayo en la primavera de 2003, Salcedo et al., (2006) realizaron mediciones con un AMS. Por parte de esta campaña se instalaron una gran variedad de equipos para mediciones atmosféricas en el techo del “Centro Nacional de Investigación y Capacitación Ambiental” (CENICA). El CENICA se encuentra ubicado al Sureste de la CM. Debido a que el AMS sólo mide la parte no refractaria (compuestos volátiles y semivolátiles) de las PM1.0, utilizaron otros equipos con el propósito de contabilizar la parte refractaria (compuestos no volátiles) de las partículas. También hicieron mediciones con un aetalómetro para estimar las concentraciones de BC, por medio de la técnica PIXE estimaron la aportación de aerosoles por desgaste del suelo. Con estas mediciones lograron una aproximación a PM2.5, con el objetivo de comparar estas mediciones con las de otros equipos que miden PM2.5.

El AMS utilizado en el MCMA-2003 es el descrito por Jayne et al., (2000), al que se le agregó un aditamento (Beam Width Probe, BWP) desarrollado por Huffman et al., (2005) para medir el ancho del rayo de partículas que va al evaporador del equipo.

En este estudio de campo, Salcedo et al., (2006) estimó la composición química de las PM2.5, obteniendo los resultados que se muestran en el cuadro 1.2.

**Cuadro 1.2** *Concentraciones estimadas para PM2.5 por Salcedo et al., (2006).*

<b>Compuesto</b>	<b>Porcentaje (%)</b>	<b>Desv. Est. (%)</b>
OC	54.6	10
Sulfato	10	7
Nitrato	10.3	6
Amonio	6.4	4
Cloro	0.8	1
BC	11	4
Suelo	6.9	4

De estos datos, se concluye que la mayoría de las PM2.5 están formadas por compuestos orgánicos, sugiriendo que estos compuestos en su mayoría son emisiones primarias y especies oxidadas de aerosoles primarios. En la parte inorgánica, Salcedo et al., (2006) observaron en las series de tiempo, que el Cloro, Sulfato y Nitrato están neutralizados en la mayor parte del tiempo por el Amonio y el nivel de neutralización de estos compuestos es afectado por las condiciones meteorológicas (temperatura y humedad relativa) y concentraciones de algunos gases (NH<sub>3</sub>).

Otras publicaciones acerca de mediciones hechas en la CM con la técnica de AMS reportan que las mediciones se utilizaron para hacer una comparación entre técnicas para la medición de PAH (Marr et al., 2006, Dzepina et al., 2007). En este proyecto se espera conocer el comportamiento de las partículas atmosféricas que se transportan a la zona, con respecto a las condiciones meteorológicas (viento, humedad relativa) y las concentraciones de gases precursores de la formación de partículas secundarias (ej., SO<sub>2</sub>), así como su naturaleza física y química, esta última en cuanto al diámetro de las partículas se refiere. Así como sentar unas bases sólidas para estudios futuros tanto para la comparación con mediciones más recientes o bien como datos de inicialización para la modelación de los flujos de contaminantes en la zona.

### **1.3 Hipótesis**

Se espera que la naturaleza de las partículas este en función de la fuente de donde provienen, por lo que la hipótesis nula que se plantea probar en este proyecto es, H<sub>0</sub>: La masa química en función del tamaño de partículas

atmosféricas que pasan a través del Paso de Cortés no es diferente cuando el aire viene del Este, Suroeste o Noroeste.

El propósito de una hipótesis nula es ser rechazada, ya que es más sencillo proponer lo que probablemente no pasará que lo que podría pasar. Con esto será posible conocer si la fuente de las partículas, Ej. Puebla al Este, Zona Suroeste y CM al Noroeste determina las propiedades de las partículas.

#### **1.4 Objetivos: General y particulares**

##### *Objetivo General:*

Medir la composición química de las partículas atmosféricas en relación del diámetro durante un mes para evaluar la relación entre las propiedades químicas y físicas y las condiciones ambientales que afectan los cambios de dichas propiedades.

##### *Objetivos Particulares:*

- Analizar los datos obtenidos con respecto a las correlaciones entre las propiedades químicas y físicas de las partículas, al igual que las condiciones ambientales tales como la meteorología y las concentraciones de gases antropogénicos.
- Medir la concentración del Carbono Orgánico y compuestos inorgánicos, en relación a los diámetros entre 0.06 y 1.0  $\mu\text{m}$  en el Paso de Cortés durante el mes de marzo del año 2006.
- Probar la hipótesis nula propuesta
- Comparar los resultados con los datos anteriores de la Ciudad de México obtenidos con la misma técnica.

#### **1.5 Resumen de los capítulos siguientes**

En el Capítulo Dos se explicará el fundamento y funcionamiento del equipo utilizado en las mediciones realizadas en este proyecto, un análisis de errores aleatorios y sistemáticos que se pueden cuantificar y las correcciones que se aplican, también incluye una descripción del proyecto completo, del sitio de mediciones y un breve listado de los demás equipos que se utilizaron para

mediciones en el sitio. En el Capítulo Tres, se muestra el comportamiento del tiempo durante el periodo de muestreo respecto a la CM y los datos obtenidos con el AMS se presentan en forma gráfica a detalle. En el Capítulo Cuatro se encuentra la discusión acerca del comportamiento de las concentraciones respecto a las condiciones meteorológicas, otras propiedades de partículas y concentraciones de gases medidos en el mismo sitio. Por último, en el Capítulo Cinco se presenta un resumen del trabajo realizado y las conclusiones a las que se llegó después del análisis de estos datos.

## **II. Metodología para las mediciones y técnicas de análisis de datos**

Nuestra capacidad de entendimiento del funcionamiento y naturaleza de las fuentes, procesos químicos y efectos de los aerosoles en la atmósfera, depende de nuestra capacidad de poder medir sus propiedades físicas y composición química, la cual es muy limitada debido a la complejidad de las técnicas necesarias para la medición. La medición de las propiedades físicas como: concentración de masa en función del tamaño, número de partículas, masa de partículas, dispersión y absorción de luz, son propiedades que se pueden medir con una alta resolución en tiempo real (McMurry, 1998). Por otro lado, para la medición de la composición química, los métodos que se han empleado comúnmente son los métodos por filtros. Generalmente, estos métodos consisten en bombear aire a través de filtros durante el tiempo necesario para obtener una cantidad de muestra significativa y después analizarlos por técnicas de laboratorio estandarizadas. Uno de los problemas principales es el tiempo necesario para coleccionar la muestra, ya que, dependiendo del colector utilizado, se necesitan por lo menos cuatro horas. Además, el análisis de los filtros no es inmediato. El lapso de tiempo que se utiliza en este tipo de muestreo no garantiza, entre otras cosas, que algunos materiales de los aerosoles muy volátiles estén todavía en el filtro a la hora de hacer el análisis químico o que los compuestos en el filtro no reaccionen entre sí (Allan et al., 2003).

Por las razones ya mencionadas, durante los últimos años los esfuerzos de la comunidad científica se han concentrado en desarrollar equipos que hagan mediciones de la composición química, más rápidas y con mayor resolución. Se han logrado desarrollar equipos que hacen mediciones en periodos cortos de tiempo. Éstos, operan en un intervalo de 10-60 min, lo que da una buena visión de la composición química total de las partículas al analizar compuestos principales en toda la población de aerosoles (Canagaratna et al., 2007). Un ejemplo de instrumentos que se apegan a esta clasificación es el "Particle-into-liquid sampler" (PILS) que tiene una resolución de tiempo de 7 min y está descrito por Weber et al., (2001).

También las técnicas de análisis como la espectrometría de masas, pueden ser muy útiles para analizar la composición química de las partículas. Algunos grupos alrededor del mundo han hecho pruebas con esta técnica creando diversos prototipos, los cuales principalmente se dividen en dos vertientes: en una de ellas, se realiza la vaporización e ionización de cada partícula al mismo tiempo, por lo que esta técnica hace mediciones de partículas individuales. Uno de los instrumentos en que se utiliza el caso de vaporización e ionización al mismo tiempo es el "Particle Analysis by Laser Mass Spectrometry" (PALMS). Una explicación detallada del PALMS está dada por Murphy et al., (2006). En este texto sólo se dará una breve explicación acerca del PALMS con el propósito de dar una visión más amplia a cerca de la instrumentación para la medición de la composición química de las partículas atmosféricas en tiempo real; si el lector desea una explicación más detallada, debe dirigirse a la referencia citada arriba. El PALMS es un equipo normalmente utilizado en aviones de investigación para medir la composición química de los aerosoles de manera individual, generando un espectro por partícula y hasta cinco espectros por segundo (Thomson et al., 2000). El aire es muestreado mediante un ducto, el cual está colocado en la nariz o en un ala del avión; este flujo de aire entra por un tubo capilar para después entrar al instrumento por medio de un acceso que concentra aerodinámicamente las partículas y las introduce al sistema de vacío. Después, estas partículas pasan a través de un rayo láser continuo con una longitud de onda de 532 nm y la dispersión debida a las partículas es medida por un tubo fotomultiplicador para obtener una medida aproximada del tamaño de las partículas. Esta luz dispersada también sirve para ordenar el disparo del "excimer laser" (láser de moléculas diméricas) que al impactar a las partículas vaporiza una parte de los materiales contenidos en éstas y al mismo tiempo los ioniza; los iones resultantes de esta acción son analizados (positivos y negativos por separado), con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (ToF-MS, por sus siglas en inglés). El límite inferior de tamaño de partícula que puede analizar el PALMS, está dado por la razón señal/ruido de la señal generada al dispersar el láser de 532 nm. El límite superior de tamaño de partícula está dado

en gran parte por la eficiencia de transmisión en la entrada al instrumento y normalmente está en los 2  $\mu\text{m}$ . Las partículas más pequeñas detectadas por él PALMS, pero con baja eficiencia, oscilan entre 120 y 200 nm, en cambio partículas más grandes de 250 o 300 nm son fácilmente detectadas. Los espectros generados por el PALMS se reportan en fracción de iones y la principal desventaja del PALMS es que la información que proporciona no es del todo cuantitativa (Murphy et al., 2006, Thomson et al., 2000).

En el caso en que la vaporización e ionización se separan en dos pasos (Allen y Gould, 1981, Sinha et al., 1982), la vaporización se realiza sobre una superficie caliente a una temperatura alta para que la partícula vaporice al instante de tocar esta superficie (a esto se le llama vaporización flash), lo que limita al instrumento para sólo detectar compuestos volátiles y semivolátiles (compuestos no refractarios) Jayne et al., (2000). Para la ionización existen diferentes técnicas utilizadas; la principal es por impacto de electrones, pero también se utilizan técnicas menos tradicionales que producen menor fragmentación como: Ionización Química (Hearn y Smith, 2004, Hoffmann et al., 1998, Voisin et al., 2003, Warscheid et al., 2003), Asociación de electrones de baja energía (LaFranchi y Petrucci, 2004, Zahardis et al., 2005) y la fotoionización simple de ultravioleta en el vacío (Ferge et al., 2005, Öktem et al., 2004, Woods III et al., 2002).

Un instrumento muy usado entre la comunidad científica del área de investigación, es el AMS desarrollado por Aerodyne Research Inc., el cual realiza la vaporización e ionización por separado, utilizando el impacto de electrones como técnica de ionización; este instrumento es descrito por Jayne et al., (2000) y Jiménez et al., (2003). Recientemente Canagaratna et al., (2006) hicieron una revisión acerca de las versiones existentes de esta técnica. En este texto sólo se mencionará el instrumento descrito por Jayne et al., (2000) del cual se presenta en la siguiente sección, una descripción de las partes y su funcionamiento. Para información más detallada, el lector debe referirse a las citas mencionadas anteriormente y durante la descripción del AMS.

## 2.1 Teoría de operación del AMS

El AMS proporciona información acerca de la composición química de los compuestos no refractarios contenidos en las partículas de tamaño entre 60 nm y 1000 nm, sin embargo sólo las partículas con diámetro entre 70 y 500 nm tienen una eficiencia de transmisión a través del instrumento del 100%; partículas más pequeñas o más grandes tienen una menor eficiencia de transmisión a través del instrumento (Jayne et al., 2000). Este instrumento es capaz de dar información cuantitativa acerca de la composición química de las PM<sub>1.0</sub> y el diámetro de las mismas en tiempo real (Jiménez et al. 2003).

El instrumento se compone de tres secciones principales, las cuales están separadas por unas pequeñas aperturas y son bombeadas diferencialmente a vacío. Las partes principales son: 1) Cámara de muestreo, 2) Cámara de medición de tamaño de partícula, y 3) Cámara de detección de la composición de partícula. En la Figura 2.1, podemos observar una representación esquemática de la disposición de las partes principales del equipo (Jayne et al. 2000).

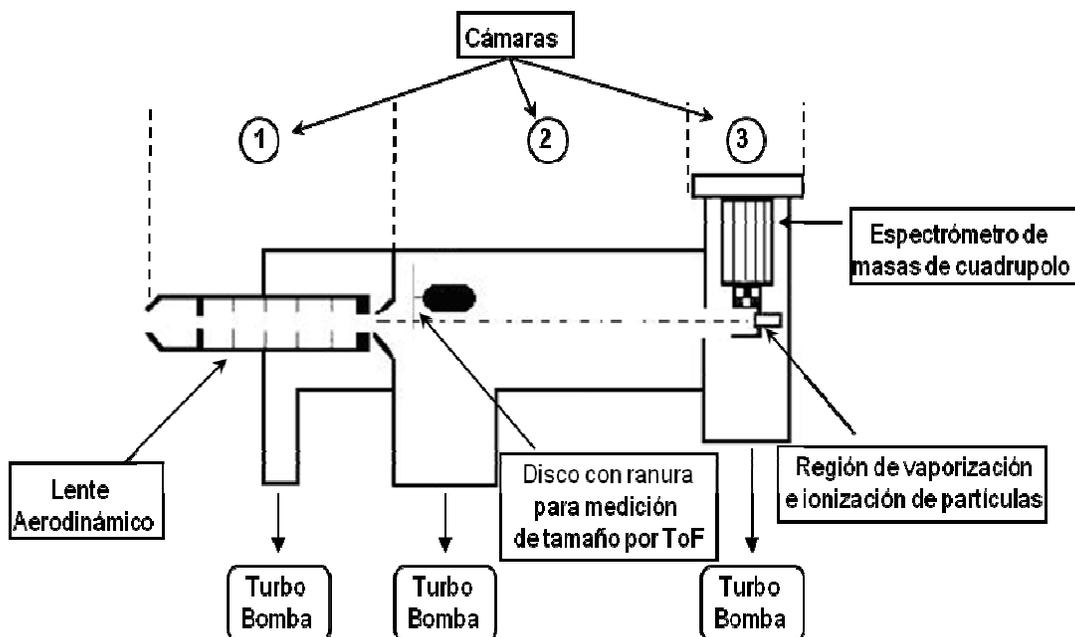
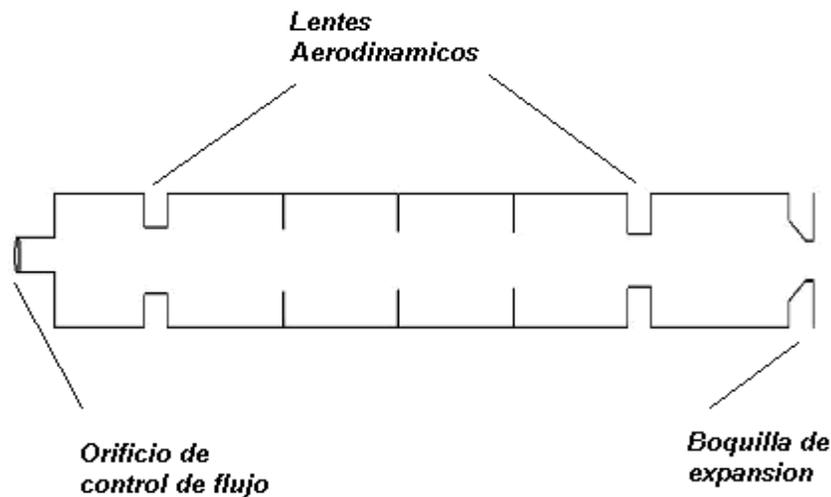


Figura 2.1 Esquema de las principales secciones del AMS.

### 2.1.1 La entrada

El acceso de la muestra al equipo se da por medio de una cámara de muestreo que acopla los lentes aerodinámicos al sistema de vacío del instrumento. A la entrada de la cámara se encuentra un orificio de 100  $\mu\text{m}$ , el cual sirve para ocasionar una caída de presión, ya que el lente aerodinámico trabaja de manera más eficiente a  $\sim 2$  torr; este orificio también sirve para mantener un flujo aproximadamente constante del gas muestreado (Jayne et al., 2000). Un esquema de esta cámara se muestra en la Figura 2.2.

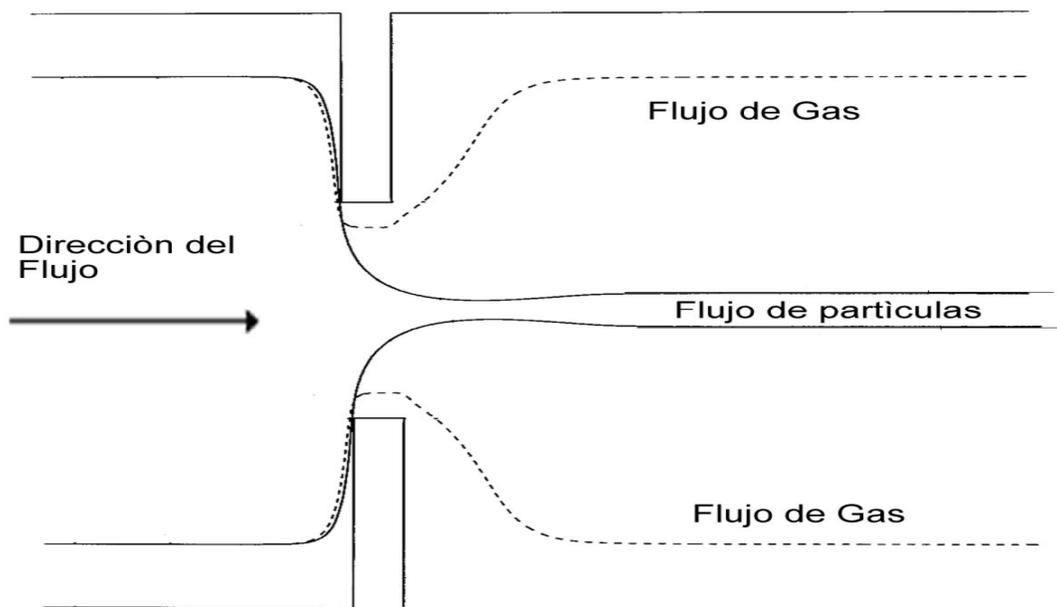


**Figura 2.2** Esquema de la cámara de muestreo, orificio de entrada, cinco lentes aerodinámicas y boquilla de expansión.

El diseño del lente aerodinámico utilizado en el AMS, es el del sistema Lente-Boquilla reportado por Liu et al., (1995a,b). La función de este sistema es concentrar las partículas en la parte central del flujo muestreado y remover la mayor cantidad de gas que sea posible para formar un rayo de partículas que será transportado a través del instrumento para ser analizado. Este rayo tiene un diámetro de  $\sim 1$  mm y las partículas de entre 70 y 500 nm de diámetro tienen casi un 100% de eficiencia de transmisión.

El sistema de Liu et al., (1995a,b) consta de cinco lentes y una boquilla al final. Los lentes son pequeños discos con un diámetro interno que se va reduciendo en la dirección del flujo de 5 a 4 mm. Los tres discos intermedios son muy delgados, tienen un grosor de 0.5 mm y los discos externos son cilindros de 10

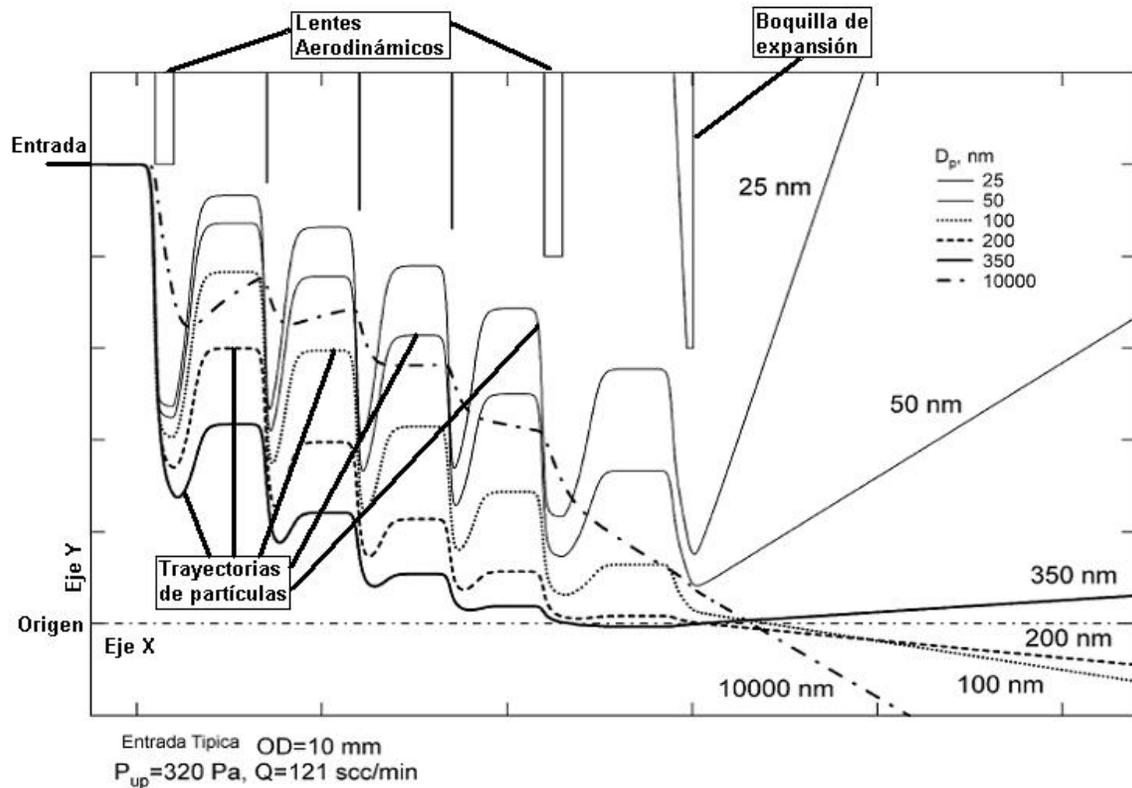
mm. Al final del sistema está montada la boquilla, la cual va disminuyendo suavemente en su diámetro interno de 4 a 3 mm (Zhang et al., 2004, Jayne et al., 2000). La manera de funcionar de este aditamento se puede entender mejor si se toma un solo lente y se analiza. En la Figura 2.3, se muestra una representación esquemática de cómo sería la trayectoria de una partícula cualquiera en el intervalo de tamaño donde la eficiencia de transmisión es cercana al 100 % y también se muestra la trayectoria del gas a través del lente.



**Figura 2.3** Esquema de los flujos en solo un lente aerodinámico.

En la entrada del lente, la trayectoria de las partículas y el gas es casi la misma. A medida que el gas avanza hacia el lente, este es acelerado al centro del lente; así, al pasar a través del lente individual, sufre una desaceleración y debido a esto deja el centro del flujo, mientras que la partícula continúa su trayectoria por el centro del flujo (Zhang et al., 2002, Zhang et al., 2004). Mediante este mecanismo el sistema de cinco lentes logra concentrar las partículas en el centro del flujo. Al ver el comportamiento de partículas más grandes o más pequeñas, la trayectoria de las partículas grandes difiere, porque al tener más masa, en comparación con el gas, ocasiona que gran parte de ellas se estrelle en las paredes del lente y no logren ser concentradas (~60% para partículas de 10000 nm, según Zhang et al., 2004); por el contrario, las más pequeñas tienen

una trayectoria casi igual al gas y al momento de desgasificar la muestra suelen seguir la trayectoria del gas (~10% de las partículas de 10 nm se logran concentrar en el rayo, según modelaciones hechas por Zhang et al., 2004). En la Figura 2.4 se muestra una representación esquemática de la trayectoria de los tres casos de partículas: i) Partículas Pequeñas, ii) Partículas con buena transmisión y iii) Partículas Grandes.



**Figura 2.4** Esquema de trayectorias de diferentes tamaños de partícula.

La función principal de este conjunto de lentes, es concentrar las partículas en el centro del flujo para formar un rayo de partículas que logre transportarse a través del instrumento. Después del último lente se encuentra la boquilla de expansión, donde el gas sufre una expansión supersónica debido a las condiciones de vacío, y las partículas adquieren una distribución de velocidades en función de su tamaño; las velocidades más altas las tendrán las partículas con diámetros pequeños y las partículas mas grandes se transportarán a velocidades bajas (Jayne et al., 2000, Zhang et al., 2004); es decir, a partir de la expansión del gas, la velocidad de las partículas será inversamente proporcional

a su tamaño. Esta distribución de velocidades es muy importante para la medición del tamaño de partícula que usa el AMS, la cual será explicada más adelante.

### **2.1.2 Ionización y medición de iones**

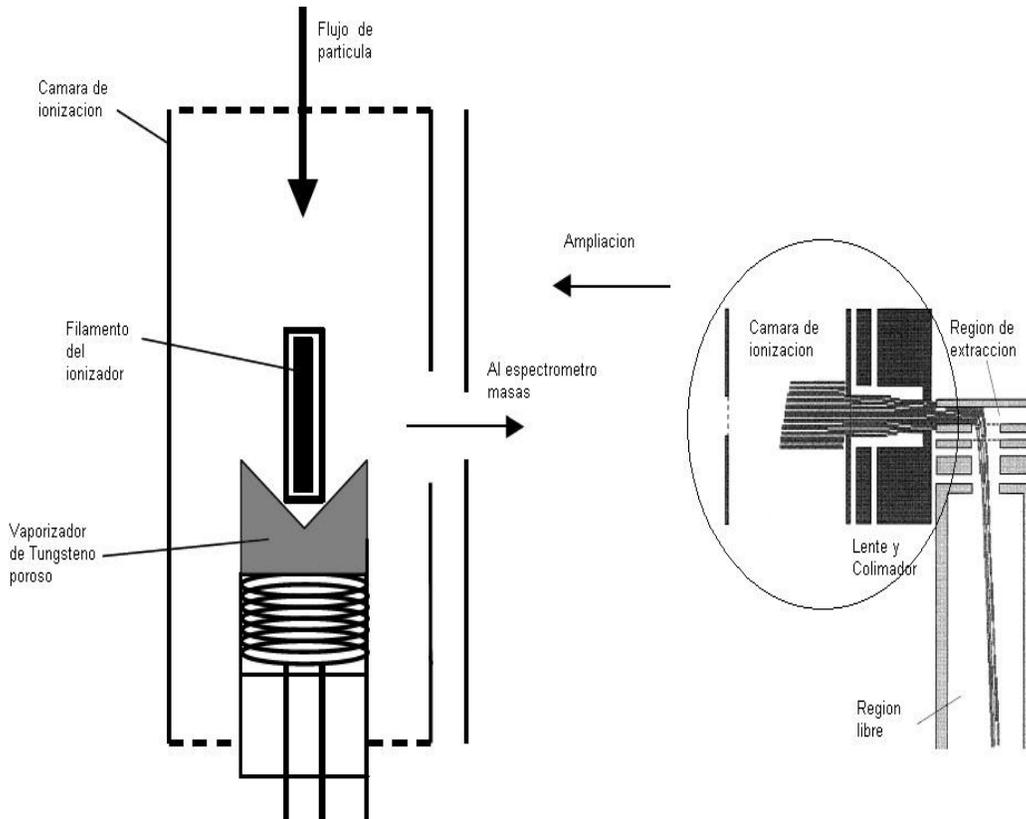
El objetivo de la espectrometría de masas es separar y contar iones de acuerdo a su cociente masa/carga ( $m/z$ ). La razón  $m/z$  se obtiene dividiendo la masa de un ion,  $m$ , entre el número de cargas,  $z$ , de éste. Donde  $m$  es la masa relativa del ion y una unidad está definida como 1/12 de la masa atómica del  $^{12}\text{C}$  que es igual a  $1.6606 \times 10^{-27}$  kg. La carga  $z$  es la carga relativa a  $e$ , la carga elemental  $1.602 \times 10^{-19}$  C. El cociente de éstas se toma como adimensional, aunque en algunos textos los autores utilizan unidades como: unidades de masa atómica (*amu*), Daltons (*Da*) o Thompsons (*Th*).

En la cámara número tres se lleva a cabo la detección de las partículas, en ella se encuentran el vaporizador, el ionizador, el espectrómetro de masas de cuadrupolo (QMS, por sus siglas en inglés) y finalmente el multiplicador de electrones.

Al salir de la cámara número dos (que se explicará en la siguiente sección), las partículas impactan el vaporizador que consiste en un cono invertido de tungsteno poroso que se calienta normalmente a temperaturas entre 400 y 950°C. Al tocar esta superficie, las partículas sufren una vaporización flash donde los compuestos no refractarios de las partículas forman una pequeña nube; debido al bombeo diferencial, esta pequeña pluma de compuestos es dirigida hacia la ionización (Jayne et al., 2000, Jiménez et al., 2003, Allan et al., 2003).

La pluma generada en el vaporizador es ionizada mediante un ionizador de impacto de electrones (EI, por sus siglas en inglés) de 70 eV. El ionizador está acoplado a un lente diseñado para transmitir y mejorar la concentración de los iones hacia la entrada del espectrómetro de masas (Jayne et al., 2000). El sistema EI/lente está integrado con el vaporizador; un esquema de este sistema se muestra en la Figura 2.5.

Los iones, al salir de la zona de ionización entran al espectrómetro de masas, que como ya se mencionó arriba, es un QMS y sólo detecta los iones positivos (Jayne et al., 2000).



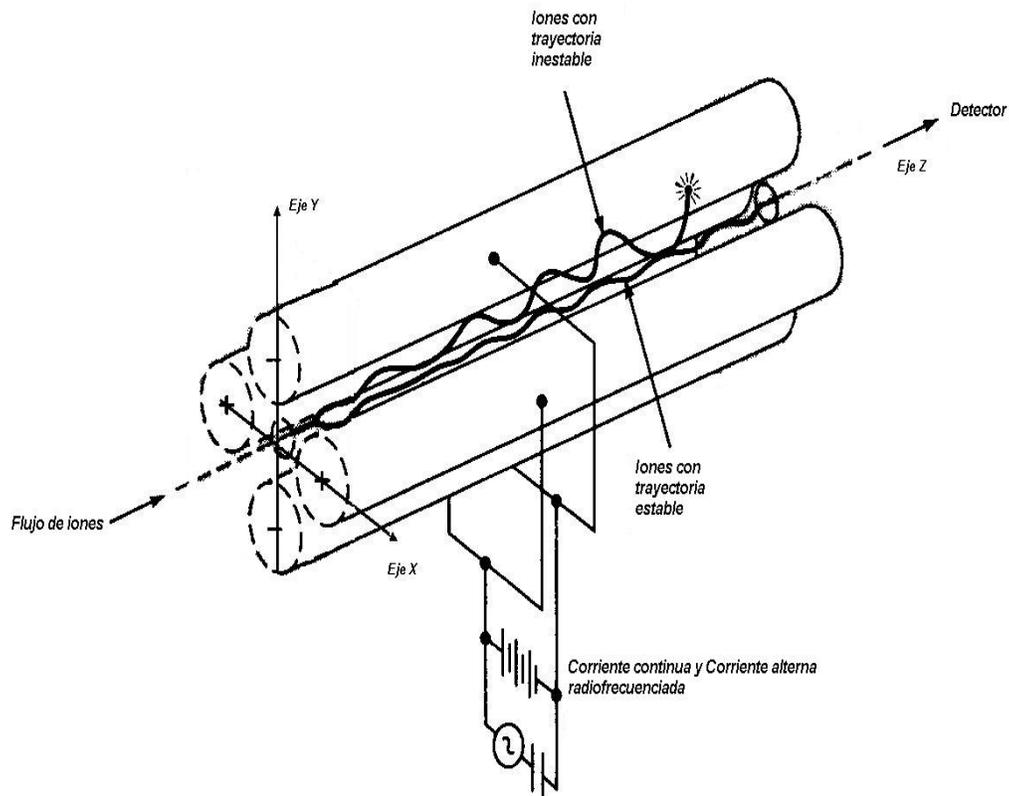
**Figura 2.5** Esquema del vaporizador con el EI/lente que enfoca los iones hacia el QMS.

El QMS, al igual que otros espectrómetros de masas, separa los iones en fase gas en función de su  $m/z$  y provee una medición de la abundancia de cada especie medida (Kitson, Larsen y McEwen, 1996). En general, un espectrómetro de masas consta de tres partes principales: i) Fuente de ionización, ii) Analizador y iii) Detector (Rubinson y Rubinson, 2001). De las partes mencionadas, la fuente de ionización utilizada en el AMS ya ha sido explicada.

La función principal del analizador de masas es separar los iones según la razón  $m/z$  de cada uno. En este caso el AMS utiliza un QMS que consta de cuatro barras cilíndricas paralelas de dimensiones iguales que actúan como electrodos. Como se ve en la Figura 2.6, los pares opuestos de barras están conectados

eléctricamente y se les aplica a dos de ellos un voltaje de corriente directa (DC) y a los otros dos un potencial de corriente alterna (AC) radio-frecuenciado desfasado 180 grados.

Antes de entrar al analizador, los iones son acelerados, ya que los campos dentro del analizador no ejercen fuerza alguna que haga pasar los iones a través de éste; las tensiones de AC y DC son aumentadas simultáneamente manteniendo una relación constante entre estas.



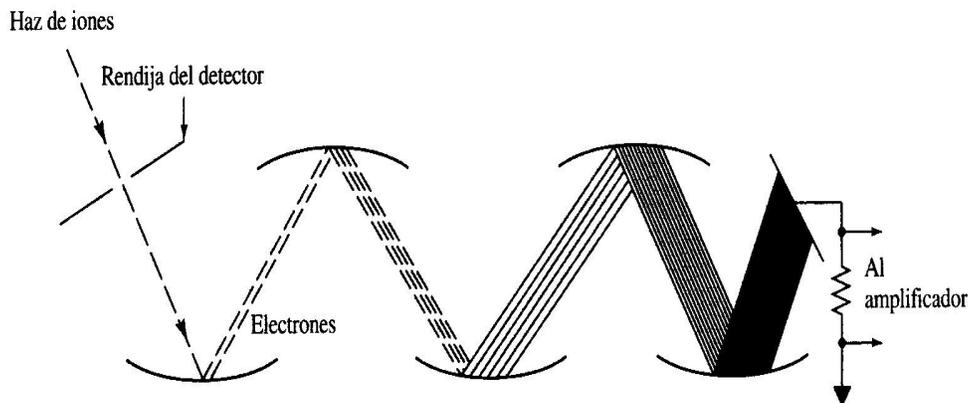
**Figura 2.6** Sistema de *Barras de cuadrupolos*.

Con las variaciones en las tensiones de AC y DC se logra crear un filtro donde sólo los iones que tengan cierto  $m/z$  lograrán pasar y los demás se estrellarán contra las barras convirtiéndose en moléculas neutras. Generalmente este sistema tiene una resolución de una unidad de  $m/z$ . Sin embargo, la resolución se puede ajustar según las necesidades y la capacidad de controlar las variaciones en las tensiones de AC y DC (Skoog, Holler y Nieman, 2001, Henderson y McIndoe, 2005).

La derivación de la ecuación de modelación para el sistema de cuadrupolo está fuera del alcance de este texto. Esta derivación se basa en una ecuación diferencial de segundo orden, conocida como la ecuación de Mathieu. Para hacer un poco más entendible el funcionamiento de un sistema de cuadrupolo, se tomarán sólo las dos barras con carga positiva, que están en el plano XZ, de la Figura 2.6. Si se considera sólo el potencial AC, al no haber un potencial DC los iones viajarán hacia el centro de las barras durante el semiciclo positivo de la AC y tenderán a ir hacia las barras durante el semiciclo negativo. Si durante este último el ion positivo alcanza las barras, éste se convertirá en una molécula neutra que será expulsada del sistema. El que se dé o no este evento depende de variables como: la velocidad de movimiento del ion a lo largo del instrumento, su relación  $m/z$ , así como de la frecuencia y magnitud de la señal de AC. Si al potencial AC se le superpone el potencial positivo DC, éste proporcionará una energía cinética igual a todos los iones, por lo que el momento de cada ion estará dado por la raíz cuadrada de la masa de cada uno. Así, el potencial AC desviarán los iones ligeros hacia las barras para ser neutralizados, lo cual no sucederá con iones pesados debido a que tendrán un momento mayor. Es decir, las barras con carga positiva sirven como un filtro de paso alto para iones positivos desplazándose por el plano XZ de la Figura 2.6. Ahora, al considerar las barras mantenidas con un potencial negativo DC, todos los iones positivos se desplazarán hacia las barras, pero al aplicar el potencial AC se puede modificar la trayectoria para iones ligeros, por lo que las barras con carga negativa sirven como un filtro de paso bajo para los iones positivos desplazados en el plano YZ de la Figura 2.6. Con una sintonización apropiada de las corrientes DC y AC se puede lograr que sólo se transporten a través del instrumento iones que tengan un  $m/z$  dentro de un intervalo predeterminado (Skoog, Holler & Nieman, 2001, Balzers Instruments, 2000).

El detector que se usa es un multiplicador de electrones que consiste en un cátodo y varios díodos con una superficie de Cu/Be, la cual al ser alcanzada por iones o electrones emiten ráfagas de electrones. Con este mecanismo, el multiplicador convierte la energía cinética de las partículas que llegan en señales

eléctricas. Los iones que llegan golpean la superficie del primer dínodo y si esta partícula tiene la suficiente energía cinética causará un desprendimiento de electrones, los cuales incidirán sobre la superficie del segundo dínodo, ocasionando que una cantidad mayor de electrones se desprendan, como se muestra en la Figura 2.7. Esta acción se repite según el número de dínodos que tenga el multiplicador de electrones. Al final se cuenta con un amplificador de señal para que sea posible detectarla (Skoog, Holler y Nieman, 2001). Un multiplicador de electrones puede producir ganancias entre  $10^4 - 10^8$  por ion y tiene tiempos de respuesta de nanosegundos.



**Figura 2.7** Multiplicador de electrones.

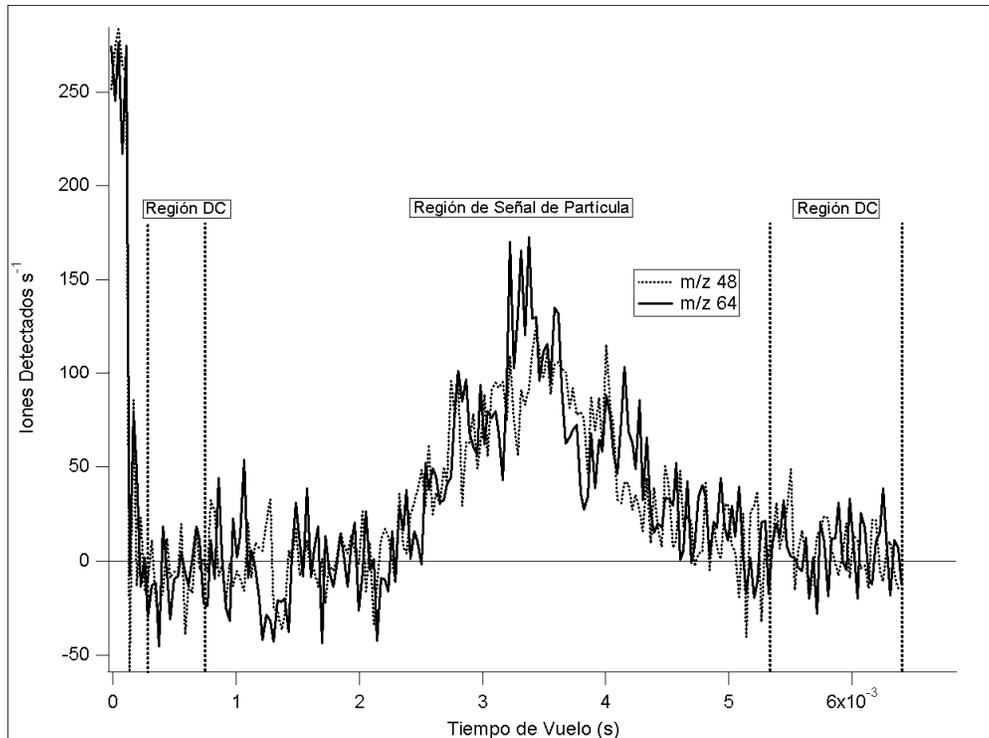
Finalmente, la construcción de un espectro de masas se hace mediante un barrido, incrementando de manera simultánea los potenciales DC y AC en el analizador manteniendo constante la relación entre potenciales (Skoog, Holler y Nieman, 2001), lo cual permitirá al detector medir la cantidad de iones por unidad de tiempo, para diferentes  $m/z$  de manera progresiva desde 0 hasta un valor predeterminado, que en el caso del AMS es de 300 (Jayne et al., 2000).

### 2.1.3 Medición del tamaño

Al salir de la cámara de muestreo, el rayo de partículas pasa a través de un cono desgasificador, con el cual se remueve una gran parte del gas en la muestra. El AMS utiliza la técnica de tiempo de vuelo (ToF, por sus siglas en inglés) para la medición del tamaño de la partícula. La cámara de medición de tamaño de

partícula está compuesta por un tubo de longitud conocida en donde se mide el ToF de las partículas, esta cámara se encuentra a  $\sim 10^{-5}$  torr. Para determinar el tamaño de las partículas, se utiliza la dependencia de la velocidad en el tamaño de la partícula, la cual fue obtenida por las partículas durante la expansión del gas (ver sección 2.1.1). El rayo de partículas es modulado por un disco con dos ranuras a  $180^\circ$  una de la otra, llamado chopper, el cual se encuentra al inicio de la cámara de ToF. Este aditamento está acoplado a un motor a pasos, que es controlado por el software del equipo. La función del chopper es interrumpir el paso del rayo de partículas, lo cual sirve para poder tener un tiempo cero en la medición del ToF mediante un LED y un fotodiodo. Así se obtiene el tiempo inicial que es el momento en el que la ranura empieza a dejar pasar el flujo de partículas. La carga total que deja pasar el chopper es el 1.8% del flujo de partículas total. El chopper por lo general opera a 150 Hz lo que permite un periodo para el ToF de  $\sim 7$  ms (Jayne et al., 2000, Jiménez et al., 2003).

La detección del tiempo final del ToF de las partículas se hace mediante el QMS, para el cual se fijan entre 10 y 20 m/z diferentes que se estarán sintonizando de manera cíclica y progresiva cuando se mida el tamaño de partícula, estos m/z por lo regular corresponden a los iones en los que se fragmentan los compuestos que se esperan encontrar en las partículas. El QMS detecta las partículas como pequeñas explosiones de iones positivos en los m/z fijados antes del inicio del análisis. Si se hiciera una gráfica de Voltaje versus Tiempo se vería como un pequeño pulso que sería contado como una partícula. Debido a esta capacidad el AMS puede dar información a cerca de la composición de la partícula en función de su tamaño (Jayne et al., 2000, Jiménez et al., 2003).



**Figura 2.8** Gráfica de señal versus tiempo de vuelo y regiones DC con los m/z 48 y 64 representativos del Sulfato.

El cero en una medición de ToF se mide en dos regiones llamadas “regiones DC” como se muestra en la Figura 2.8, estas regiones son los intervalos donde no se espera detectar ninguna partícula. La evaluación de estas regiones ayudará a conocer y remover la contribución de materiales en fase gas a la señal de la partícula. Por otro lado, la necesidad de estas regiones (DC), será lo que marcará la frecuencia máxima del chopper (Allan et al. 2003).

#### 2.1.4 Funcionamiento del equipo

El AMS puede ser configurado para trabajar de dos formas. Una de ellas es la de espectrómetro de masas, que sólo proporcionará información acerca de los espectros de masas del conjunto de partículas muestreadas. La otra configuración es ToF, que al configurar el espectrómetro de masas en ciertos cocientes m/z, se obtendrán distribuciones de tamaño de partícula para los iones anteriormente especificados basándose en su fragmentación. Otra configuración

es la combinación de las dos anteriores, dándole un tiempo de ejecución a cada uno de los modos de operación ya mencionados (Jiménez et al. 2003).

Una de las principales desventajas del AMS es que sólo puede medir compuestos volátiles y semivolátiles; así, los materiales que no serán medidos, debido a la temperatura en que opera el vaporizador, serán materiales refractarios como carbono elemental, sales minerales, partículas de suelo, entre otros. Otra desventaja es el intervalo de tamaño de partícula en el que tiene una eficiencia de transmisión aceptable entre 0.06 - 1  $\mu\text{m}$ , lo que puede ser en algunos casos un intervalo muy reducido.

## 2.2 Interpretación de los datos

### 2.2.1 Cuantificación

#### 2.2.1.1 Cálculo de las concentraciones en masa

La ionización por impacto de electrones utilizada por el AMS es una técnica estándar, por lo que los espectros de masas generados por el AMS son comparables con los espectros de masas contenidos en bases de datos de las dependencias dedicadas a generar estándares. Es necesario mencionar que para espectros de algunos tipos de moléculas, el AMS genera ciertas diferencias repetibles con respecto a los espectros estándar (Canagaratna et al., 2007).

Generalmente una partícula contiene una mezcla desconocida de moléculas, lo que hace imposible la identificación de todos los compuestos en una partícula. Debido a lo anterior, es mejor enfocarse a medir la presencia de fragmentos de moléculas que se encuentran frecuentemente en la atmósfera. En el Cuadro 2.1 se muestran los principales fragmentos monitoreados para este trabajo.

**Cuadro 2.1** Principales fragmentos de moléculas monitoreados.

Especie	Fragmentos (m/z)
Aire	28
Agua	17, 18
Amonio	16
Nitrato	30, 46
Sulfato	48, 64
Carbono Orgánico	43, 44, 55, 57, 60, 77, 91, 202

Los fragmentos de moléculas como las del Nitrato y Sulfato de Amonio son fáciles de monitorear debido a que sus patrones de fragmentación son relativamente sencillos y normalmente no hay mucha interferencia por otro tipo de moléculas que se fragmenten en los mismos canales  $m/z$ . Sin embargo, para los compuestos orgánicos es casi imposible poder identificar compuestos específicos, ya que es muy difícil identificar los patrones de fragmentación. Por lo que es más conveniente monitorear fragmentos típicos de clases de compuestos, por ejemplo, durante este proyecto se monitorearon principalmente los cocientes  $m/z$  55, 57 y 60 para los compuestos que en su mayoría son hidrocarburos (origen primario) y los  $m/z$  43 y 44 para los compuestos orgánicos oxigenados (origen secundario).

Los espectros de masas que obtiene el AMS a partir de la medición de partículas atmosféricas, se obtiene a partir del análisis de los datos crudos del AMS mediante la técnica reportada por Allan et al., (2004b), donde mediante un método aritmético sencillo y flexible se puede dividir la señal medida en cada uno de los cocientes  $m/z$  en función de las posibles especies o grupos de especies que contribuyen a la intensidad de la señal en cada uno. Este método consiste en una tabla de fragmentación definida por el usuario, donde se definen las contribuciones de diferentes especies a los diferentes canales  $m/z$  obtenidas a partir de datos de fragmentación de compuestos puros obtenidos en el laboratorio (Canagaratna et al., 2007).

Una de las capacidades más notables del AMS es la de poder generar información cuantitativa de especies químicas definidas a partir de la cantidad de iones medidos, para una muestra dada. Para poder cuantificar las concentraciones de los diferentes compuestos es necesario tomar en cuenta factores que afectan a la medición como son la eficiencia de ionización (IE, por sus siglas en inglés) y la eficiencia de colección de partículas (CE, por sus siglas en inglés).

La forma de la conversión de los iones medidos  $I$  (iones detectados por segundo o Hz), a concentración  $C$  ( $\mu\text{m}^3$ ) la presentan Jiménez et al., (2003) y está de la siguiente manera:

$$C = \frac{10^{12} MW}{IE \cdot Q \cdot N_A} \cdot I \quad (2.1)$$

donde el factor  $10^{12}$  es necesario para la coincidencia adecuada de las unidades,  $MW$  es el peso molecular de la especie original,  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $Q$  es el flujo volumétrico en el instrumento e  $IE$  es la eficiencia de ionización y es específica para cada especie química. Como se puede observar la ecuación 2.1 sólo sirve cuando se tiene una molécula que se fragmente en su mayoría en un solo cociente  $m/z$ , lo cual no es muy común.

La ecuación 2.1 se puede expandir para que tome en cuenta fragmentos múltiples, ya que variables como  $Q$  y  $N_A$  son iguales para todas las especies y propiedades como  $MW$  e  $IE$  son específicas para cada especie, por lo que para fragmentos de la misma molécula estas propiedades no cambian y la ecuación 2.1 queda así:

$$C_s = \frac{10^{12} MW_s}{IE_s Q N_A} \sum_i I_{s,i} \quad (2.2)$$

Como se puede observar en la ecuación 2.2 ahora se toman en cuenta todos los fragmentos de la molécula. El subíndice "s" es para identificar las propiedades específicas de cada especie y el subíndice "i" sirve para tomar en cuenta cada uno de los fragmentos de la molécula.

La eficiencia que tienen las partículas al transmitirse a través del equipo, depende de la forma que tengan las partículas, la cual está directamente relacionada con la composición química de la partícula. Para poder tomar en cuenta esto, se definió la eficiencia de ionización, que es la razón entre los iones detectados y el número de moléculas disponibles de la especie química antes de fragmentarse. Esta eficiencia no se puede calcular para todas las especies químicas, por lo que se hace solamente para el Nitrato de Amonio; es decir, se alimenta el equipo sólo con partículas de Nitrato de Amonio, con ayuda de un contador por condensación de partículas (CPC, por sus siglas en inglés) se cuentan las partículas disponibles y la eficiencia de ionización se obtiene al

dividir los iones de Nitrato detectados entre las partículas de Nitrato contadas por el CPC.

En el cálculo de las eficiencias de ionización de otros compuestos se utiliza la siguiente fórmula tomada de Allan et al., (2003):

$$\frac{MW_s}{IE_s} = RIE_s \frac{MW_{NO_3}}{IE_{NO_3}} \quad (2.3)$$

donde  $RIE_s$  es la eficiencia de ionización relativa y es una constante adimensional específica para cada especie química  $s$ .  $IE_s$  es la eficiencia de ionización para el compuesto  $s$  y  $MW_s$  es el peso molecular para la especie  $s$ . Según Allan et al., (2003), por experimentos la  $RIE_s$  es igual a 1 para la mayoría de las especies inorgánicas, aproximadamente 2 para hidrocarburos sencillos y cercano a 1.5 para orgánicos más oxidados (M.R. Alfara, UMIST, datos de laboratorio no publicados, 2002; P.J. Silva, Aerodyne Research, Inc., datos de laboratorio no publicados, 2002).

Como ya se mencionó la IE es única para cada especie y es muy difícil hacer experimentos de laboratorio para cada especie, pero se puede estimar a partir de la ecuación 2.3, así que al sustituir la ecuación 2.3 en la ecuación 2.2, queda todo en función de un compuesto muy bien caracterizado y de calibración conocida como el Nitrato, como se muestra en la ecuación 2.4.

$$C_s = \frac{10^{12} MW_{NO_3}}{RIE_s IE_{NO_3} QN_A} \sum_i I_{s,i} \quad (2.4)$$

Con esta adición, queda una ecuación con la que se es capaz de interpretar la señal de cualquier cociente  $m/z$  y convertirlo a concentración sólo con la calibración del Nitrato. Sin embargo, en la ecuación 2.4 falta tomar en cuenta la eficiencia de colección de partículas, la cual se agrega para tomar en cuenta el efecto que tienen propiedades físicas de la partícula como la forma, tamaño y fase en la detección adecuada de éstas.

El CE tiene un intervalo de valores de 0 a 1 y toma en cuenta la fracción de las partículas que entran al instrumento y logran ser vaporizadas para ser detectadas. El CE lo definen Huffman et al., (2005) de la siguiente manera:

$$CE = E_L * E_s * E_b \quad (2.5)$$

donde  $E_L$  toma en cuenta la cantidad de partículas mayores a  $1 \mu\text{m}$  que no son transmitidas a través del equipo debido al corte de  $\text{PM}_{1.0}$  que tiene el AMS con el lente aerodinámico.  $E_s$  toma en cuenta la forma de la partícula, tiene un valor de uno, sí se consideran partículas totalmente esféricas y cuando no son esféricas este factor es menor a uno, ya que si la partícula tiene una forma irregular puede ser que las fuerzas de arrastre que experimenta la desvíen de la trayectoria hacia el vaporizador y no logre ser detectada (Jayne et al., 2000, Huffman et al., 2005).  $E_b$  considera la pérdida de partículas debido al rebote de éstas en la superficie del vaporizador y normalmente tiene valores menores a uno. Es probable que esta variable dependa de propiedades de las partículas como la fase de la partícula, composición y contenido de agua (Salcedo et al., 2006). Al incluir la ecuación 2.5 en la ecuación 2.4 para tomar en cuenta el CE, queda de la siguiente manera (Canagaratna et al., 2007):

$$C_s = \frac{10^{12}}{CE_s} \frac{MW_{\text{NO}_3}}{RIE_s IE_{\text{NO}_3} QN_A} \sum_i I_{s,i} \quad (2.6)$$

La ecuación 2.6 toma en cuenta los factores más importantes que afectan a la medición de partículas atmosféricas, por lo que queda un método bastante bueno para el cálculo de las concentraciones de las especies a partir de la cantidad de iones medidos. Finalmente, cabe aclarar que si no se conoce la  $RIE_s$  el cálculo de concentración quedaría en unidades equivalentes al Nitrato, lo cual no es algo completamente cuantitativo, pero puede ser de gran utilidad cuando no se conozca la eficiencia de ionización relativa de alguna especie.

### 2.2.1.2 Tamaño de partícula

El cálculo del tamaño de partícula se lleva a cabo a partir del ToF de la partícula gracias a las relaciones determinadas entre el tamaño de partícula y su velocidad durante la calibración del AMS. La velocidad de la partícula se obtiene al dividir la distancia del vuelo de la partícula (cámara de ToF) entre el ToF de la partícula medido en el punto máximo de la señal del ion (Jayne et al., 2000). Como ya se mencionó para el tamaño de partícula solo se monitorean ciertos cocientes  $m/z$  seleccionados antes del inicio de las mediciones. Con el tamaño de partícula obtenido a partir del ToF de partícula y la concentración en cada uno de los canales  $m/z$  preseleccionados se pueden construir las distribuciones de concentración en función del tamaño, la comparación de estas distribuciones puede dar información acerca del estado de mezclado de las partículas y el área bajo la curva de la distribución equivale a la contribución total en masa de ese fragmento o especie a la masa total de partículas medidas (Canagaratna et al., 2007).

El diámetro aerodinámico determinado a partir de un método predeterminado se define como el diámetro de una esfera con densidad de  $1 \text{ g m}^{-3}$ , la cual se comportaría igual que una partícula a medir. Debido a que el AMS hace la medición del diámetro de partícula a presiones muy bajas y la medición se lleva a cabo en un régimen “libre de moléculas”, al diámetro de partícula medido por el AMS se le conoce como Diámetro aerodinámico en el vacío ( $D_{va}$ ) y está definido con las ecuaciones de Jiménez et al., (2003b, 2003c):

$$D_{va} = \frac{\rho_p D_v}{\rho_0 \chi_v} \quad (2.7)$$

$\rho_0$  es la densidad unitaria de  $1 \text{ g m}^{-3}$ ,  $\rho_p$  es la densidad de la partícula,  $D_v$  es el diámetro de la partícula de volumen equivalente y  $\chi_v$  es un factor dinámico de forma para el régimen libre de moléculas, el cual es el cociente de la fuerza de arrastre experimentada por una partícula real y la fuerza de arrastre experimentada por una partícula esférica con un  $D_v$  idéntico. Para partículas con

formas cercanas a una esfera este factor será cercano a uno y para partículas con formas no esféricas será menor a uno (Canagaratna et al., 2007).

No siempre es posible conocer el  $\chi_v$ , por lo que Jayne et al., (2000) propusieron un factor de forma, el cual puede ser determinado mediante un sistema compuesto por un analizador de movilidad diferencial (DMA, por sus siglas en inglés) y el AMS. Esta relación la reportan DeCarlo et al., (2004) y se muestra en la ecuación 2.8. Para el cálculo del factor de forma de Jayne (S) se utiliza el diámetro de movilidad eléctrica proporcionado por el DMA y el  $D_{va}$  medido por el AMS. Nótese que este factor es adimensional debido a la cancelación de sus unidades.

$$S = \frac{\rho_p D_{va}}{\rho_0 D_m} \quad (2.8)$$

Al despejar el  $D_{va}$  de la ecuación 2.8, queda definido en función de propiedades fáciles de medir (si se tiene un sistema DMA-AMS) y queda de la siguiente manera:

$$D_{va} = \frac{\rho_p}{\rho_0} SD_m \quad (2.9)$$

### 2.2.2 Correcciones

La señal que genera el instrumento cambia según los valores de  $m/z$  en los que se esté escaneando, pero no es dependiente de la especie analizada. La corrección utilizada es la dada por Jiménez et al., (2003) y Allan et al., (2003):

$$I_{m/z}^{corregida} = \frac{I_{m/z}^{medida}}{T_{m/z} G_{m/z}} \quad (2.10)$$

donde  $I_{m/z}$  es la intensidad de la señal en función de  $m/z$ ,  $T_{m/z}$  la transmisión relativa del espectrómetro de masas y  $G_{m/z}$  es la ganancia relativa y la eficiencia de detección del multiplicador de electrones.

Un problema que sale a relucir con el paso del tiempo mientras el equipo está midiendo, es un desgaste en el multiplicador de electrones, que causa una disminución en la magnitud de la señal detectada por ión. Para poder hacer una corrección a esta degradación del multiplicador, se toman las señales que llegan al detector generadas por el aire detectado, las cuales deberían ser constantes durante todo el periodo de muestreo para hacer la siguiente corrección a la señal, mediante la ecuación dada en Allan et al., (2003):

$$I_t^{Corregida} = I_t^{Medida} \cdot \frac{AB_0(Q_t + Q^*)}{AB_t(Q_0 + Q^*)} \quad (2.11)$$

donde  $AB_t$  es la señal del aire dada a un tiempo  $t$ ,  $Q_t$  es el flujo volumétrico a un tiempo  $t$  y  $Q^*$  es una constante de compensación. Según experimentos la constante de compensación para flujos mayores a  $0.5 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  es de  $0.68 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Una aclaración importante es que el  $t=0$  será cuando se haga una calibración o poco después de ésta. La ecuación 2.11 se puede ver como una relación de la ganancia del multiplicador durante la calibración con la ganancia de éste después de un tiempo dado  $t$ .

### 2.2.3 Análisis de errores

En la determinación del tamaño de partícula mediante el tiempo de vuelo, la señal de fondo, ocasionada por los gases que alcanzan al detector, provoca la necesidad de generar una línea base para no tomar en cuenta estos factores, al igual que el ruido ocasionado por la aleatoriedad de la naturaleza. La línea base se construye a partir de las regiones DC (mostradas en la Figura 2.8) obteniendo la desviación estándar de la señal en estas regiones y multiplicándola por tres. Así, sólo partículas que puedan generar una señal mayor a la línea base podrán ser contabilizadas y se estará evitando todo el ruido generado por los factores ya mencionados.

En la zona del detector puede haber una variación debido a que la cantidad de iones detectados es finita; el número de moléculas disponibles es alto, pero la

probabilidad de que éstas sean ionizadas y detectadas es muy baja. Esta distribución de iones se puede aproximar a una distribución de Poisson, con lo que se puede estimar el error asociado a la señal con la ecuación dada por Allan et al., (2003):

$$\Delta I = \alpha \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{t_s}} \quad (2.12)$$

donde  $t_s$  es el tiempo en segundos que tarda en hacer el muestreo en un canal m/z.  $\alpha$  es un factor para tomar en cuenta que la señal del ión no es constante. Esta ecuación se puede utilizar para calcular el error en la posición abierta o cerrada del chopper. Para conocer el error de esta señal en la combinación de estos modos, se utiliza la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los errores en cada posición. Es decir, queda de la siguiente manera según Allan et al., (2003):

$$\Delta I_d = \sqrt{\Delta I_o^2 + \Delta I_b^2} = \alpha \frac{\sqrt{I_o + I_b}}{\sqrt{t_s}} \quad (2.13)$$

en donde  $\Delta I_d$  es el error que combina los dos modos, abierto y cerrado.

Para el cálculo de la masa medida por el AMS se utiliza la ecuación 2.1. Sin embargo, se tienen que tomar en cuenta otros factores como el relacionar la  $IE_{NO_3}$  con la IE de algún otro compuesto, lo cual se mencionó en la ecuación 2.4. Como ya se mencionó, para el cálculo del CE se utiliza la ecuación 2.5, desafortunadamente durante este proyecto los factores que afectan al CE no se midieron, sin embargo se utilizó un  $CE=0.5$ , de donde se estima que el  $E_s \sim 1$ , debido a que en la comparación en volumen de las partículas medidas por un SMPS y el AMS tienen una correlación buena, lo que quiere decir que no hubo muchas pérdidas de partículas debido a la forma no esférica de éstas. La transmisión de las partículas a través del lente también se estima que fue  $E_L \sim 1$ . El término más determinante para el CE es  $E_b$ , ya que se ha visto que dependiendo de las características ya mencionadas, las partículas tenderán a rebotar más o menos (Salcedo et al., 2006). Las partículas medidas durante marzo 2006 contenían en su mayoría compuestos orgánicos secundarios,

Sulfato y Nitrato de Amonio, la HR tuvo una media de 44%. Bahreini et al., (2005) encontraron que las partículas con compuestos orgánicos secundarios tendían a rebotar más en la superficie del vaporizador, esto también sucede con partículas secas que contienen Sulfato de Amonio (Allan et al., 2004a), debido a estas propiedades de las partículas se estima que el  $E_b$  para este proyecto fue de 0.5.

La ecuación 2.6 es utilizada para calcular la masa de un fragmento o especie y hay tres factores que afectan directamente al error en los cálculos de ésta, ya que los demás términos son relativamente constantes para cada especie. Los factores que afectan directamente al error son: CE, I y Q (flujo de aire).

En base a la variación estimada de las variables mencionadas, se pudo hacer una estimación de la incertidumbre de estas mediciones y ésta es de aproximadamente 35 %. Es importante mencionar que las perdidas en la tubería hasta antes de la entrada al AMS no se tomaron en cuenta ya que, según los cálculos con las ecuaciones propuestas por Baron y Willeke (2001), los diámetros de partícula que pueden pasar a través del lente aerodinámico del AMS se transmiten casi en su totalidad en la tubería.

#### **2.2.4 Calibración**

Existe una gran cantidad de calibraciones que se necesitan para que el AMS trabaje de manera adecuada y a su máximo rendimiento. Sin embargo, en la gran mayoría, sólo es necesario hacerlas cuando se cambia de configuración el equipo o se ha remplazado una pieza crucial para el funcionamiento adecuado del equipo. Por lo tanto, en esta sección sólo se mencionarán las calibraciones que se tienen que realizar con mayor frecuencia durante una campaña de mediciones. Para conocer el conjunto completo de calibraciones, el lector debe dirigirse al Apéndice I.

El multiplicador de electrones es una parte esencial para la medición de los iones y una calibración adecuada de éste, cooperará para el funcionamiento adecuado del equipo. El propósito de esta calibración es determinar la amplificación del multiplicador, mantener un seguimiento de ésta y hacer

compensaciones debido al decaimiento de ésta con el uso del equipo. La amplificación se calcula a partir de la comparación del área observada de un solo ion con el área esperada de un solo ion. Debido a que la amplificación decrece conforme avanza la vida útil del multiplicador de electrones, la calibración se debe hacer de manera constante. Esta calibración se puede hacer de manera automática mediante el programa de control del AMS, generando una gráfica de amplificación versus voltaje y comparándola con la intensidad esperada del ion escogido para la calibración (normalmente  $m/z$  28, del  $N_2$ ). Es recomendable hacer esta calibración aproximadamente cada tres días o cuando la intensidad del aire detectado disminuya a un 70% (Operator Manual, Aerodyne Research Inc. 2002).

La calibración de la eficiencia de ionización se debe llevar a cabo con regularidad durante una campaña de mediciones. Ésta es importante, ya que determina la eficiencia de ionización del Nitrato de Amonio, que es la base para el cálculo de las concentraciones de otros iones (como ya se mencionó en secciones anteriores). Esta eficiencia se puede definir como la razón del número de iones generados respecto del número total de moléculas disponibles para ionizar. Es recomendable realizar esta calibración cada tres o cuatro días (Operator Manual, Aerodyne Research Inc. 2002).

La calibración del ToF de las partículas es crucial para el buen desempeño del AMS, debido a que es muy sensible a los cambios de presión atmosférica; se debe efectuar en el sitio donde se vaya a instalar el equipo para realizar mediciones. Esta calibración determina la manera de calcular el diámetro aerodinámico en el vacío de las partículas en el programa que controla al AMS. Esta calibración se lleva a cabo utilizando un flujo monodisperso de partículas de Nitrato de Amonio proveniente de un DMA. El funcionamiento adecuado del DMA se revisa previamente utilizando microesferas de polímero en una solución de agua (Duke Scientific Corp.). Otra manera de realizar la calibración del ToF es utilizar directamente las microesferas de Duke Scientific en el AMS (Jayne et al., 2000, Operator Manual, Aerodyne Research Inc. 2002).

Es recomendable realizar esta calibración al inicio y al final de la campaña de mediciones o cuando el equipo haya sido movido de lugar (Operator Manual, Aerodyne Research Inc. 2002).

## 2.3 Condiciones de operación del AMS

### 2.3.1 Valores específicos para el análisis de los datos crudos del AMS

Para el análisis de los datos crudos del AMS, se utilizó el programa desarrollado por el Dr. James D. Allan de la Universidad de Manchester. La utilización de este software para el análisis de la información del AMS requiere de parámetros definidos por el usuario, los cuales se muestran a continuación.

En el Cuadro 2.2, se muestran los factores que se utilizaron para el cálculo de las concentraciones y las distribuciones de tamaño.

**Cuadro 2.2** Factores principales para el análisis de los datos del AMS.

Especie	m/z para ToF	RIE	CE
Aire	28	1	1
Agua	17,18	1	1
Amonio	16	7	0.5
Nitrato	30,46	1.1	0.5
Sulfato	48,64	1.2	0.5
Orgánicos	43,44,55,57, 77,91,202	1.4	0.5
Cloro	36	1.3	0.5
Total	Agua, NH <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , Org, Cl	1	0.5
Org 43	43	1.4	0.5
Org 44	44	1.4	0.5
Org 57	57	1.4	0.5
Org 60	60	1	0.5

En el Cuadro 2.2, se muestran los principales fragmentos en los que se mide cada especie. Estos fragmentos han sido escogidos a partir de la comparación de la fragmentación que produce el AMS con patrones de fragmentación estandarizados. La RIE, es la eficiencia de ionización para cada compuesto

relativa al  $\text{NO}_3$  y es una propiedad química relativa al compuesto por lo que no cambia su valor, los valores de RIE que se utilizan han sido obtenidos mediante estudios de laboratorio para cada especie. Finalmente el CE es de uno para las especies en fase gas y de 0.5 para las demás especies como ya se explicó en la sección 2.2.3.

### 2.3.2 Límites de detección

Los límites de detección se calcularon con el método descrito por Allan et al., (2003), donde se menciona que estos límites se pueden obtener mediante el cálculo de la desviación estándar multiplicado por tres ( $3\sigma$ ) de mediciones hechas con aire filtrado después de una calibración. Los límites mostrados en el Cuadro 2.3 fueron calculados para mediciones cada 5 min, sin embargo los datos usados aquí fueron promedios cada 30 min, por lo cual los límites de detección mostrados en el Cuadro 2.3 tenderán a disminuir por un factor de la raíz cuadrada de 6.

**Cuadro 2.3** *Límites de detección calculados para una resolución en tiempo de cinco minutos.*

<b>Especie</b>	<b>Concentración (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>
Sulfato	0.067
Nitrato	0.022
Amonio	0.042
Orgánicos	0.245

Cabe resaltar que los límites de detección calculados para este trabajo coinciden en magnitud con los obtenidos para la campaña MCMA-2003 por Salcedo et al., (2006).

## 2.4 Descripción del sitio, entrada de aerosoles y otros instrumentos

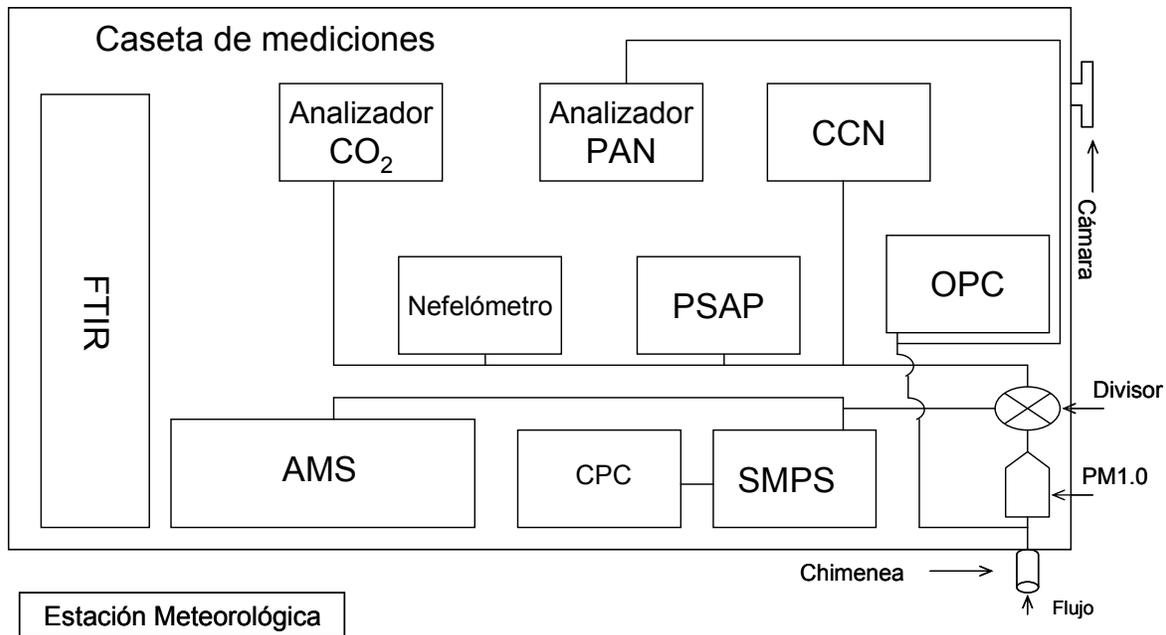
La caseta de mediciones se encuentra en el cerro Altzomoni, ubicado entre los volcanes Popocatepétl e Iztaccíhuatl.



**Figura 2.9** Ubicación del sitio de Altzomoni y de los puntos de referencia.

Como se muestra en la Figura 2.9, el lugar de mediciones se encuentra aproximadamente a 4 km snm. Respecto del centro de la Ciudad de México, el Altzomoni está situado a 60 km hacia el Sureste, a 60 km hacia el Noreste de la Ciudad de Cuernavaca, Morelos la cual se encuentra dentro de la Zona Suroeste y a 50 km al Oeste de la Ciudad de Puebla, Puebla.

Dentro de la caseta y a los alrededores de ésta, se colocaron diversos equipos para la medición de las condiciones meteorológicas y la concentración de los gases y partículas. La distribución esquemática de estos equipos se presenta en la Figura 2.10.



**Figura 2.10** Distribución de los equipos en la caseta de Altzomoni.

De las mediciones que arrojaron los equipos mostrados en la Figura 2.10, sólo se tomaron los datos de algunos de los equipos para la realización de esta tesis. En el Cuadro 2.4 se muestran las características principales de los equipos instalados en Altzomoni. Una breve explicación de los equipos más relevantes para la realización de este trabajo se da a continuación.

La función principal del ciclón PM1.0 es evitar el paso de partículas mayores a 1  $\mu\text{m}$  que puedan provocar errores a la hora de medir el coeficiente de dispersión. El funcionamiento de una entrada PM1.0 opera básicamente creando un movimiento circular del aire para poder separar las partículas. Con este movimiento, dependiendo de la velocidad, la forma del ciclón y otros factores las partículas más grandes quedarán atrapadas en la entrada y las otras continuarán en el flujo del aire. Debido a que la velocidad del aire es importante para hacer esta separación, a diferentes flujos se tendrán diferentes separaciones. Para nuestros propósitos, el ciclón operó a 16.7 LPM para obtener un tamaño de corte de 1  $\mu\text{m}$  (URG corp.). El tamaño de corte, es el diámetro aerodinámico del cual sólo se remueve 50% de las partículas.

El CPC que se colocó en Altzomoni mide la concentración de partículas que tienen un diámetro mayor o igual a 0.05  $\mu\text{m}$ . La manera por la cual el equipo

detecta las partículas, es por medio de la condensación de vapor de alcohol (Butanol) sobre las partículas, haciendo que éstas crezcan como gotitas. Estas partículas, en los tamaños más grandes, son más fáciles de contar por un detector óptico de partículas. Las partículas que pudieron ser generadas dentro del equipo, son sacadas rápidamente a través de la línea de vacío y no contaminan los alrededores. El detector óptico del CPC consta de un diodo que genera un láser, lentes colimadores y un lente cilíndrico. Al pasar las partículas con tamaño aumentado a través de este sistema el láser es dispersado por cada una de las partículas y parte de esa luz dispersada reflejada y medida por un fotodiodo que detecta la dispersión de luz de cada partícula como un pulso, lo cual el sistema de adquisición de datos contará como una partícula (TSI, 2002). El medidor de partículas por escaneo de movilidad (SMPS, por sus siglas en inglés) es básicamente un clasificador de tamaños de partículas. Consiste en un cargador bipolar que sirve para poner una carga en las partículas, un controlador de flujo de aire y otro de alto voltaje y un DMA que se encarga de separar las partículas con base a su movilidad eléctrica. La corriente de partículas con diámetros polidispersos pasa a través del cargador, las partículas entran al DMA y son separadas de acuerdo a su movilidad eléctrica, la cual es inversamente proporcional al número de cargas de la partícula. Con esta técnica es posible obtener flujos con partículas de diámetro monodisperso (TSI, 2006). El flujo con partículas de tamaño monodisperso que sale del SMPS sirve para algunas calibraciones en el AMS, como la IE del Nitrato y el tiempo de vuelo con las partículas de PSL.

**Cuadro 2.4 Equipos utilizados en marzo 2006 en el sitio de Alzomoni.**

Aparato	Modelo	Propiedad Medida	Fabricante
Ciclón	URG-2000-30EHB	Diámetro de corte para partículas iguales o menores a 1.0 µm	URG
Aerosol Mass Spectrometer (AMS)	Q-AMS	Tamaño de partícula, SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , algunos iones orgánicos	Aerodyne Research Inc.
Condensation Particle Counter (CPC)	3010	Número de Núcleos de Condensación (CN)	TSI
Particle Soot/Absorption Photometer (PASP)	1.01	Carbono Negro (BC), mediante el coeficiente de absorción	Radiance Research
Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	3080	Clasificación de Partículas por Tamaño	TSI
Cloud Condensation Nuclei Counter (CCNC)	100-B	Número de Núcleos de Condensación de Nubes (CCN)	University of Wyoming
Optical Particle Counter (OPC)	LasAIR 310A-B	Número de partículas	Particle Measuring System
Nefelometro	M903	Coeficiente de dispersión de luz	Radiance Research
Fourier Transform InfraRed (FTIR)	---	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> CO	M. Grutter (UNAM)
Analizador de CO <sub>2</sub>	LI-7000	CO <sub>2</sub>	LI-COR
Analizador de PAN/PPN	---	Peroxiacetil nitrato (PAN) y Peroxiopropionil nitrato (PPN)	B. Rappenglueck (U. de Houston)
Estacion Meteorológica	Vantage Pro	Temperatura, Humedad Relativa, Dirección y Velocidad del Viento, Presión, Precipitación, Energía Solar, Radiación Solar, Índice UV, Dosis UV	Davis

El fotómetro para partículas de hollín (PSAP, por sus siglas en inglés) mide el coeficiente de absorción usando la técnica de platos integrados, que consiste en el cambio de la transmisión óptica de un filtro causada por la deposición de partículas en éste y se relaciona con el coeficiente de absorción de luz de las partículas depositadas usando la ley de Beer (Bond, Anderson y Cambell, 1999). El cálculo de BC a partir del coeficiente de absorción lo explica Baumgardner et al., (2002), en el cual se utiliza un coeficiente de absorción específico, que es la razón del coeficiente de absorción y la masa de BC. Este coeficiente de absorción específico depende de la composición de las partículas y su distribución del tamaño. Para este estudio se utilizó un coeficiente de absorción con valor de  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Por último, se utilizaron las mediciones del FTIR open-path (Fourier Transform Infrared), que sirven para medir principalmente los gases de CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CH<sub>4</sub>. Éste, consiste en un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier, equipado con un divisor de rayos de ZnSe que abarca un intervalo de 600 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  del espectro. El rayo se envía a través de la atmósfera (durante este proyecto fue una distancia de ~350 m) por medio de un banco óptico de transferencia y un telescopio tipo cassegrainiano. El receptor tiene un telescopio idéntico al emisor, el cual recolecta la radiación y la enfoca hacia un detector MCT (Mercury Cadmium Telluride) enfriado con Nitrógeno líquido (Grutter et al., 2003).

### **III. Resultados**

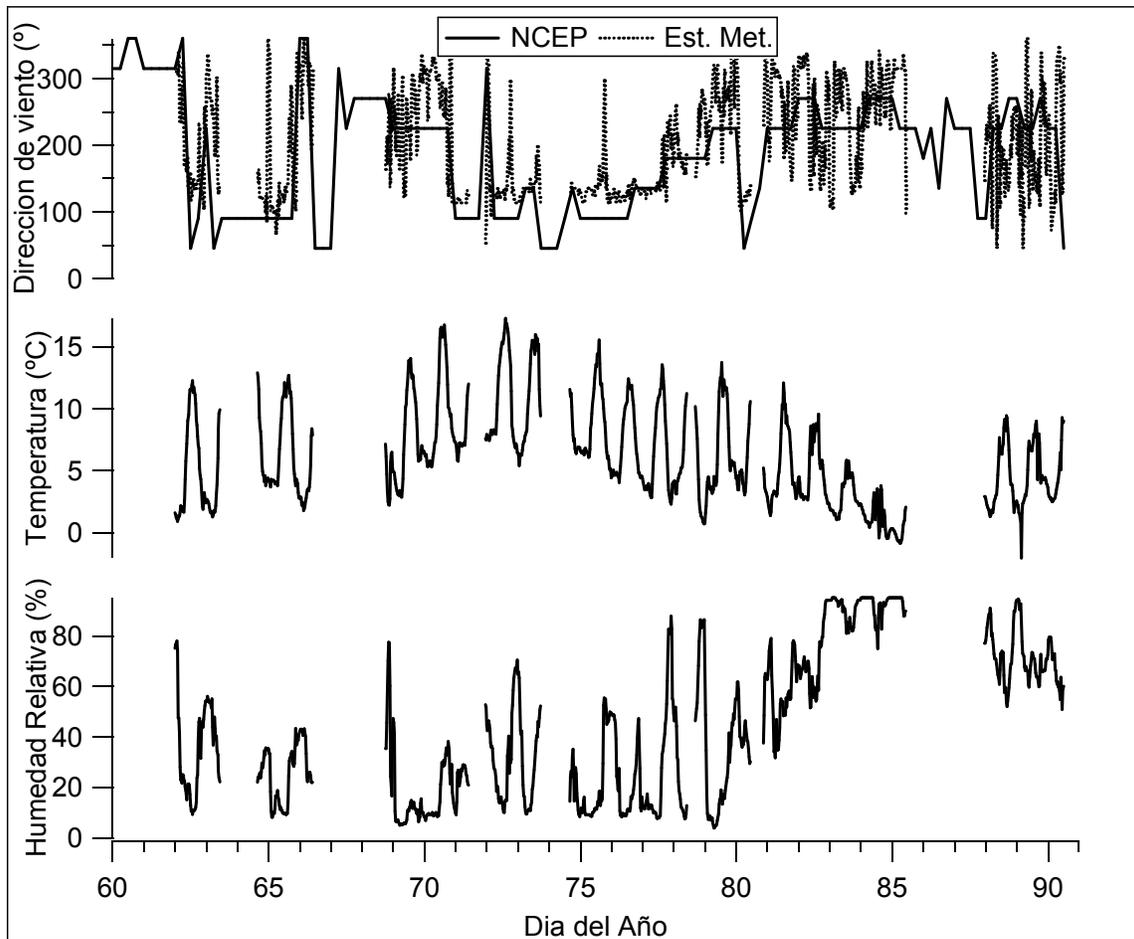
En este capítulo, se describen los principales puntos del proyecto de mediciones que se llevó a cabo en el cerro Alzomoni durante marzo de 2006. También se da una breve explicación de las condiciones meteorológicas del lugar en comparación con las de la CM durante el periodo de mediciones. Además, se muestra la tendencia diaria de la concentración de los compuestos medidos por el AMS, donde la escala de tiempo utilizada es el día del año y fracción de día, es decir, el día 60 corresponde al primero de marzo y el día 90 corresponde al 31 de marzo de 2006.

Con las series de tiempo de las concentraciones se muestran los diferentes sucesos durante el mes de mediciones. También se muestran las distribuciones de frecuencia de concentración y las distribuciones de tamaño de los principales compuestos medidos.

### **3.1 Descripción del Proyecto en Altzomoni**

#### **3.1.1 Climatología diaria durante el proyecto**

El tiempo durante el mes de marzo tuvo en su mayoría cielos claros, baja humedad y vientos débiles asociados con sistemas de alta presión. En la Figura 3.1, se muestra la humedad relativa y la temperatura medidas en el sitio; también se muestra una comparación entre dirección de vientos a escala sinóptica a 650 hPa y la dirección de viento medida por la estación meteorológica (mediciones locales) instalada en el sitio de mediciones. La dirección de los vientos a escala sinóptica se obtuvo a partir de los datos que reporta el área de modelación global del centro de modelación ambiental, dentro de la dependencia de los Centros Nacionales para la Predicción Ambiental (NCEP, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos. Esta rama de modelación del NCEP publica los datos del sistema de asimilación de datos finales globales (FNL, por sus siglas en inglés), recolectando observaciones a escala sinóptica para hacer análisis globales y pronósticos para cada 3, 6 y 9 horas, cuatro veces al día, es decir, cada 6 horas se produce un análisis. Estos análisis se hacen con una rejilla de 1.0X1.0 grados en todo el globo terráqueo y los análisis están disponibles en 26 niveles de presión que van de 1000mb a 10 mb. La topografía en los alrededores del sitio de mediciones es muy complicada, con pendientes muy inclinadas; el efecto de esto se puede ver en la comparación de la dirección de los vientos, tomada de dos diferentes fuentes (estación meteorología y NCEP). Estas tendencias se muestran en la Figura 3.1, aunque las mediciones locales regularmente tienen la misma tendencia que los vientos a escala sinóptica; las mediciones de la estación meteorológica son muy variables con relación a las mediciones en escala sinóptica, debido a la complicada topografía del lugar, por lo que el análisis de dirección de viento utilizado para este trabajo son las mediciones a escala sinóptica.



**Figura 3.1** Series de tiempo de Humedad Relativa, Temperatura y Dirección de vientos a 650 hPa (360° indican el Norte).

Fast et al., (2007) hacen una revisión de las condiciones meteorológicas durante el mes de marzo en la CM, en la que incluyen un análisis de la dirección de los vientos en escala sinóptica a un nivel de 700 hPa. En este trabajo se hace una pequeña discusión de este análisis ya que a escala sinóptica el sitio de Alzomoni se encuentra dentro del área analizada por Fast et al., (2007). Durante los días 60 a 67, se registraron vientos del Norte y Este causados por un sistema de alta presión que se movió del Noroeste al Este de México (Fast et al., 2007). El día 68 se suscitaron vientos del Oeste al Suroeste, lo que coincide con la dirección de vientos en la CM, según Fast et al., (2007) originados por una depresión en la parte Centro-Sur de los EUA. En los siguientes tres días se registraron vientos del Oeste y Sur en la zona del sitio de mediciones. Entre los días 72 y 77, las variaciones en la dirección del viento fueron más frecuentes, oscilaron entre el Noreste y el Sur. En los días 79 y 80, se comportaron como lo reportan Fast et al., (2007), provenientes del Sur y Sureste debido a una fuerte depresión en el Centro-Sur de los EUA. Desde el día 80 hasta el fin de la campaña, los vientos en el Alzomoni oscilaron entre Sureste y Suroeste, viniendo del Este en algunas ocasiones.

La temperatura muestra un patrón diurno y la HR un patrón nocturno, la temperatura aumenta conforme avanza el día y la HR aumenta conforme empieza a anochecer. El promedio de las temperaturas diarias máximas y mínimas durante el mes fue de 11.1 y 2.5 grados Celsius respectivamente y la HR promedio fue de 44 %; el promedio de la HR es aún más bajo que el promedio que presentan Fast et al., (2007) para los días 60 a 72 en la CM de 50%, los cuales se presentaron con HR baja, indicando que en general el ambiente fue más seco en el sitio de mediciones que en la CM, pudiendo tener una posible repercusión en la detección de las partículas con el AMS (Allan et al., 2004a). Durante los días del 84 al 86 del 2006 en el sitio de Alzomoni, la temperatura desciende y la HR aumenta; este periodo se caracterizó por tener muchas nubes y precipitación. Estas condiciones coinciden aproximadamente con el Norte número 3 reportado por Fast et al., (2007), aunque estos cambios también pudieron ser inducidos por fenómenos locales.

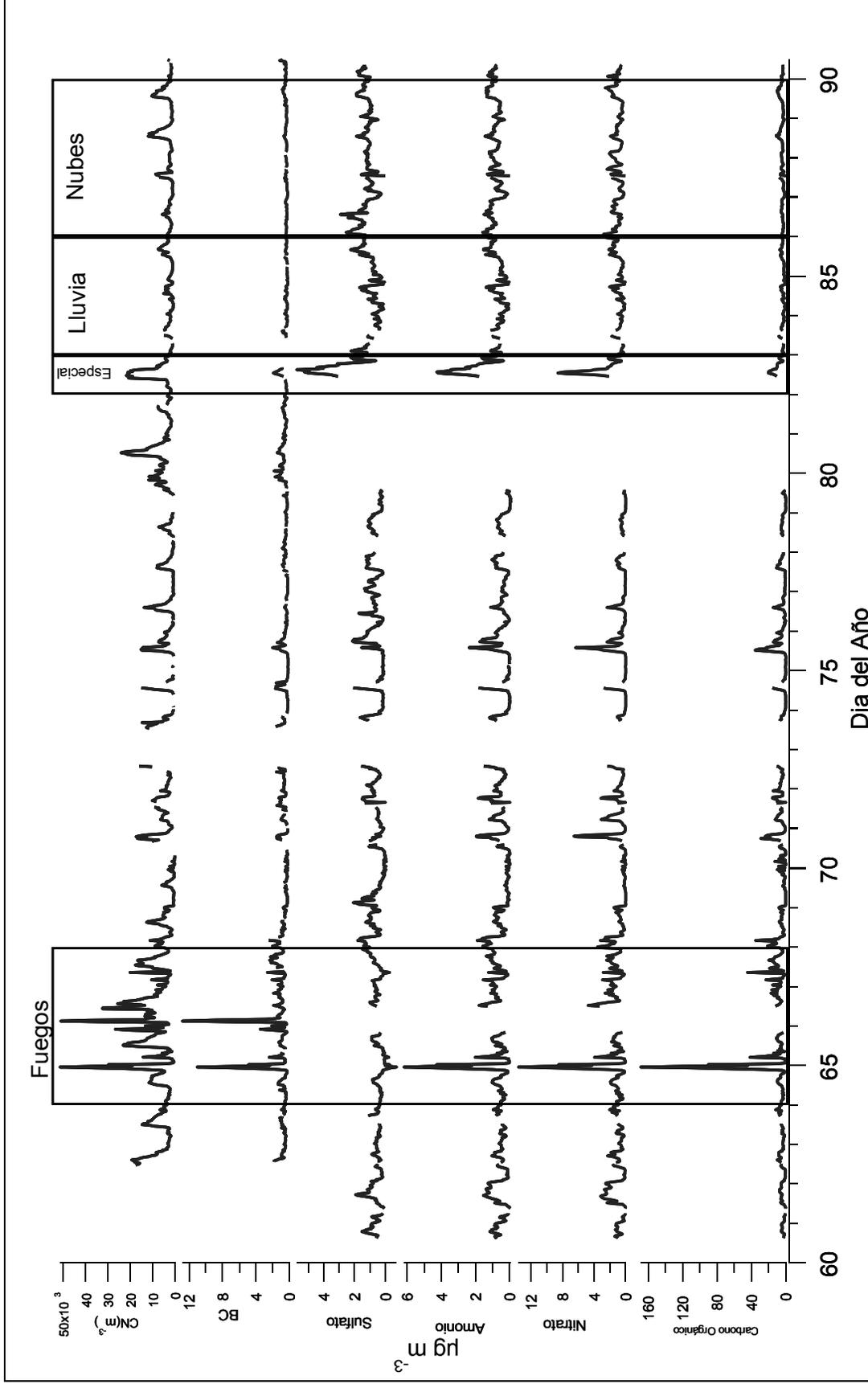
## **3.2 Resultados de AMS**

### **3.2.1 Tendencias diarias (Series de tiempo)**

En esta sección se mostrará el comportamiento de las concentraciones de los gases y compuestos de las partículas medidas en Alzomoni con respecto al tiempo. En la Figura 3.2, se muestran las series de tiempo de los Núcleos de Condensación (CN, por sus siglas en inglés), BC, los principales compuestos inorgánicos (Sulfato, Nitrato y Amonio) y OC, donde los CN fueron medidos con el CNC mencionado en el Capítulo Dos, el BC se calculó a partir del coeficiente de absorción medido con el PSAP, los compuestos inorgánicos y el OC se midieron con el AMS. A la par de las mediciones de Sulfato, Nitrato, Amonio y OC, se midió el ion Cloruro pero debido a las concentraciones tan bajas que se obtuvieron, se decidió no tomarlo en cuenta en el análisis. El Cloro normalmente se presenta como Cloruro de Amonio, sin embargo la mayoría de las partículas muestreadas ha sido transportada desde asentamientos urbanos, tratándose de partículas envejecidas, en las cuales, la mayoría del Cloruro de Amonio ha desaparecido porque el ion Cloruro ha sido desplazado por otros iones pasando a la fase gas (J.D. Allan 2007, Comunicación Personal).

La Figura 3.2, también muestra los principales eventos ocurridos de manera cronológica durante el mes de marzo 2006 que pudieron afectar las mediciones. La separación en periodos fue debida a condiciones diversas, como cambios en la meteorología y emisiones de fuentes locales. Al final de la primera semana de mediciones, se registró un incendio forestal aproximadamente a 2 km hacia el Noroeste del sitio, que influyó en las mediciones incrementando las concentraciones de partículas y gases, lo cual se refleja en el aumento y la pérdida del ciclo diurno en el comportamiento de la concentración en función del tiempo. Durante la campaña en el sitio de Alzomoni se observó que la Capa de Mezcla aumenta su espesor conforme avanza el día y aumenta la temperatura ambiental hasta sobrepasar las montañas para juntarse con las emisiones provenientes de otras zonas y formar una sola Capa de Mezcla. A esta capa, para fines de este trabajo, se le llamará Capa de Mezcla Regional (CMR) (Baumgardner 2006, comunicación personal). Después del periodo de incendios

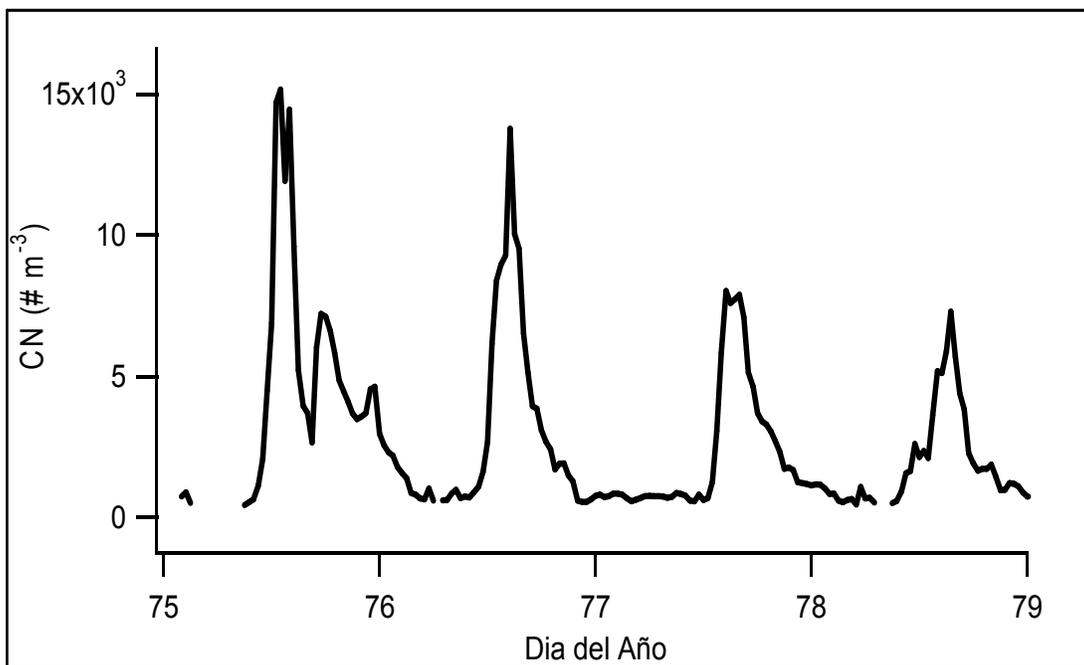
forestales, hubo días despejados sin eventos relevantes; así, las mediciones en estos días son un excelente material para el análisis del comportamiento de la CMR con base en las propiedades de las partículas medidas.



**Figura 3.2** Series de tiempo de el carbono negro, núcleos de condensación y los compuestos medidos con el AMS.

En los primeros días de la tercera semana, se registraron concentraciones con vientos predominantes del Oeste. Junto con estos vientos occidentales, se midieron concentraciones altas tanto de partículas no refractarias como de CN, aunque la serie de tiempo del BC no muestra un aumento notorio en este periodo. Este día se analizó por separado y se le llamó caso especial ya que es posible que sean emisiones provenientes de la CM. Después del caso especial, hubo tres días con lloviznas lo que se reflejó en una disminución de la concentración de partículas, como se puede ver en el periodo marcado con lluvia en la Figura 3.2. Finalmente y en seguida del periodo de lluvias, se registraron días con abundantes nubes. Cabe resaltar que durante todo el mes hubo nubes, pero este periodo se distingue por haber tenido una mayor abundancia de ellas. Dentro de cada uno de los periodos mencionados anteriormente, los datos se separaron en dos categorías: i) fuera de la CMR y ii) dentro de la CMR. Para saber cuándo están las mediciones en alguna de estas dos categorías, se utilizó la serie de tiempo de CN, ya que con los CN se cuentan todo tipo de partículas y a la hora que la CMR alcanza el sitio, arriban una gran cantidad de partículas que cambian notoriamente las concentraciones de CN, pudiendo utilizar éste como un indicador para saber cuando la CMR ha alcanzado el sitio. Debido a que los periodos en que la influencia del fuego o de las nubes cambia el ciclo diario normal, sólo se tomaron cuatro días en los que se alcanza a distinguir de manera visual el ciclo diurno, el cual es producto de un aumento en la altura de la CMR al aumentar la temperatura conforme avanza el día. En la Figura 3.3, se muestran los días utilizados para establecer el criterio que define de manera cualitativa los horarios en los que la CMR todavía no alcanza el sitio y cuando ya lo alcanzó. Los días utilizados para este propósito fueron: 75, 76, 77 y 78 del año 2006. Con las mediciones de CN, en estos días y de manera cualitativa, se observó el patrón de la hora en la cual el sitio empieza a entrar en la CMR y a la hora que sale. Se obtuvo que de 10 a 22:30 horas aproximadamente es el periodo en el que el sitio se encuentra dentro de la CMR y en el tiempo restante se encuentra fuera de la CMR. Con el patrón de comportamiento de la CMR se pudo realizar una separación de las propiedades de las partículas medidas

según la hora a la que se midió, formando dos grupos de datos, uno con las mediciones hechas fuera de la CMR y otro con mediciones dentro de la CMR. En las secciones 3.2.1.1, 3.2.1.2, 3.2.1.3, se profundizará un poco más acerca de los criterios utilizados para la definición de los diferentes periodos mostrados en la Figura 3.2. Es importante resaltar que los periodos con nubes y lluvia son objeto de otra investigación por lo que no se mencionarán en este trabajo.



**Figura 3.3** Periodos en que los CN muestran un ciclo diurno.

3.2.1.1 *Periodo para la evaluación de la CMR*

Los días seleccionados para este periodo, son días en los que el cielo estuvo casi siempre despejado, con condiciones meteorológicas relativamente constantes y sin algún otro evento local que pudiera influir en las mediciones. Los días seleccionados para este periodo son: del 60 al 63 y del 68 al 82, estos días son los que no aparecen marcados en la Figura 3.2. La manera de realizar la selección fue mediante la evaluación de las imágenes tomadas por la cámara web junto con la revisión de parámetros como radiación solar y HR. Desafortunadamente, hubo algunos periodos en los que no hubo mediciones; durante los días 60 y 61 no hay datos para las propiedades físicas y ópticas de las partículas ni para las condiciones meteorológicas en el sitio, debido a problemas con el almacenamiento de los datos. La falta de información en los días 80 y 81 en las concentraciones de la composición química de las partículas fue ocasionada por la avería de una bomba de vacío en el AMS.

Este conjunto de datos se dividió entre los datos medidos dentro de la CMR y fuera de la CMR, con base en el mecanismo que se mencionó en la sección anterior. También se hizo una división de cada una de las categorías anteriores de acuerdo a la dirección de los vientos a escala sinóptica. Es decir, de acuerdo a la hora en que se registró una concentración “x”, se revisó en qué dirección estaba el viento a esa hora y se hizo un cuadro con cada una de las direcciones de viento y las concentraciones medidas con el AMS. Los puntos de referencia que se utilizaron son los que se mencionan en la sección 2.4, es decir, hacia el Noroeste se encuentra el Valle de México, al Suroeste la denominada “Zona Suroeste” y hacia el Este se localiza el Valle de Puebla.

En el Cuadro 3.1, se muestra el promedio de las concentraciones medidas por el AMS, la desviación estándar, la concentración máxima y el número de puntos con información para cada uno de los compuestos medidos con el AMS y dirección de viento.

**Cuadro 3.1 Estadísticos básicos para los diferentes compuestos medidos con el AMS, divididos según la dirección de los vientos y la posición de la CMR, para el periodo de evaluación de la CMR.**

Dirección de viento	Especie	Posición respecto de la CMR*	Promedio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Desv. Estándar ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Máximo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Puntos con valor
Noroeste	Sulfato	Dentro	0.817	0.467	1.909	30
		Fuera	0.492	0.321	0.99	38
	Nitrato	Dentro	1.731	1.029	3.149	30
		Fuera	0.620	0.791	2.522	38
	Amonio	Dentro	0.882	0.471	1.54	30
		Fuera	0.448	0.42	1.266	37
	Carbono Orgánico	Dentro	4.375	2.104	7.22	30
		Fuera	2.078	1.901	5.429	38
Suroeste	Sulfato	Dentro	0.37	0.257	1.068	54
		Fuera	0.518	0.480	2.065	66
	Nitrato	Dentro	0.687	1.389	6.545	54
		Fuera	0.242	0.388	1.496	72
	Amonio	Dentro	0.379	0.459	1.964	54
		Fuera	0.224	0.235	0.95	55
	Carbono Orgánico	Dentro	5.428	6.655	28.989	54
		Fuera	2.168	2.919	12.788	72
Este	Sulfato	Dentro	0.813	0.5109	2.137	95
		Fuera	0.436	0.281	1.211	72
	Nitrato	Dentro	1.164	1.057	6.361	95
		Fuera	0.536	0.717	3.089	72
	Amonio	Dentro	0.76	0.466	2.378	94
		Fuera	0.369	0.319	1.217	71
	Carbono Orgánico	Dentro	7.952	6.1329	35.85	95
		Fuera	3.727	3.348	12.38	72

\*CMR (Capa de Mezcla Regional)

En la Figura 3.4 se muestra una representación grafica del Cuadro 3.1. Es importante mencionar que cada punto corresponde a un promedio de 30 minutos derivado de los promedios cada 5 minutos obtenidos por el AMS.

En el Cuadro 3.1 se puede observar que la dirección de viento predominante es desde el Este, mientras que hubo menos registros de vientos del Noroeste, aproximadamente una tercera parte de los provenientes del Este.

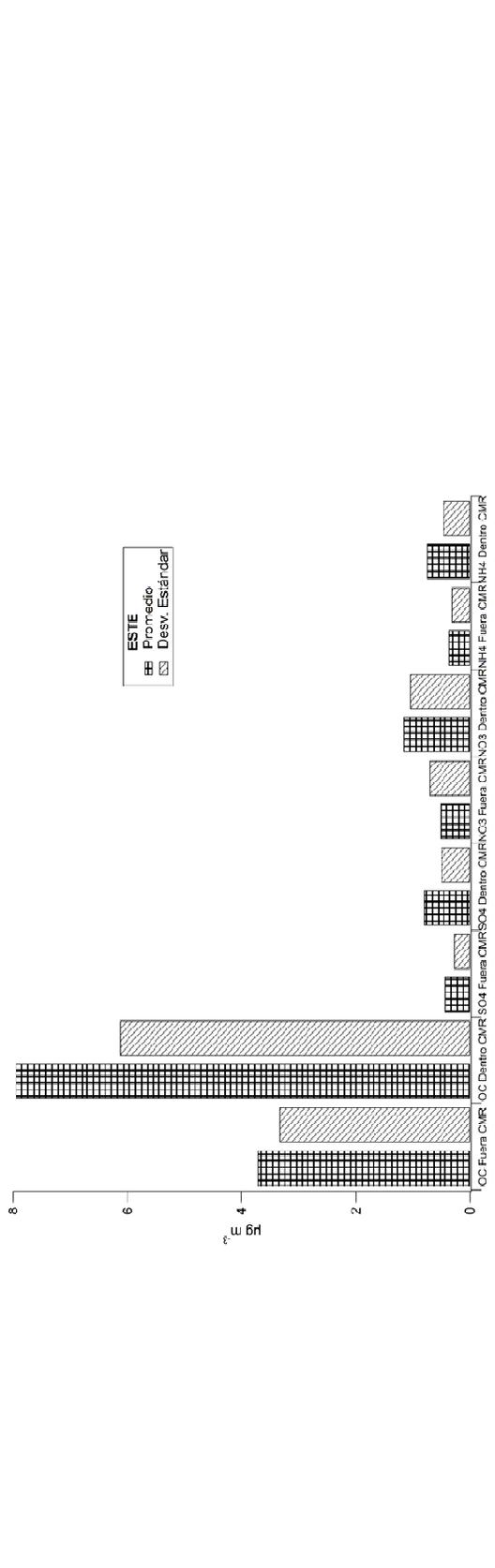
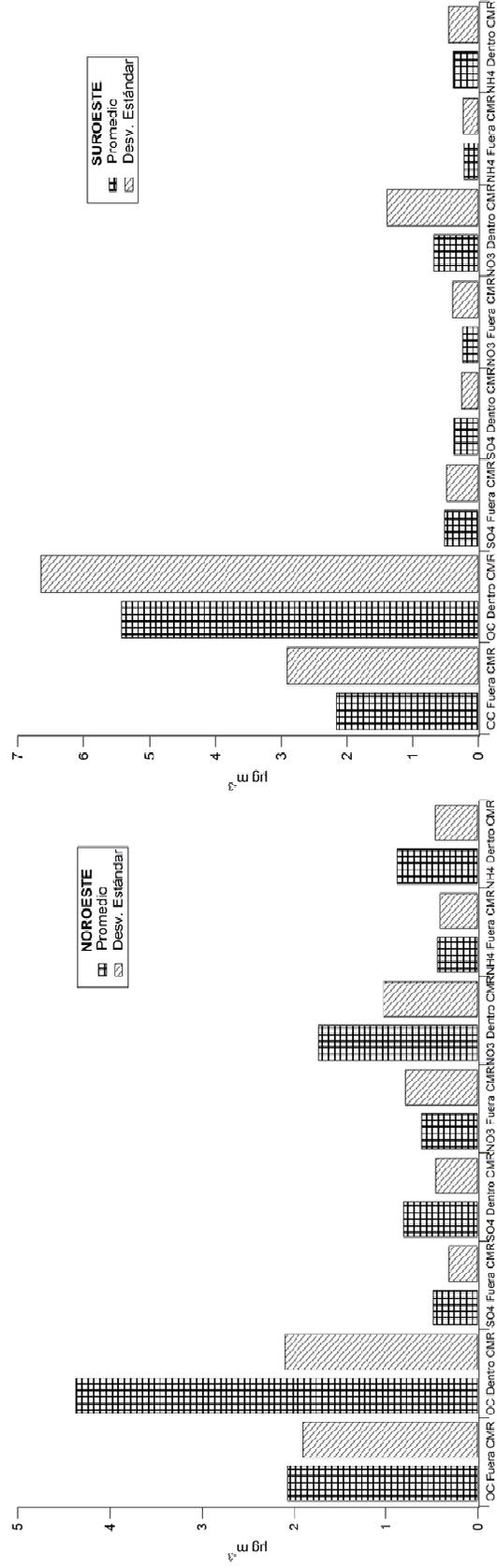
Analizando el Cuadro 3.1 y la Figura 3.4, se puede ver que los promedios de la concentración de Sulfato son similares en magnitud cuando provienen del Noroeste y Este, siendo los vientos del Suroeste los que presentan el promedio más bajo. También se puede observar que con vientos del Suroeste, el promedio para fuera de la CMR es mayor que su símil para dentro de la CMR, lo cual no ocurre con vientos provenientes del Noroeste y Este donde el promedio dentro de la CMR es superior al de fuera de la CMR. Sin embargo, los promedios de las concentraciones de Sulfato para las tres direcciones de viento fuera de la CMR, son muy parecidos en magnitud, lo que puede verse como una concentración de fondo en el lugar y que es afectada cuando la CMR empieza a crecer durante el día, ya que los promedios para dentro de la CMR con direcciones de viento Noroeste y Este aumentan indicando que en la CM y Puebla sí hay emisiones de precursores del Sulfato de Amonio llegando al sitio de mediciones. En cambio, posiblemente en la Zona Suroeste los precursores del Sulfato son emitidos en menor proporción provocando que lleguen menores cantidades de Sulfato de Amonio al sitio de mediciones, produciendo una dilución de la concentración del Sulfato debido al crecimiento de la CMR.

Los promedios de concentraciones del Nitrato, muestran el comportamiento esperado, los promedios son más bajos fuera de la CMR que dentro de la CMR producto de las emisiones transportadas por el crecimiento de la CMR.

Los promedios de las concentraciones de Amonio tienen un comportamiento similar al del Nitrato, los promedios más altos se presentan dentro de la CMR. También es importante mencionar que los promedios de concentraciones más bajos para la parte inorgánica de las partículas son los que se midieron con vientos provenientes del Suroeste, lo cual se puede observar claramente en el

comportamiento de Sulfato, donde al aumentar la CMR habiendo vientos del Suroeste ocurre una disminución en la concentración promedio de Sulfato, suponiendo la llegada de una masa de aire con una menor cantidad de contaminantes, al menos en cuanto a la parte inorgánica se refiere.

En la Figura 3.4, se observa que las concentraciones de OC medidas fueron mucho más altas que las de la parte inorgánica, ya que los promedios de concentraciones de OC son muy superiores a los de las demás especies medidas y se comportan de manera esperada, es decir, los promedios de las concentraciones son menores fuera de la CMR que dentro de la CMR. Los promedios de concentración de OC son similares en las tres direcciones de vientos a diferencia de la parte inorgánica donde se pudo observar que la Zona Suroeste es la que menos aerosoles con compuestos inorgánicos arrastra al sitio. Esta poca diferencia entre los promedios de OC, posiblemente se debe a emisiones de la combustión de hidrocarburos, principalmente utilizada para transporte, aunque también hay un aporte de las emisiones biogénicas en el parque donde se encuentra el sitio de mediciones.

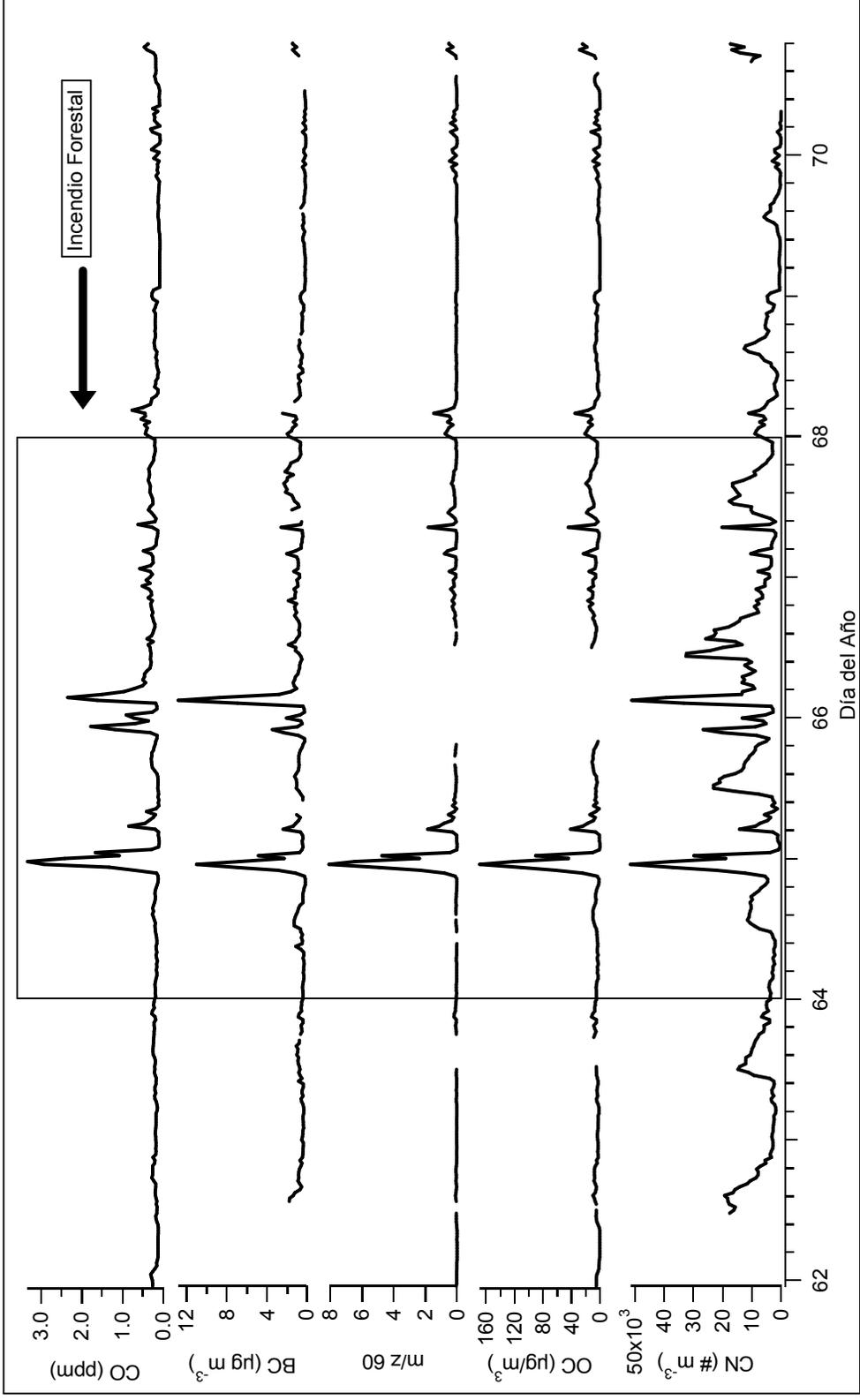


**Figura 3.4** Gráfica de estadísticos de tendencia central para los diferentes compuestos medidos con el AMS, divididos según la dirección de los vientos y la posición de la CMR, para el periodo de evaluación de la CMR.

### 3.2.1.2 *Periodo con influencia de incendios forestales*

En el centro de México, el mes de marzo es normalmente parte de la temporada con escasas lluvias, por lo que se considera seca (Jáuregui, 2000). Esto aumenta el riesgo de incendios forestales, lo cual sucedió durante el mes de marzo 2006 en un lapso de cuatro días que fueron del 64 al 67.

El periodo de incendio se clasificó con base en un compuesto indicador de la quema de celulosa llamado Levoglucosan (Jordan et al., 2006). Se utilizó este indicador debido a que se trataba de un incendio forestal en donde una gran parte de la biomasa quemada proviene de los árboles. Al ser ionizadas dentro del AMS, las moléculas de Levoglucosan producen fragmentos con un  $m/z$  de 60, durante este periodo se vio un aumento en la intensidad de este  $m/z$ , por lo que este se tomó como un indicador de la presencia de Levoglucosan. Desafortunadamente, por limitaciones de técnica, la medición del  $m/z$  60 sólo es cualitativa. Para poder hacer una mejor clasificación de este periodo, también se tomaron en cuenta las concentraciones medidas de BC, CN, OC, así como del CO, que es un indicador de emisiones primarias de combustión. Las series de tiempo de las concentraciones de las especies mencionadas se muestran en la Figura 3.5.



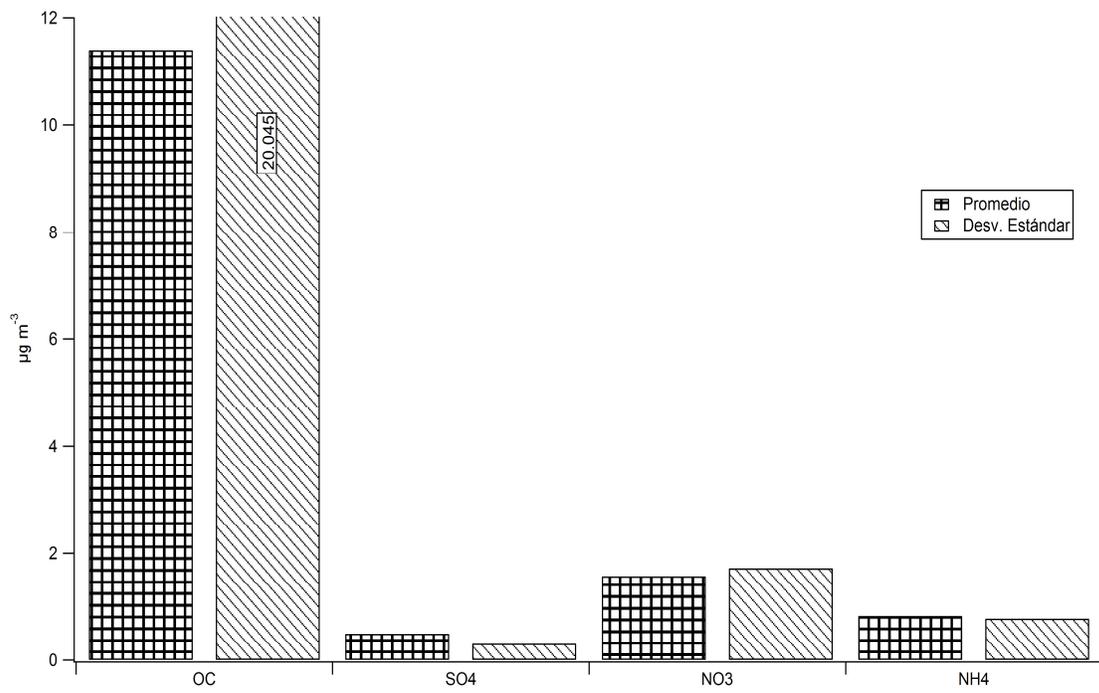
**Figura 3.5** Series de tiempo para definir el periodo de incendios forestales.

Debido a la influencia del incendio forestal en las mediciones hechas durante este periodo, no se hizo la clasificación con los vientos a escala sinóptica ya que gran parte de las partículas medidas se estaban produciendo localmente. En el Cuadro 3.2 se muestra el promedio, la desviación estándar de las concentraciones de la composición química de las partículas medidas durante el periodo de incendios, así como la concentración máxima medida y en la Figura 3.6 se muestran gráficamente el promedio y la desviación estándar.

Al analizar el Cuadro 3.2 y la Figura 3.6, se observa las concentraciones de OC fueron las más altas, debido a las emisiones del incendio. También hubo aumentos aunque mucho menos notorios en la parte inorgánica de las partículas, exceptuando al Sulfato, que no presentó algún cambio notorio.

**Cuadro 3.2** Estadísticos básicos para los diferentes compuestos medidos con el AMS para los días influenciados por incendios forestales.

Especie	Promedio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Desv. Estándar ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Máximo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Puntos con valor
Sulfato	0.496	0.306	1.496	153
Nitrato	1.57	1.719	13.59	161
Amonio	0.828	0.778	6.183	161
Carbono Orgánico	11.403	20.045	168.7	161



**Figura 3.6** Grafica de estadísticos de tendencia central para los diferentes compuestos medidos con el AMS, para el periodo de incendios forestales.

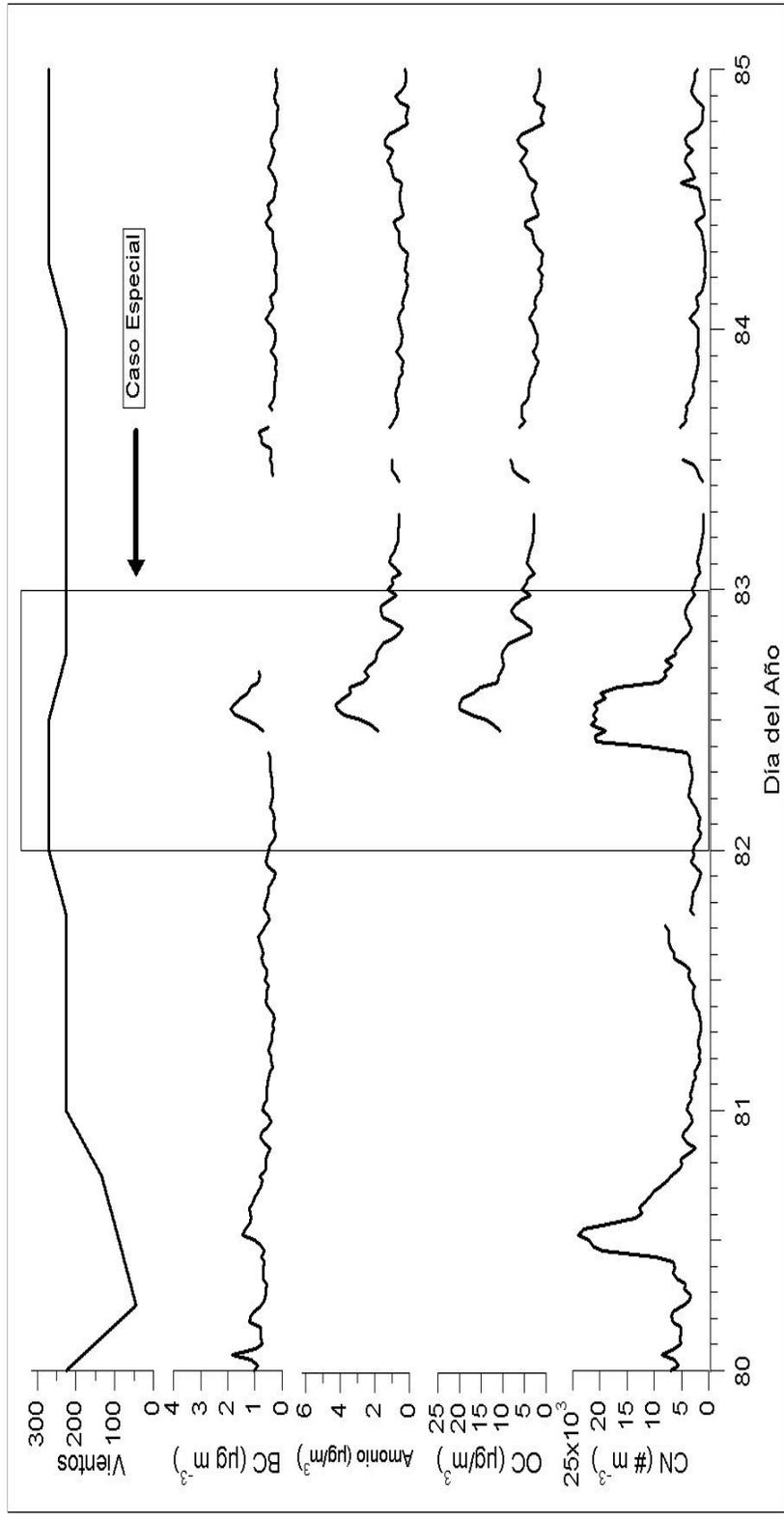
### 3.2.1.3 *Caso especial*

En esta sección se mostrarán con más detalle las mediciones durante el caso especial. En la Figura 3.7, se muestran las series de tiempo de algunas propiedades de las partículas así como la dirección de los vientos a escala sinóptica, reportada por el NCEP.

Como ya se mencionó anteriormente, no se cuenta con las mediciones de las propiedades químicas de las partículas debido a una falla en el equipo; sin embargo, se puede observar en la Figura 3.7 que durante el caso especial hay un aumento en las concentraciones, principalmente en la de CN. Durante este periodo se registraron vientos del Suroeste y Oeste.

El Cuadro 3.3 se construyó con estadísticos básicos y es similar a los mostrados en las secciones anteriores. En la Figura 3.8, se muestran de manera grafica el promedio de concentración y la desviación estándar que se reportan en el Cuadro 3.3.

Al observar el Cuadro 3.3 y la Figura 3.8, se nota que las concentraciones de OC en partículas son mayores a las concentraciones de compuestos inorgánicos como ha sido una constante en los otros periodos y como ya se ha mencionado es probablemente ocasionado por las emisiones generadas en la combustión de hidrocarburos, que en este caso es posible asociar a emisiones de la CM (con vientos del Oeste), en la cual como ya se mencionó en el Capítulo uno, la cantidad de Oxígeno en el aire es menor en la CM que a nivel del mar, lo que afecta de manera negativa a la eficiencia de combustión. También se debe hacer notar que las concentraciones del Nitrato y Amonio aumentaron aunque en menor cantidad y el Sulfato no presento modificación notable en su comportamiento con respecto al periodo de evaluación de la CMR.

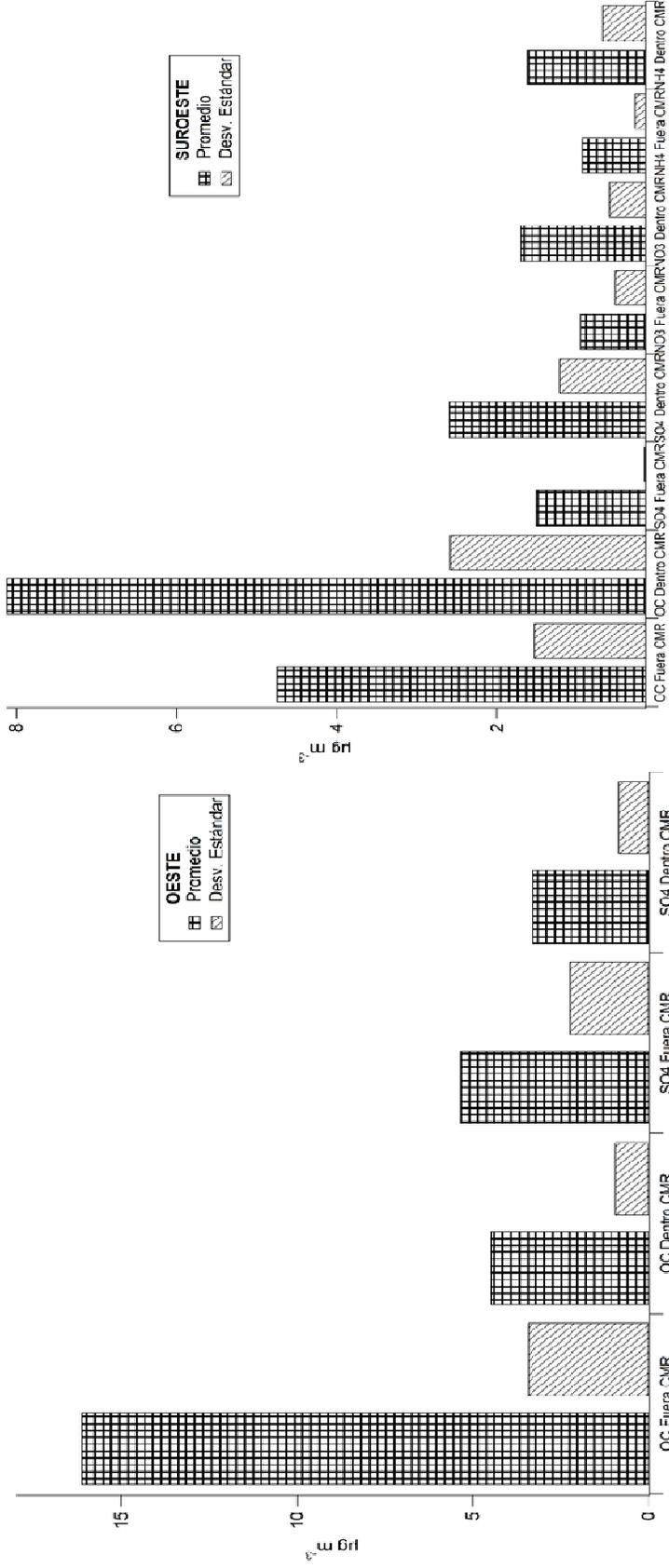


**Figura 3.7** Series de tiempo durante el caso especial.

**Cuadro 3.3 Estadísticos básicos para los diferentes compuestos medidos según la dirección de los vientos, para el caso especial.**

Dirección de viento	Especie	Posición respecto de la CMR*	Promedio ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Desv. Estándar ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Máximo ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Puntos con valor
Oeste	Sulfato	Dentro	5.349	2.25662	8.609	9
		Fuera	---	---	---	0
	Nitrato	Dentro	5.349	2.25662	8.609	9
		Fuera	---	---	---	0
	Amonio	Dentro	3.28667	0.855769	4.256	9
		Fuera	---	---	---	0
	Carbono Orgánico	Dentro	16.1329	3.43614	20.082	9
		Fuera	---	---	---	0
Suroeste	Sulfato	Dentro	2.60233	1.23004	4.444	15
		Fuera	1.5135	0.174655	1.637	2
	Nitrato	Dentro	1.71467	0.613396	2.498	15
		Fuera	0.9645	0.529623	1.339	2
	Amonio	Dentro	1.63753	0.695663	2.656	15
		Fuera	0.9415	0.289207	1.146	2
	Carbono Orgánico	Dentro	8.11587	2.59531	11.227	15
		Fuera	4.7495	1.53796	5.837	2

\*CMR (Capa de Mezcla Regional)



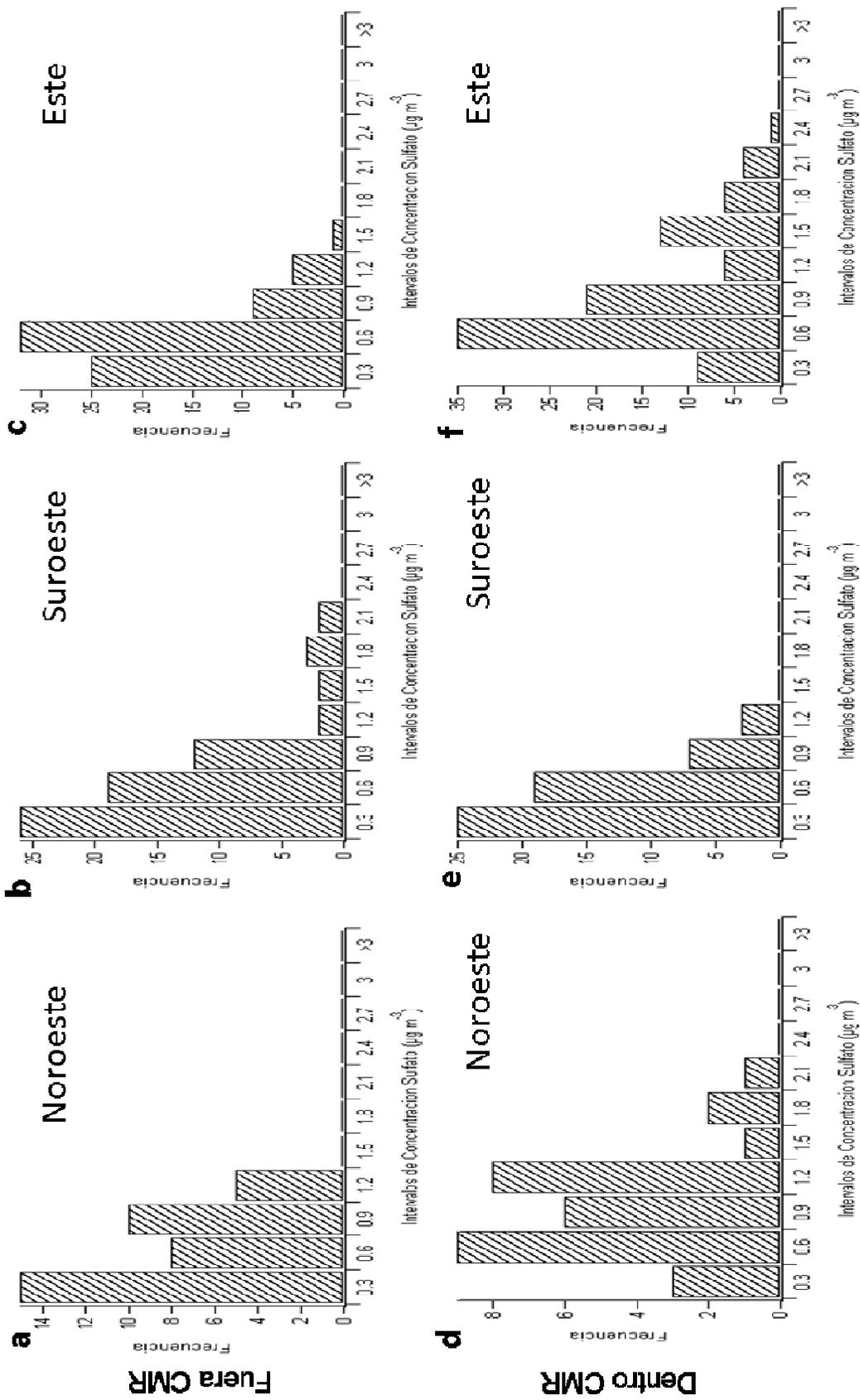
**Figura 3.8** Grafica de estadísticos de tendencia central para los diferentes compuestos medidos con el AMS, para el caso especial.

### 3.2.2 Histogramas de frecuencia

En esta sección se presentan los histogramas de frecuencia para las concentraciones de las diferentes especies medidas por el AMS. Estos histogramas se construyeron sólo con los datos del periodo para la evaluación de la CMR, separándolos según la posición de la CMR para los compuestos medidos con el AMS y la dirección de viento. Un histograma de frecuencia, al límite de muchas observaciones sirve como una distribución de probabilidad. Esta forma de presentar los datos es útil para poder identificar grupos de datos distintos de la mayoría o picos que en las series de tiempo son más difíciles de detectar.

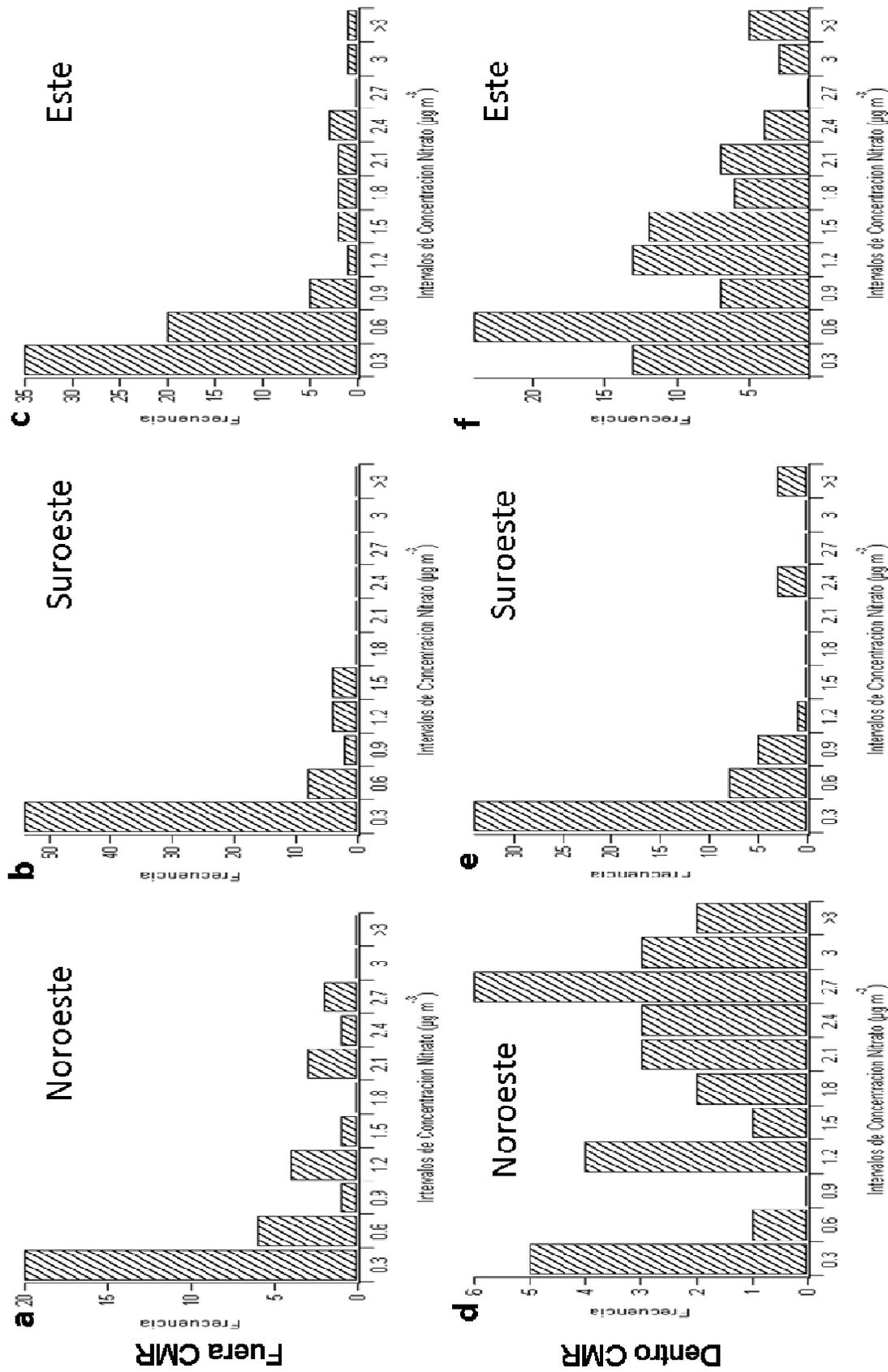
En las Figuras 3.9a, b, c, se muestran los histogramas para el Sulfato, hechos para cada dirección de viento fuera de la CMR y en las Figuras 3.9d, e, f, se encuentran los histogramas construidos con las mediciones dentro de la CMR separados según la dirección del viento. En la Figura 3.9a, se muestra el histograma con vientos del Noroeste fuera de la CMR, se puede observar que tiene una forma cercana a la mitad de una distribución de Gauss, aunque muestra un segundo pico a los  $0.9 \mu\text{g m}^{-3}$ , al revisar esto con la serie de tiempo, se observa que durante el día 61 con vientos del Noroeste hubo concentraciones altas de Sulfato, posiblemente partículas arrastradas desde la CM, lo mismo ocurre en la Figura 3.9d donde es más evidente la presencia de este pico con un pequeño grupo de datos en las concentraciones más altas. En la Figura 3.6b, el histograma de las concentraciones medidas con vientos del Suroeste fuera de la CMR, muestra lo que se asemeja a la mitad de una distribución tipo Gauss, sin embargo hay un grupo de datos en los intervalos de concentración más grandes, el cual corresponde a un periodo durante la noche del día 69 que presentó concentraciones altas sólo en el Sulfato y posiblemente sean partículas con Ácido Sulfúrico provenientes del Popocatépetl, aunque esto tendría que comprobarse con algunos aumentos en la concentración del Dióxido de Azufre. En la Figura 3.9e están las concentraciones de Sulfato medidas dentro de la CMR, donde no se ven grupos de datos distintos, por lo que no se observan eventos que hayan causado un aumento inusual en la serie de tiempo.

El histograma fuera de la CMR con vientos del Este mostrado en la Figura 3.9c se asemeja a lo que podría ser una distribución de Gauss, sin ningún grupo de datos que muestren alguna cosa extraordinaria durante los periodos con viento del Este. Por otro lado, el histograma dentro de la CMR mostrado en la Figura 3.9f, si muestra un máximo en  $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ , lo que muestra un aumento inusual en la serie de tiempo del Sulfato, este aumento corresponde a un pico en las concentraciones durante el día 75, el cual también lo presentan las demás especies en sus respectivas series de tiempo, por lo que se puede asociar a que en ese día hubo un aumento en el transporte de partículas desde Puebla a la zona del sitio de mediciones.



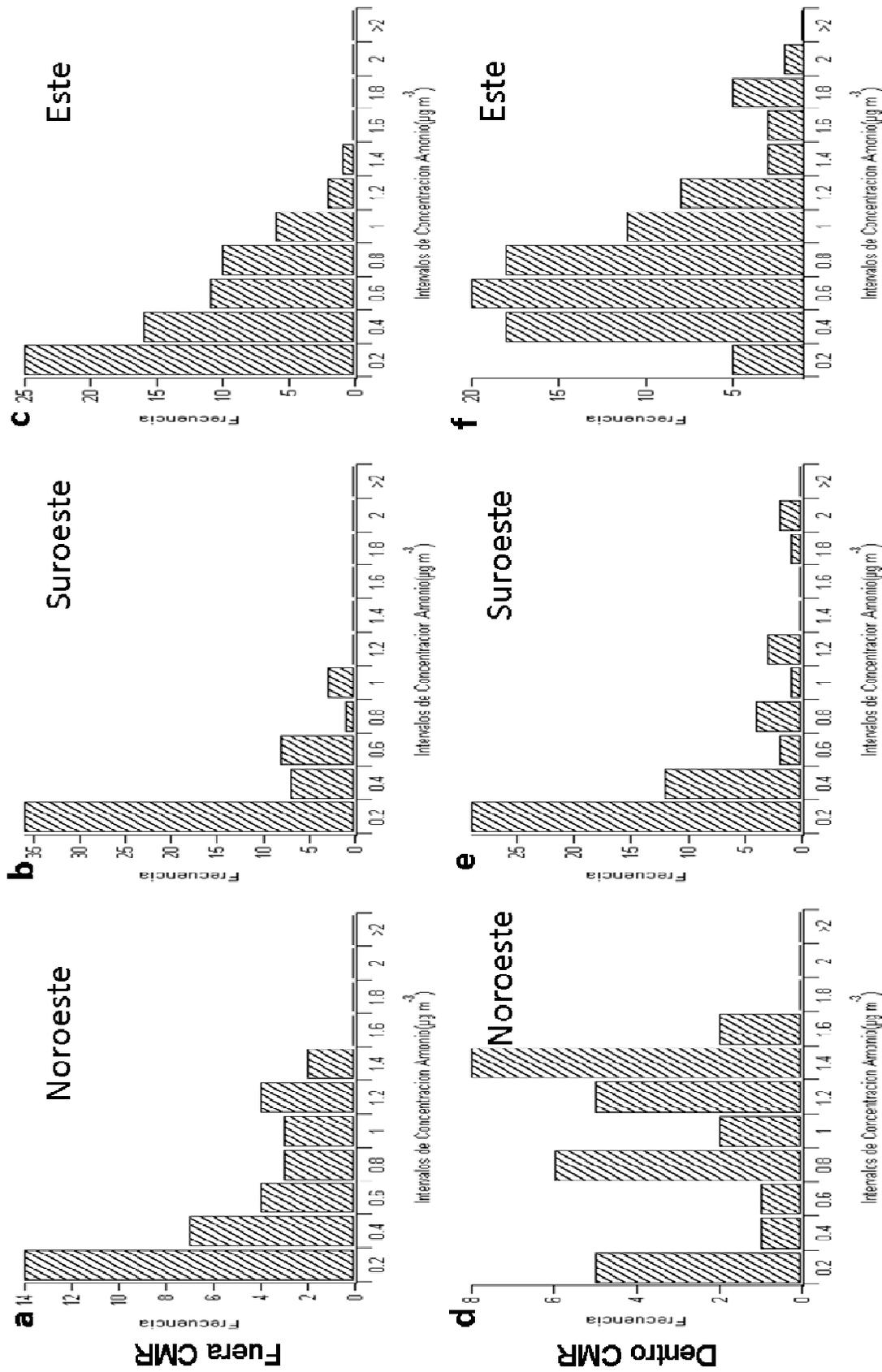
**Figura 3.9 Histogramas de frecuencia para las concentraciones de Sulfato.**

En las Figuras 3.10a, b, c, están los histogramas de frecuencia obtenidos para las concentraciones del Nitrato, medidas fuera de la CMR. En la Figura 3.10a, se puede observar que hay al menos un par de grupos de datos con baja frecuencia, es posible que esto sea debido a partículas provenientes de la CM que contienen una mayor cantidad de residuos de la combustión de combustibles fósiles como las gasolinas y el diesel, la Figura 3.10d es para vientos del Noroeste dentro de la CMR, donde se ve que la distribución está desplazada hacia los intervalos de concentración más grandes, lo que posiblemente sea debido a que el pico de Nitrato que se presenta con vientos del Noroeste es de aproximadamente medio día de ancho. Con los vientos del Suroeste fuera de la CMR, vinieron concentraciones muy bajas, como se muestra en la Figura 3.10b y no se aprecia algún grupo de datos que tengan un comportamiento distinto, por otro lado, en la Figura 3.10e se ven algunos datos con concentraciones altas, al revisar esto en la serie de tiempo de concentraciones de Nitrato se vio que pertenecen uno de los picos más altos de las concentraciones de Nitrato durante la tarde del día 70, posiblemente debido al transporte de partículas provenientes de la Zona Suroeste, ya que es un aumento que se ve en todas las especies medidas. Con vientos provenientes del Este fuera de la CMR se construyó la Figura 3.10c, donde se puede ver que más del 50% de las concentraciones caen en intervalos de concentración menores a  $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$ , hacia la derecha del histograma se observa un grupo de datos con frecuencia muy baja, el cual se debe a un pico en la serie de tiempo del Nitrato durante el día 71, la Figura 3.10f muestra que hubo más picos que fuera de la CMR, lo cual es posible que sea ocasionado por el crecimiento de la CMR y el flujo de contaminantes de la Ciudad e Puebla, el principal de estos picos ocurrió durante el día 75, donde también se registró un pico para el Sulfato.



**Figura 3.10** Histogramas de frecuencia para las concentraciones de Nitrito.

En las Figuras 3.11a, b, c, se pueden observar los histogramas construidos con datos de Amonio, fuera de la CMR. En los histogramas para el Amonio se espera que su comportamiento sea una mezcla de los comportamientos del Sulfato y Nitrato, ya que todo el Amonio medido se encontraba en forma de Sulfato de Amonio y Nitrato de Amonio, como se explicará en la sección 4.4. En la Figura 3.11a, se muestra el cuadro de frecuencias con vientos del Noroeste fuera de la CMR donde se observa un grupo de datos en intervalos con concentraciones altas, lo que indica el pico que han mostrado todas especies durante el día 61 con contaminantes provenientes de la CM, en la Figura 3.11d se aprecia el histograma para el Noroeste dentro de la CMR, se observa que hubo mucha variación en las mediciones del Amonio, presentando la frecuencia más alta en  $1.4 \mu\text{g m}^{-3}$ , este comportamiento de la distribución es debido a que las concentraciones altas de Amonio se mantienen por cerca de medio día lo que ocasiona un desplazamiento a intervalos mayores de la concentración de Amonio. En la Figura 3.11b, las concentraciones con vientos del Suroeste fuera de la CMR muestran que siempre fueron menores a  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  y se observa una fluctuación normal de las concentraciones, la Figura 3.8e contiene el histograma con concentraciones provenientes del Suroeste dentro de la CMR, se observa que hay un par de grupos de datos en concentraciones más altas, lo cual se debe principalmente a un pico durante el día 70 y esto ocurre en todas las especies medidas, incluso gases como monóxido y óxido de carbono y BC. Los histogramas con vientos del Este se muestran en las Figuras 3.11c y 3.11f, las dos muestran un comportamiento cercano a una distribución de Gauss, aunque el histograma para las concentraciones dentro de la CMR muestra un grupo de datos con poca frecuencia en concentraciones altas, lo cual indica la presencia de un pico, el cual se registro durante el día 75 y al igual que durante el día 70 es común para todas las especies.



**Figura 3.11** Histogramas de frecuencia para las concentraciones de Amonio.

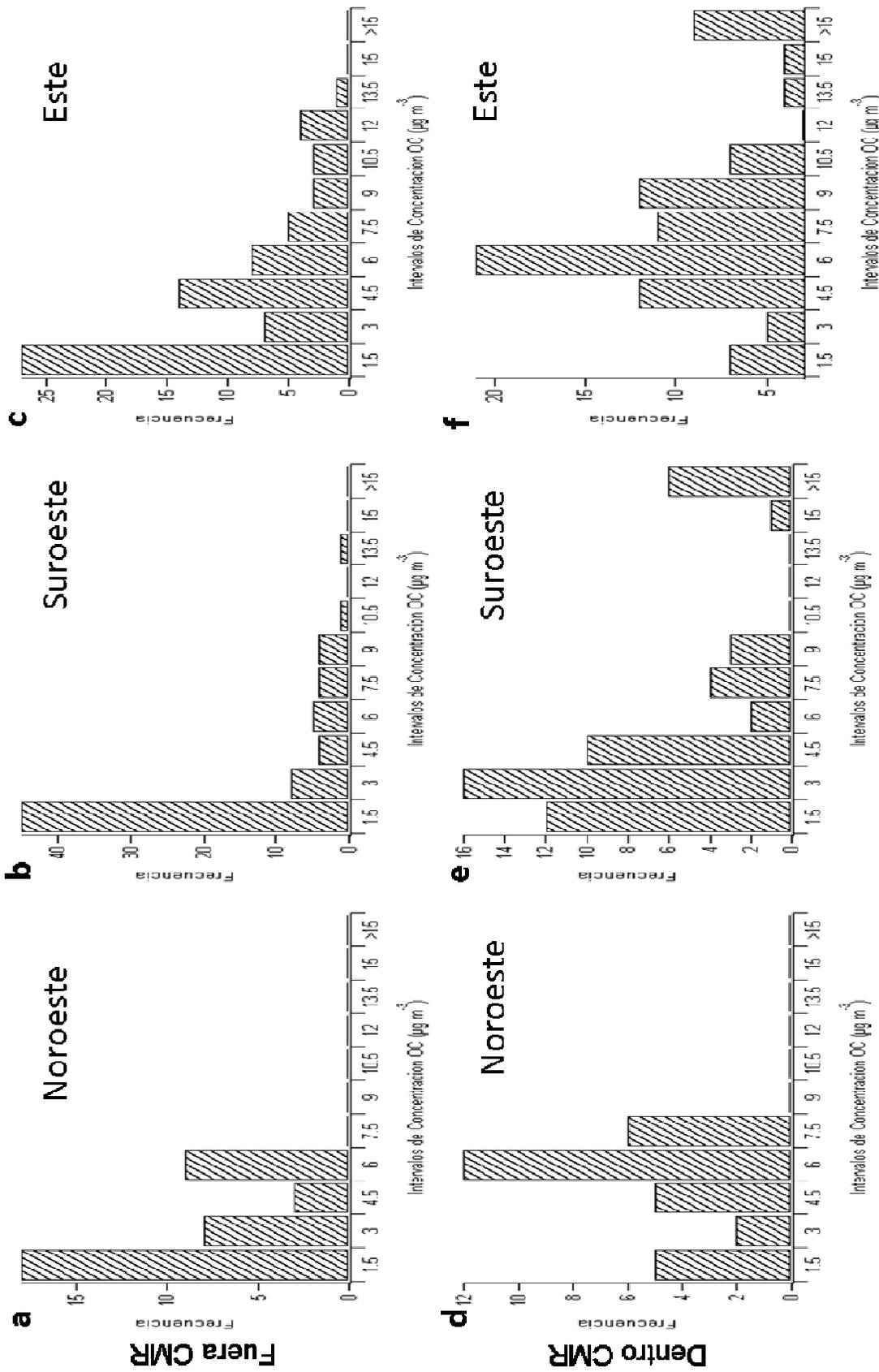
Al analizar las Figuras 3.9, 3.10, 3.11, se puede concluir que, los procesos que aportan a las concentraciones de Nitrato y Sulfato son muy distintos entre sí, debido a su dependencia en las reacciones químicas que se llevan a cabo en la atmósfera (las cuales se mencionan en la sección 4.4) y éstas a su vez en las concentraciones de los gases precursores (como  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$ ) y de las condiciones meteorológicas, las cuales dictarán las distintas velocidades de reacción a las que se llevarán a cabo los procesos atmosféricos.

En la Figura 3.12 se encuentran representadas con histogramas las frecuencias para las concentraciones de OC obtenidas en las diferentes condiciones de la CMR y direcciones de viento. Se puede observar que las concentraciones fueron muy variables y que las distribuciones tienen comportamientos complejos. Esto puede ser debido al transporte de partículas con OC desde los basamentos urbanos cercanos, sin embargo durante el desarrollo del proyecto se observaron diversos incendios provocados con fines agrícolas en los alrededores del sitio de mediciones, pero éstos no fueron tan grandes ni estuvieron tan cerca como durante el periodo marcado de incendios. Estos eventos bien pudieron haber contribuido a las fluctuaciones de todas las concentraciones de partículas, sin embargo como se mostró en la sección 3.2.1 las concentraciones de los compuestos inorgánicos no se ven muy afectadas por la quema de biomasa, en cambio si pueden forzar a fluctuaciones en las mediciones del OC.

En las Figuras 3.12a, b, c, se muestran los histogramas obtenidos en condiciones fuera de la CMR. Las concentraciones con vientos del Noroeste fuera de la CMR se presentan en la Figura 3.12a, hay una alta frecuencia en concentraciones bajas y muestra una mayor frecuencia en el ultimo intervalo donde hubo datos, lo que refleja las máximas concentraciones medidas durante el periodo con vientos del Noroeste, en la Figura 3.12d se aprecia el histograma con vientos del Noroeste dentro de la CMR, muestra que la distribución esta un poco desplazada hacia la derecha, lo cual indica que el pico que se presenta con vientos del Noroeste tuvo concentraciones altas durante gran parte del periodo con esta dirección de viento. En la Figura 3.12b, está el histograma con vientos del Suroeste fuera de la CMR, se puede ver claramente que en el intervalo más

pequeño se registraron la mayoría de las concentraciones, aunque hacia la derecha se ve un grupo con frecuencia baja, lo cual corresponde a un pequeño pico medido durante la noche del día 69 y la madrugada del día 70, este aumento también se vio en la serie de tiempo del CO lo que sugiere que son emisiones primarias, la Figura 3.12e muestra el histograma dentro de la CMR con vientos del Suroeste, se observan un par de grupos de datos que difieren de los demás, estos datos pertenecen al pico que se presenta durante la tarde del día 70 y que ya se mostró que también se ve en las demás especies medias por el AMS.

Las concentraciones con vientos del Este fuera de la CMR se presentan en la Figura 3.12c, donde se observa que en general los datos muestran un comportamiento normal, sin embargo, hay algunos intervalos que presentan una frecuencia diferente, lo cual es debido a los picos durante el día 75, el efecto de este pico se puede ver con mayor claridad en la Figura 3.12f, donde aunque se muestra una distribución de tipo Gauss, también se ven concentraciones mayores a  $15 \mu\text{g m}^{-3}$ .



**Figura 3.12** Histogramas de frecuencia para las concentraciones del Carbono Orgánico.

### **3.2.3 Distribuciones de concentración y normalizadas en función del tamaño de partícula**

#### *3.2.3.1 Distribuciones de concentración en función del diámetro*

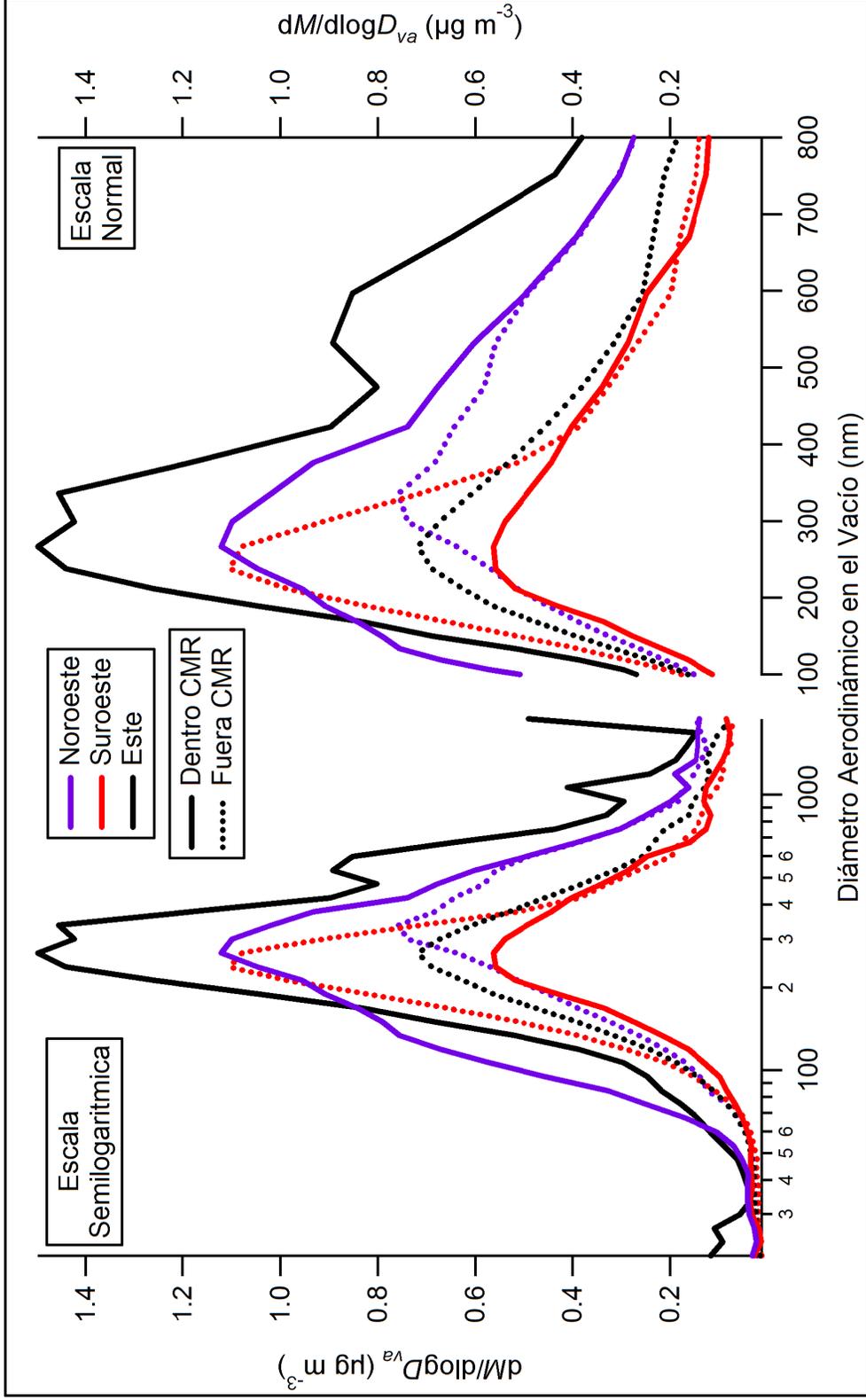
Para éstas distribuciones se utilizaron los criterios ya mencionados en secciones anteriores, para la separación de los datos según su procedencia. Es necesario aclarar que las distribuciones de tamaño mostradas en las Figuras 3.13, 3.14, 3.15, 3.16 se construyeron con los datos obtenidos durante el periodo de evaluación de la CMR mencionado en la sección 3.2.1.1.

En la Figura 3.13, se muestran las distribuciones de concentración en función del tamaño de partícula para el Sulfato. En esta Figura hay tres observaciones principales. La primera es que las formas de las tres curvas dentro la CMR son muy diferentes entre sí. La curva de Suroeste tiene una forma lognormal (ver que la escala del eje 'X' es logarítmica en la Figura de la derecha, por lo que una forma lognormal parecerá como una curva normal). La curva del Noroeste muestra un pequeño hombro a la izquierda del modo principal, lo cual sugiere generación de partículas durante el transporte de los contaminantes. La distribución del Este también es multimodal con el modo principal cercano a los 290 nm y otro más grande alrededor de los 550 nm, lo cual sugiere crecimiento de partículas durante el transporte.

La segunda observación es que las concentraciones de Sulfato son más altas en las distribuciones dentro de la CMR con vientos del Este y Noroeste que las concentraciones con vientos del Suroeste, lo cual concuerda con lo mostrado en los histogramas para las concentraciones de Sulfato en la sección anterior. Finalmente, la tercera observación es que los diámetros de los máximos principales son similares dentro y fuera de la CMR, excepto para el caso con aire del Noroeste fuera de la CMR. En este caso el máximo cae en un diámetro más grande.

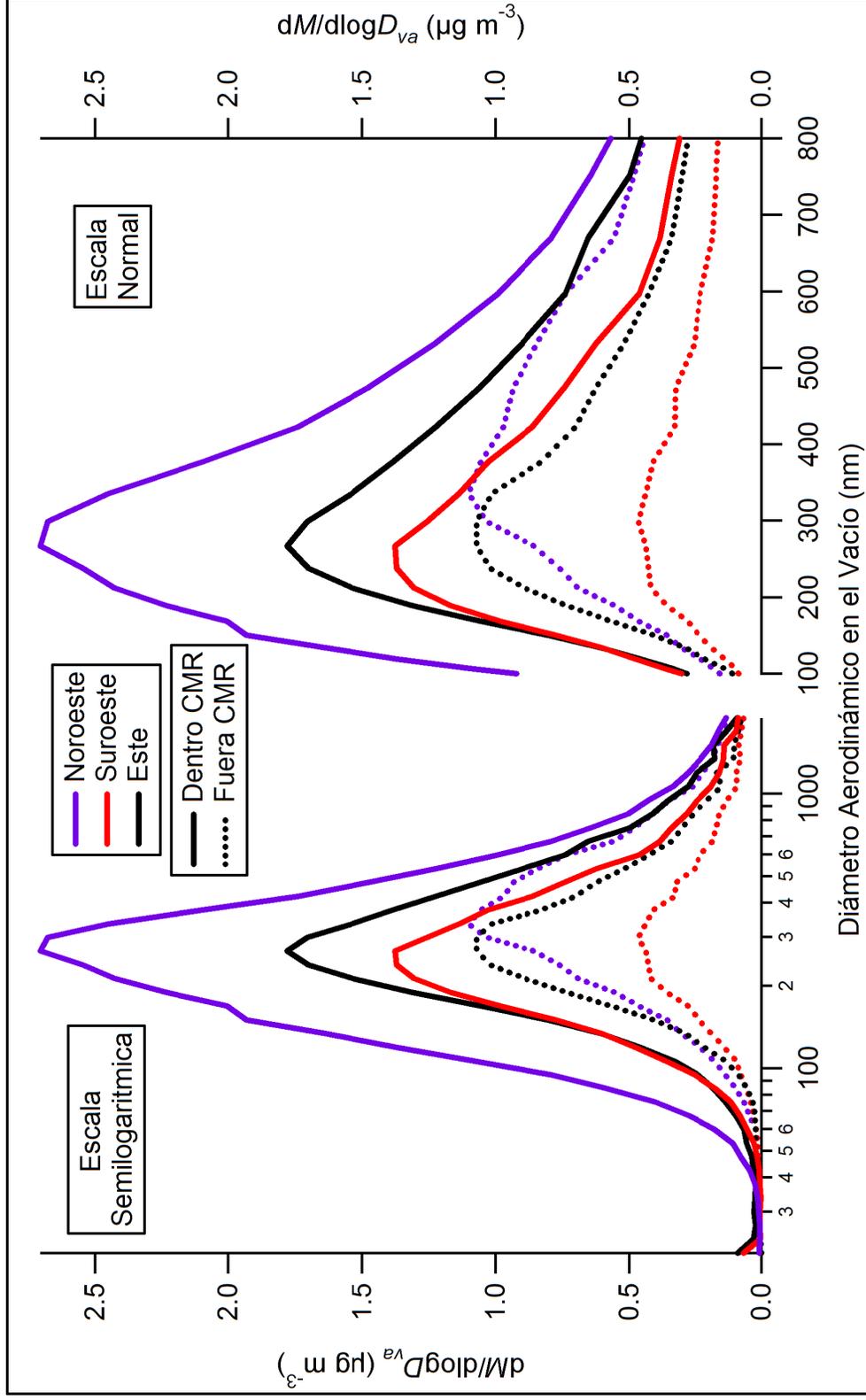
La distribución de partículas que vienen del Noroeste dentro de la CMR se muestra como la distribución más ancha hacia la izquierda, en diámetros más pequeños (alrededor de 150 nm), lo que sugiere crecimiento de partículas por condensación de compuestos semivolátiles o bien generación de partículas

nuevas durante el transporte de los contaminantes al sitio de mediciones. La distribución con vientos del Este muestra un hombro en aproximadamente 550 nm sugiriendo crecimiento de partículas por procesos de coagulación. Este comportamiento de las distribuciones hace notar que la naturaleza de las partículas con Sulfato varía en función del origen del aire.



**Figura 3.13** Distribución de concentraciones en función del tamaño de las partículas con Sulfato, según la dirección de viento.

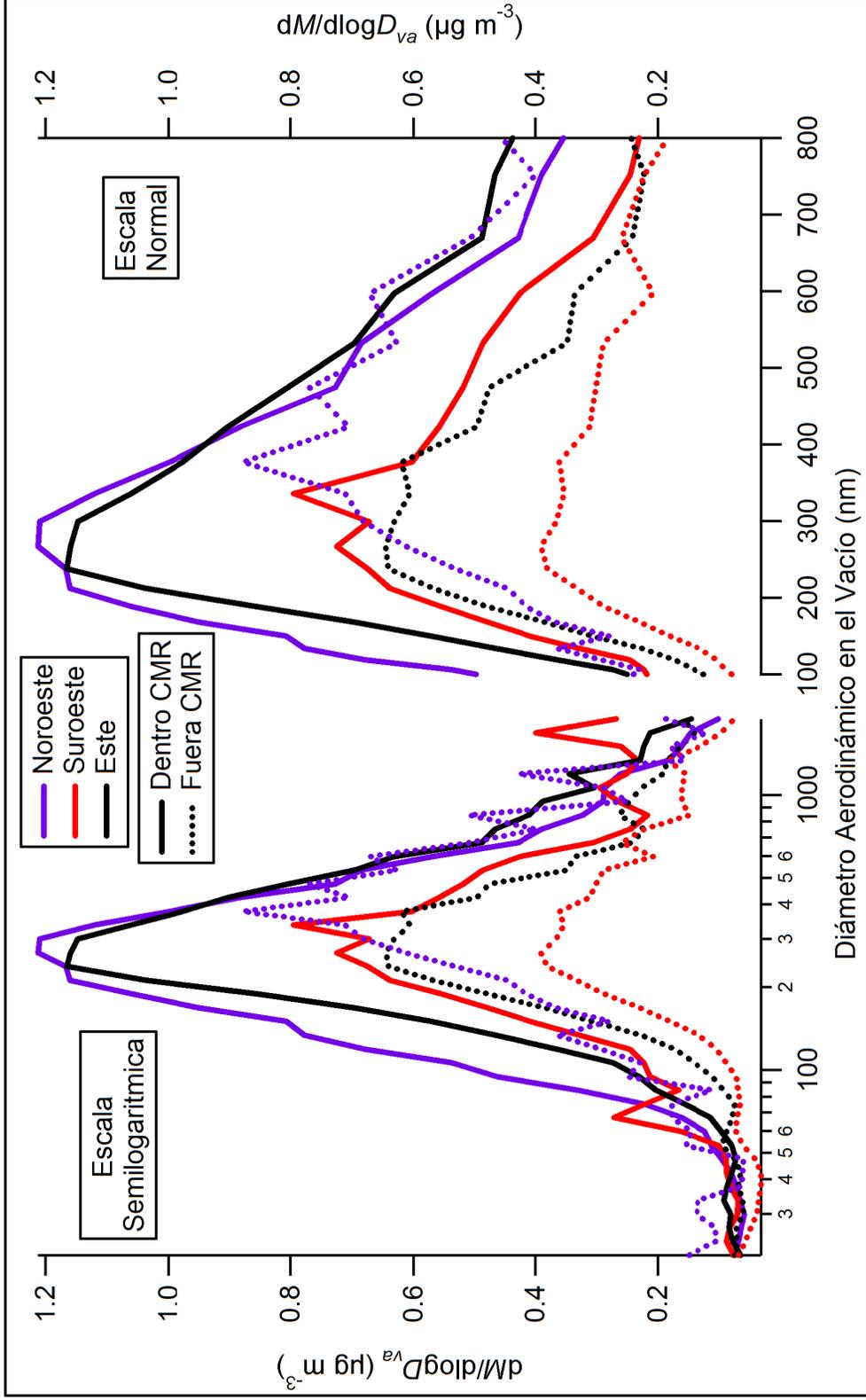
En la Figura 3.14, se muestran las distribuciones de concentración en función del diámetro para las partículas con Nitrato. Se observa que la distribución más ancha y con las concentraciones más altas es la de las partículas que vienen del Noroeste dentro de la CMR. Esta distribución con vientos del Noroeste y dentro de la CMR muestra un hombro aproximadamente a los 150 nm, sugiriendo crecimiento o generación de partículas durante el transporte, al igual que en el caso del Sulfato. Casi todas las distribuciones muestran un modo aproximadamente a los 270 nm, con excepción de la distribución con vientos del Noroeste fuera de la CMR, donde el modo es aproximadamente 350 nm. Es de destacar que los modos de las distribuciones de la categoría “fuera de la CMR” son ligeramente más grandes a los modos de las distribuciones “dentro de la CMR” y al igual que con el Sulfato, la distribución con vientos del Noroeste muestra un modo ligeramente mayor al de todas las demás distribuciones. El comportamiento del Nitrato cuando el aire viene del Noreste y fuera de la CMR es similar al del Sulfato, ya que las dos distribuciones muestran un hombro del lado izquierdo en diámetros pequeños.



**Figura 3.14** Distribución de concentraciones en función del tamaño de las partículas con Nitrato, según la dirección de viento.

En la Figura 3.15, se muestran las distribuciones de concentración en función del diámetro para las partículas con Amonio. Se puede ver que las distribuciones del Noroeste y Este dentro de la CMR tienen concentraciones similares, aunque la distribución del Noroeste es más ancha al igual que en el caso del Sulfato. También se puede observar que la distribución del Noroeste fuera de la CMR, muestra un modo mayor que las demás distribuciones aproximadamente a los 350 nm. Las distribuciones con vientos del Suroeste y la distribución con vientos del Este fuera de la CMR, muestran un modo cercano a los 290 nm, similar al de las distribuciones del Noroeste y Este dentro de la CMR.

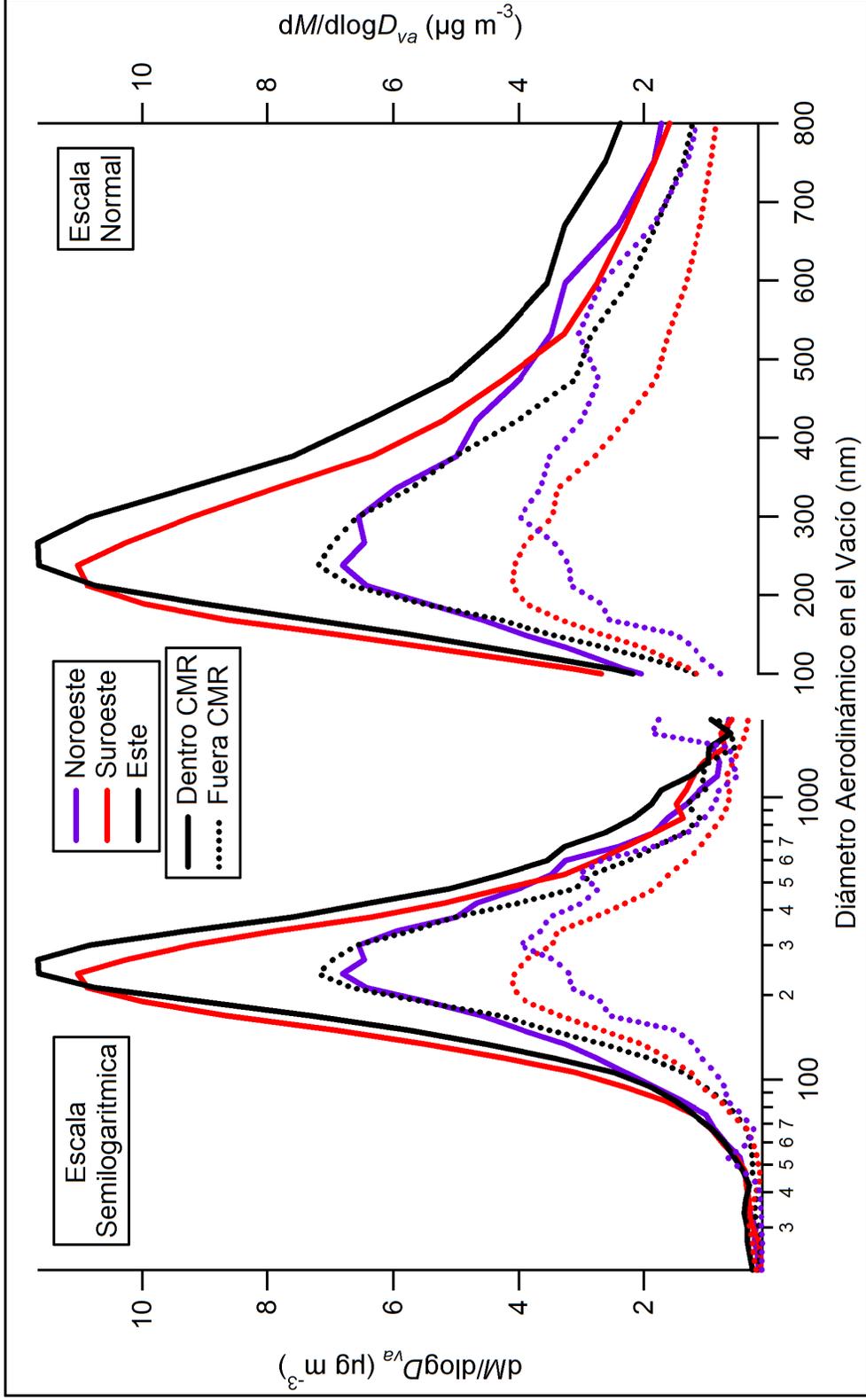
Al igual que en la Figura 3.14 y la Figura 3.13 (pero menos visible), en la distribución para vientos del Noroeste dentro de la CMR, se puede ver un pequeño hombro en diámetros pequeños, aproximadamente 150 nm. Esto se debe a que casi todo el Nitrato, Sulfato y Amonio se encuentran en las partículas en forma de Sulfato de Amonio y Nitrato de Amonio. Es importante recordar que la distribución de las concentraciones del Amonio es más complicada que las del Sulfato y Nitrato, ya que el Amonio viene de partículas que contienen Nitrato y Sulfato de Amonio.



**Figura 3.15** Distribución de concentraciones en función del tamaño de las partículas con Amonio, según la dirección de viento.

Finalmente, en la Figura 3.16 se encuentran las distribuciones de concentración en función del diámetro de las partículas para el OC. A pesar de lo que se esperaba, las concentraciones más altas no las presentan las distribuciones con vientos del Noroeste, sino la distribución de partículas procedentes del Este dentro de la CMR, siguiéndole la distribución con partículas del Suroeste dentro de la CMR, lo cual posiblemente se debe a la diferencia en el uso de combustibles para el transporte entre una zona y otra. En un trabajo fuera del alcance de esta tesis, presentado en la “AGU Joint Assembly 2007” durante mayo 2007 en Acapulco Gro., se hicieron comparaciones con gases como el Monóxido de Carbono y Carbono Negro, encontrando que la razón de Monóxido de Carbono y Carbono Negro aumenta cuando los vientos vienen del Noroeste y disminuye cuando hay vientos del Este. Ésto demuestra que las proporciones de gasolina y diesel que se utilizan en cada zona son distintas y muy probablemente la razón por la que se ven concentraciones más altas de OC con vientos del Este y Suroeste es debido a que en esas zonas se utilizan más vehículos a diesel que emiten una mayor cantidad de partículas de BC mezclado con compuestos orgánicos.

A diferencia de las distribuciones para los iones inorgánicos, ninguna de las distribuciones muestra algún hombro en tamaños de partícula pequeños. Sin embargo, la distribución para vientos del Noroeste muestra un diámetro ligeramente mayor que las otras distribuciones de la misma manera que se presenta para la parte inorgánica. Las distribuciones para “dentro de la CMR” tienen un ancho similar y éste es mayor que el de las distribuciones fuera de la CMR.

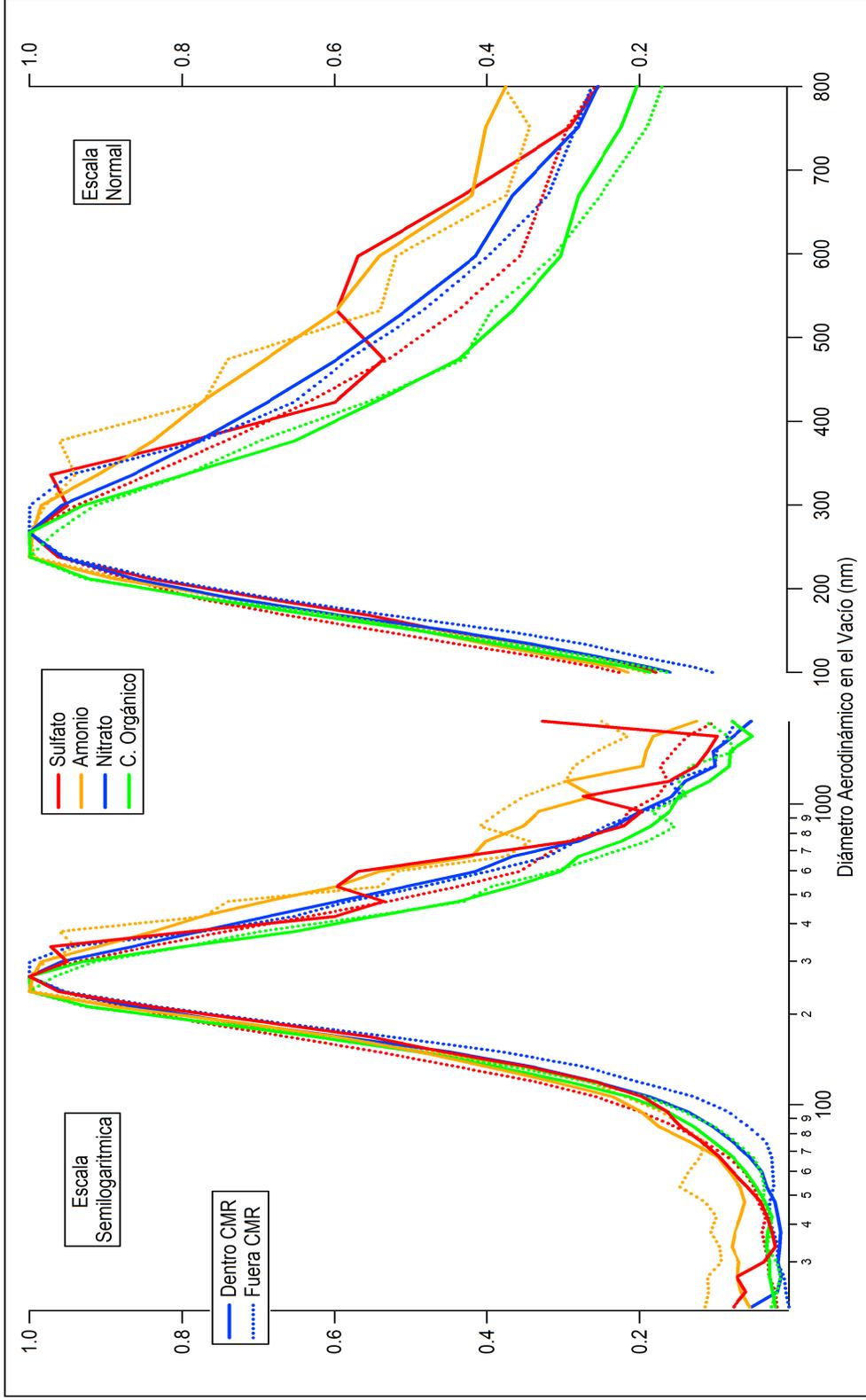


**Figura 3.16** Distribución de concentraciones en función del tamaño de las partículas con Carbono Orgánico, según la dirección de viento.

### 3.2.3.2 *Distribuciones normalizadas en función del diámetro*

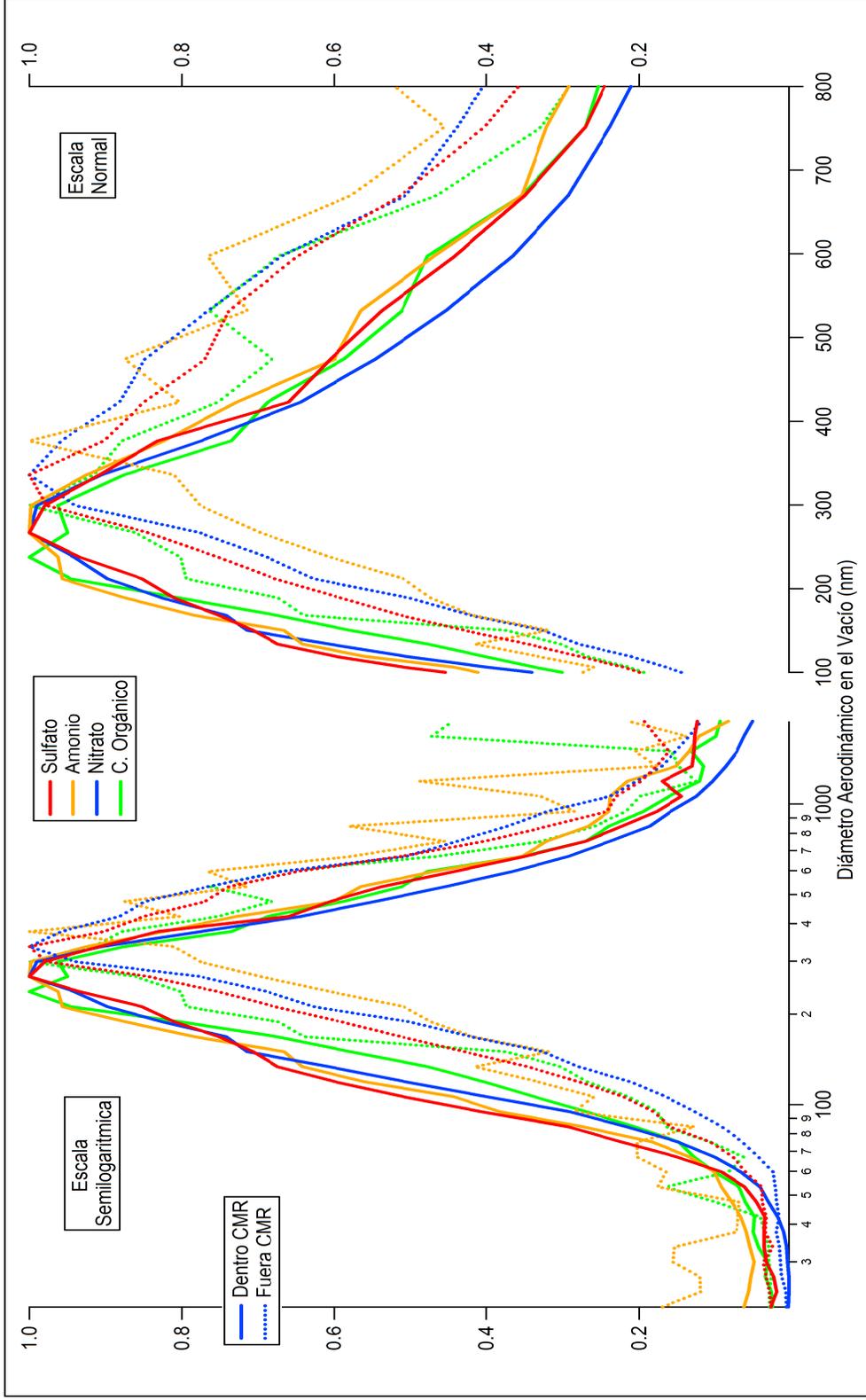
Las Figuras 3.17, 3.18, 3.19 muestran las distribuciones normalizadas de concentración en función del tamaño de partícula para las especies medidas con el AMS. La normalización de las distribuciones se hizo dividiendo cada dato de concentración con el que se construye la distribución entre el máximo de cada distribución. Con esta normalización se puede hacer la comparación de las distribuciones en función del tamaño entre los diferentes compuestos medidos, con el fin de comparar la forma y el modo de las distribuciones.

La Figura 3.17 muestra las distribuciones de masa con vientos del Este, en la cual se puede observar que las distribuciones tienen aproximadamente el mismo modo entre 200-400 nm, aunque las distribuciones del OC muestran un ligero desplazamiento hacia diámetros más pequeños. La distribución de Sulfato dentro de la CMR muestra un hombro a los 550 nm aproximadamente, el cual se puede asociar con el crecimiento de partículas por coagulación.



**Figura 3.17** Normalización de las distribuciones de tamaño de partículas con vientos del Este.

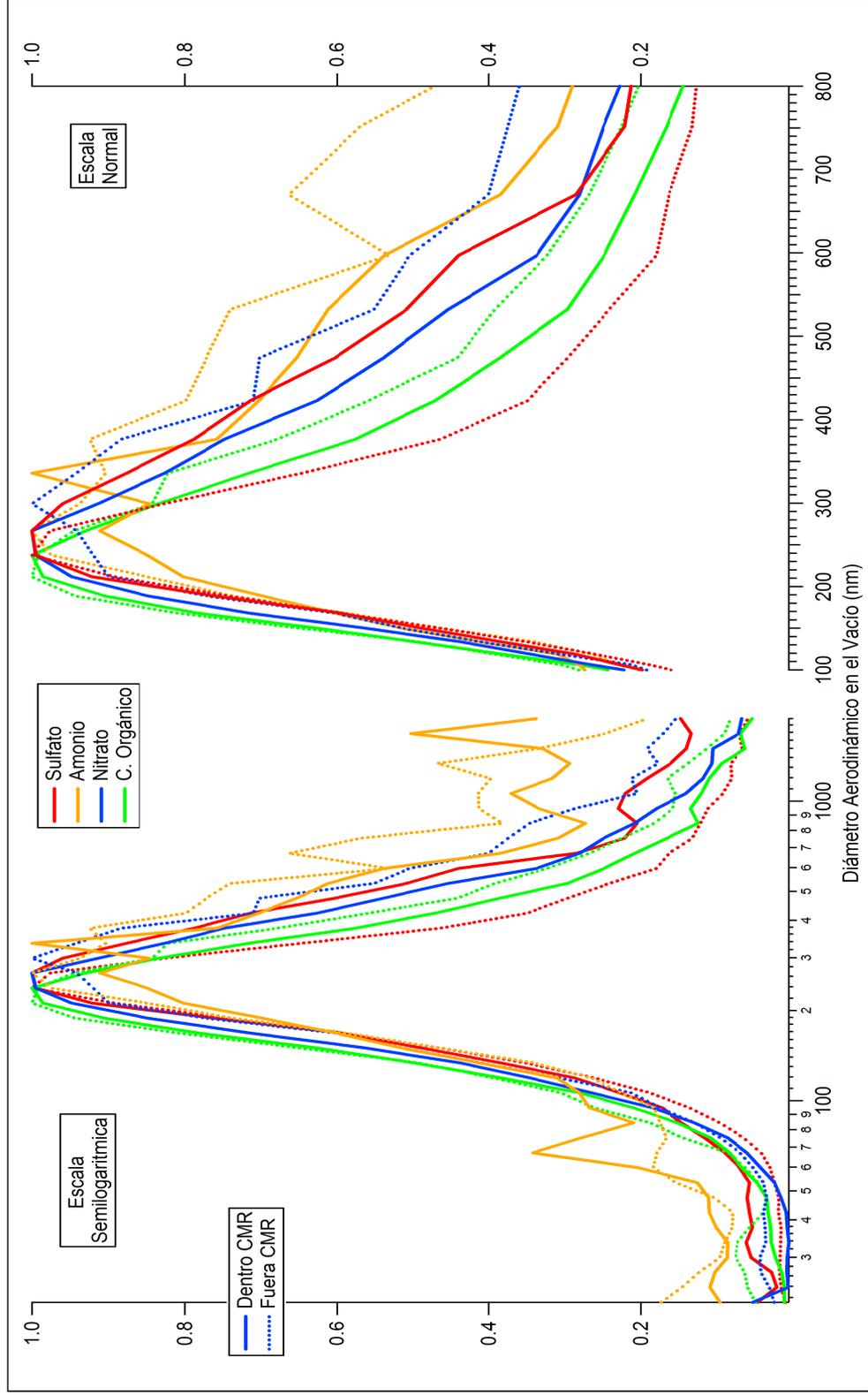
En la Figura 3.18, se muestran las distribuciones normalizadas de concentraciones en función del tamaño de partícula para los vientos del Noroeste. Se observa que las distribuciones fuera de la CMR están desplazadas hacia diámetros más grandes y son más anchas que las distribuciones con datos obtenidos dentro de la CMR. El modo para las distribuciones fuera de la CMR está aproximadamente en 350 nm a diferencia de las distribuciones dentro de la CMR, donde el modo está alrededor de los 250 nm. Esto se debe probablemente a que las partículas medidas fuera de la CMR han estado más tiempo en la atmósfera, por lo que se esperaría que tengan un mayor crecimiento debido a procesos físicos.



**Figura 3.18** Normalización de las distribuciones de tamaño de partículas con vientos del Noroeste.

En la Figura 3.19, se muestran las distribuciones normalizadas para las partículas transportadas por vientos del Suroeste.

Las distribuciones mostradas en la Figura 3.19 muestran un comportamiento distinto al de las mostradas en la Figura 3.18, ya que en éstas casi todos los modos de las distribuciones fuera de la CMR son más grandes que los modos de las distribuciones dentro de la CMR y en las distribuciones con vientos del Suroeste los modos son similares en todas las especies y para todas las posiciones de la CMR. Para la distribución del Sulfato el modo dentro de la CMR está en los 260 nm mientras que para la distribución fuera de la CMR está en los 240 nm. La diferencia más notable entre los modos de las distribuciones está en la del Nitrato, donde el modo dentro de la CMR es de 250 nm y fuera de la CMR es de 300 nm. Las distribuciones de Amonio muestran una diferencia de casi el 25% en tamaño del modo dentro de la CMR con 340 nm y el modo fuera de la CMR con 260 nm y el OC que un modo en la distribución fuera de la CMR de 210 nm y dentro de la CMR de 240 nm. Finalmente las distribuciones más anchas pertenecen al OC, Sulfato y Nitrato, mientras las más angostas son las del Amonio.



**Figura 3.19** Normalización de las distribuciones de tamaño de partículas con vientos del Suroeste.

La comparación entre gráficas permite observar que las características de las distribuciones de concentración en función del tamaño de partícula dependen en gran medida de la dirección del viento y la posición de la CMR, lo cual es posiblemente debido a la diferencia de las fuentes de partículas y los procesos que forman o hacen crecer a las partículas en cada zona. En las distribuciones con vientos del Noroeste se ve una notoria diferencia en el modo de las distribuciones dentro y fuera de la CMR, lo que sugiere que las partículas fuera de la CMR han estado más tiempo en la atmósfera y las partículas han crecido por procesos físicos. Las distribuciones con vientos del Este muestran modos similares entre todos los compuestos al igual que las distribuciones con vientos del Suroeste, lo cual puede deberse a que la Cuenca de Puebla y las ciudades ubicadas en la Zona Suroeste están más cerca del sitio y no da tiempo a que haya más transformaciones en las partículas.

## **IV. Discusión**

En este capítulo se presentan las comparaciones de los datos obtenidos con el AMS y las mediciones con instrumentos que miden otras propiedades de las partículas. Por otro lado, se discuten algunas correlaciones entre mediciones meteorológicas, como dirección de los vientos, humedad relativa y radiación solar. También se muestran algunas relaciones entre los gases medidos con el FTIR y los iones medidos, así como la evaluación de algunos procesos que se llevan a cabo en la atmósfera y que producen partículas de origen secundario. Finalmente, se hace una comparación de los resultados obtenidos en este proyecto con los de la campaña MCMA-2003 reportado por Salcedo et al., (2006).

## **4.1 Comparación de tamaño de partícula**

### **4.1.1 Comparación entre técnicas de medición de tamaño: AMS y SMPS**

El diámetro de una partícula variará según la técnica utilizada para la medición de este y de acuerdo a las consideraciones que se hagan con respecto a la forma de la partícula a medir. En este trabajo se utilizaron tres técnicas para la medición del diámetro (mencionadas en la sección 2.4), las cuales determinan tres tipos diferentes de diámetro: diámetro de movilidad eléctrica ( $d_m$ ), diámetro aerodinámico en el vacío ( $d_{va}$ ) y diámetro óptico ( $d_o$ ). Sin embargo, la medición del  $d_o$  se hizo con un contador óptico de partículas en intervalos de tamaño muy grandes (0.3-1, 1-5, 5-10, 10-25  $\mu m$ ) en comparación con los intervalos de los  $d_m$  y  $d_{va}$ , ya que los instrumentos que utilizan estas técnicas sólo pueden medir con buena eficiencia partículas menores a 1  $\mu m$  con el AMS ( $d_{va}$ ) y partículas no mayores a 0.6  $\mu m$  con el SMPS ( $d_m$ ), razón por la cual se decidió no hacer una comparación con el  $d_o$ .

La validación de las mediciones del AMS se hace con las mediciones del SMPS. Esto se debe a que el SMPS cuenta todo tipo de partículas en función del  $d_m$ , el cual no depende de la densidad de la partícula (DeCarlo et al., 2004). Por esta razón, al hacer una comparación del volumen de partículas medido por el AMS con el medido por el SMPS, obtendremos las bases suficientes para saber si las mediciones hechas en el sitio son confiables.

En la Figura 4.1 se muestra la comparación de las mediciones de volumen, donde la correlación entre las concentraciones de los dos instrumentos, tanto dentro como fuera de la CMR es muy buena, lo que indica que con el AMS se midió una gran parte de las partículas PM1.0 (Jayne et al., 2000).

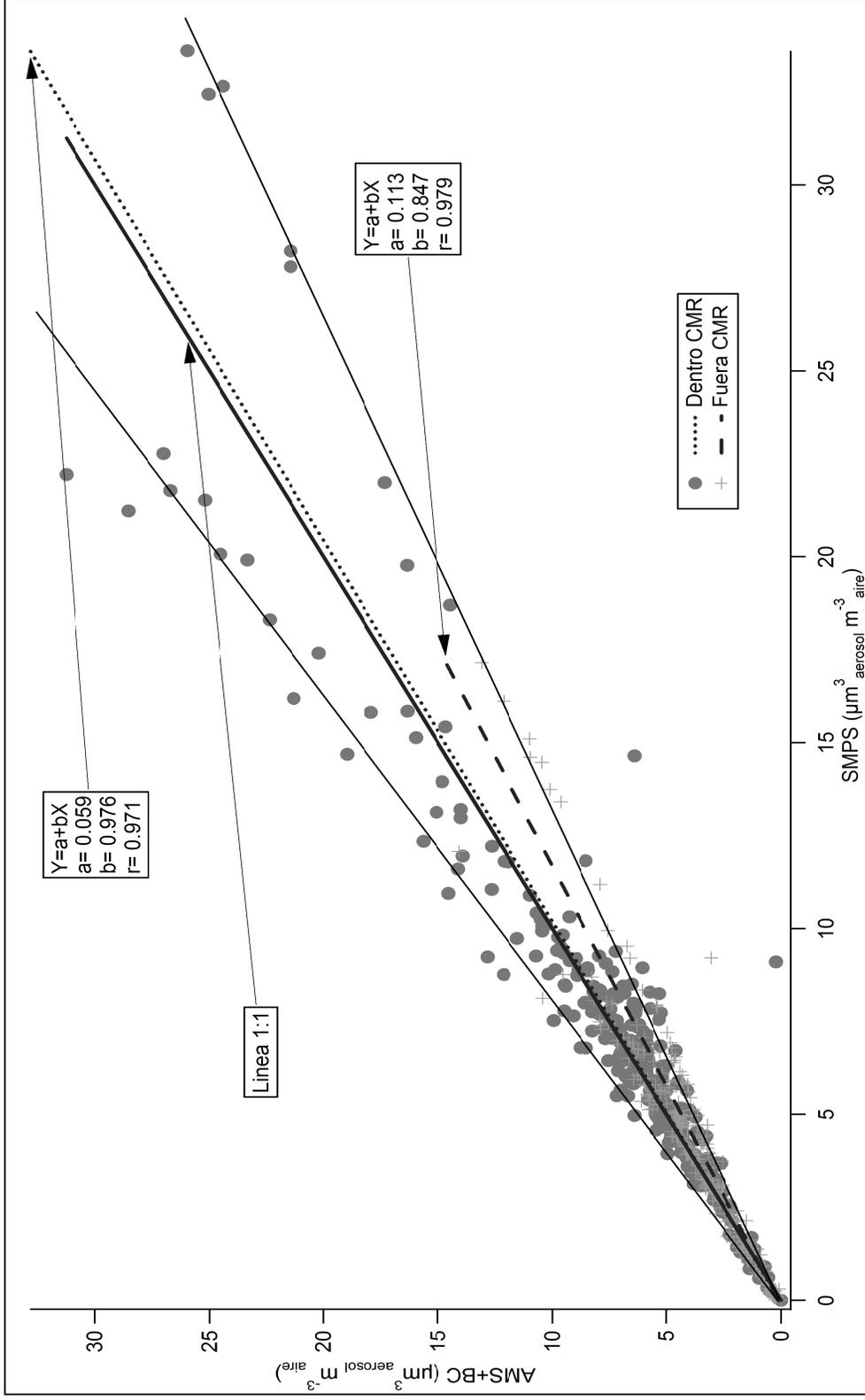
El SMPS mide la concentración en número de partículas y el AMS mide la masa de partículas. Para la comparación de las mediciones con éstas dos técnicas, la Figura 4.1 se construyó mediante la conversión de las mediciones hechas con el SMPS y el AMS a volumen.

El SMPS genera distribuciones de concentración en número, en función del tamaño de la partícula y estas distribuciones se tienen para cada dos minutos. Para poder obtener una serie de tiempo a partir de las distribuciones, se hizo

una integración en el intervalo que mide el SMPS de cada una de las distribuciones y con esto se obtuvo una serie de tiempo con datos cada dos minutos. La concentración en número se convirtió a volumen suponiendo que todas las partículas eran esféricas y se utilizó la ecuación para el cálculo del volumen de una esfera:  $V = D^3(\pi/6)$ , con la que se obtuvo el volumen para cada diámetro y éste se multiplicó por la concentración en número del SMPS y se obtuvo la serie de tiempo en concentración de volumen cada dos minutos. Finalmente, para que coincidiera con las mediciones hechas con el AMS, se hicieron promedios del volumen cada 30 minutos.

Para los datos del AMS es relativamente más sencillo el cálculo del volumen, debido a que ya se cuenta con las concentraciones de masa en función del tiempo cada 30 minutos, por lo que sólo se necesita convertir a volumen con las densidades adecuadas para cada compuesto y hacer la suma de las concentraciones en volumen. Es importante hacer notar que esta conversión también se debe hacer para el BC, ya que al añadirlo se está tomando en cuenta una proporción importante de la parte refractaria de las partículas que no puede ver el AMS. Las densidades para los compuestos inorgánicos y el OC fueron derivadas de un módulo acoplado al AMS que mide la dispersión de luz de las partículas y en conjunto con las mediciones del AMS, se puede obtener la densidad de la partícula. Cross et al., (2007) reportan esta técnica, de donde se obtuvo que el OC tiene una densidad de  $1.27 \text{ g cm}^{-3}$  y los inorgánicos cuentan con una densidad de  $1.77 \text{ g cm}^{-3}$ . Para el BC, se utilizó una densidad de  $1.77 \text{ g cm}^{-3}$ , la cual se encuentra dentro del intervalo que proponen Bond y Bergstrom (2006).

Como se observa claramente en la Figura 4.1 los datos se dividen en dos grupos, uno dentro de la CMR y otro fuera de la CMR; los dos con una correlación muy alta entre las mediciones del AMS más el BC y las mediciones del SMPS. Con esto se infiere que sí hay diferencia entre las mediciones dependiendo de la altura de la CMR, debido a los contaminantes que arriban al sitio de mediciones por el crecimiento de la CMR.



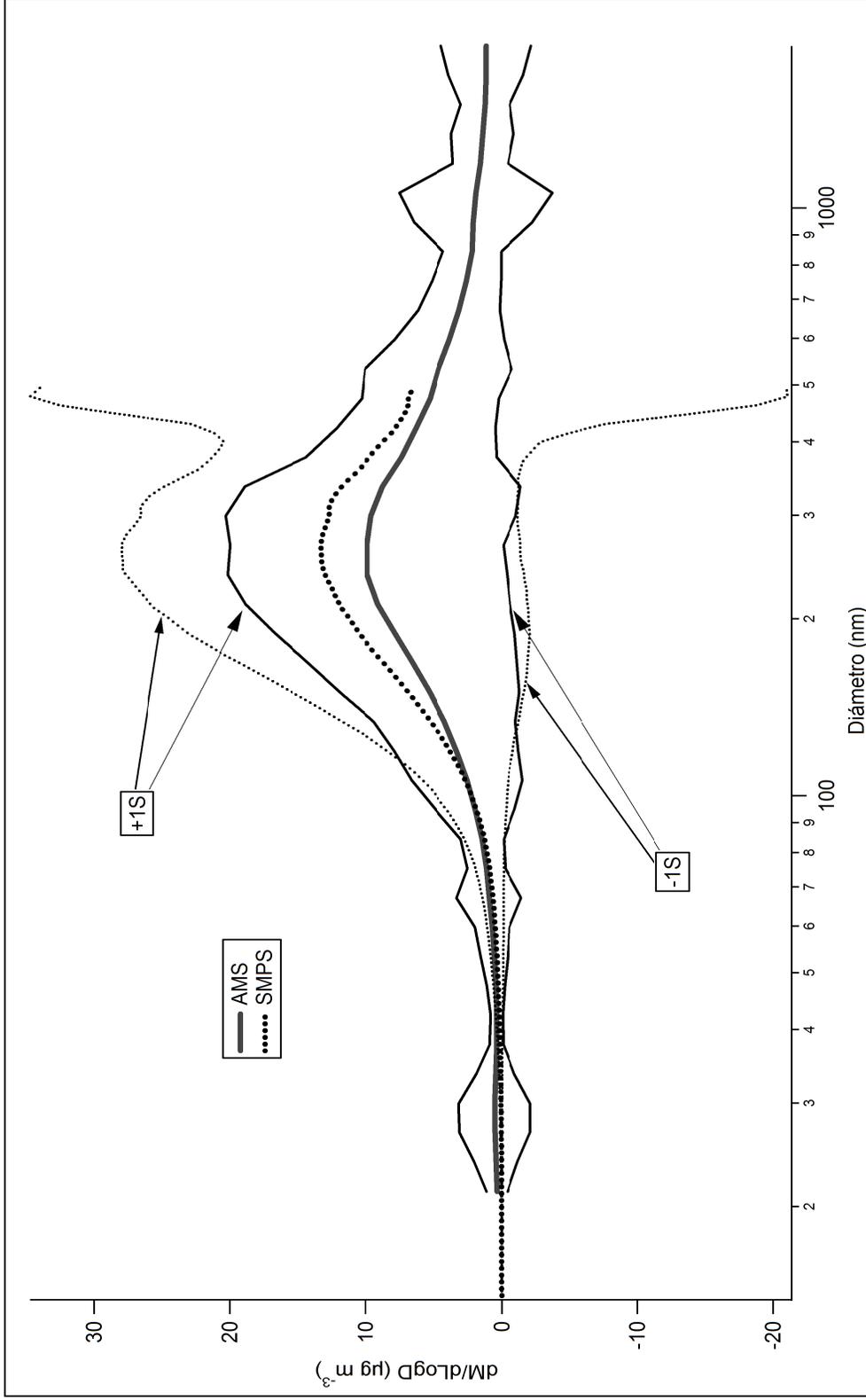
**Figura 4.1** Mediciones de AMS + BC versus SMPS para la validación de las mediciones del AMS.

En la Figura 4.2, se muestra la comparación de la distribución de tamaño obtenida del AMS con la distribución del SMPS. Para la construcción de ésta gráfica, la distribución en número del SMPS se convirtió a volumen, suponiendo partículas esféricas y el volumen se convirtió a masa multiplicando el volumen por la densidad del material calculada a partir de la fórmula reportada por DeCarlo et al., (2004) y modificada por Salcedo et al., (2006), la cual queda de la siguiente manera:

$$\rho_m = \frac{[Inorg] + [OC] + [BC]}{\frac{[Inorg]}{1.77} + \frac{[OC]}{1.27} + \frac{[BC]}{1.77}} \quad (4.1)$$

Donde [Inorg] es igual a la suma de los promedios de las series de tiempo de concentraciones del Sulfato, Nitrato y Amonio para el periodo de evaluación de la CMR. [OC] es el promedio de la serie de tiempo de concentraciones del OC durante el periodo de evaluación de la CMR. [BC] es el promedio de la serie de tiempo de concentraciones del BC durante el periodo de evaluación de la CMR. Al hacer el cálculo de la  $\rho_m$ , se obtuvo que ésta tiene un valor de  $1.393 \text{ g cm}^{-3}$ , con lo que se obtuvo la distribución en masa del SMPS. Es importante hacer notar que la concentración en la distribución del AMS que se presenta en la Figura 4.2, es sólo la parte no refractaria de las partículas y que los datos utilizados para hacer los cálculos son únicamente los del periodo de evaluación de la CMR.

Como se puede ver en la Figura 4.2, las distribuciones coinciden en forma, aunque la distribución del SMPS es mayor en magnitud, debido a que el SMPS mide todo tipo de partículas. Con la coincidencia tan alta en la forma de la distribución, se puede decir que las partículas están internamente mezcladas con algún material refractario como puede ser el BC o bien ocurre el efecto reportado por Allan et al., (2004a) donde partículas más secas tienen una menor transmisión a través del AMS. La concordancia en tamaño de estas técnicas para la medición del tamaño de partículas también puede ser debido a las incertidumbres de éstas y la proximidad de las mediciones con estas técnicas al diámetro físico de la partícula.

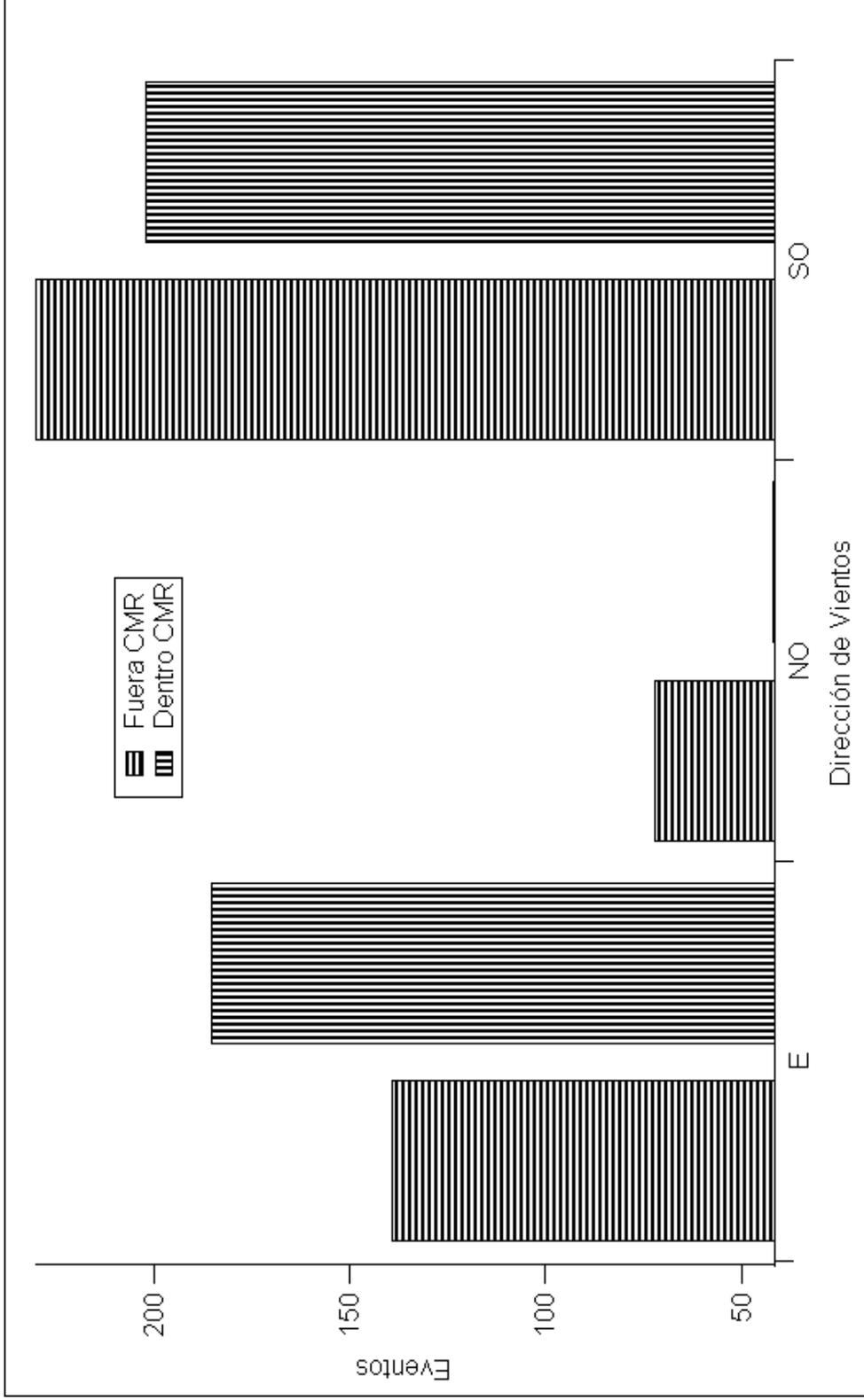


**Figura 4.2** Comparación de la distribución de tamaño del AMS con la distribución de tamaño del SMPS.

## **4.2 Tendencias en relación a la meteorología.**

### **4.2.1 Vientos**

Con el propósito de conocer el comportamiento de las mediciones en función de la dirección del viento, se separaron los datos según la dirección del viento asociando las mediciones a los basamentos urbanos que circundan el sitio de mediciones para poder obtener un esbozo de la naturaleza de las partículas que provienen de cada lugar. La Figura 4.3 muestra el cuadro de frecuencias de los vientos durante todo el mes de mediciones. Se puede ver que la mayoría de los vientos vinieron de la Zona Suroeste, le sigue el Este (Puebla) y finalmente los vientos del Noroeste (Ciudad de México).



**Figura 4.3** Histograma de frecuencia de los vientos.

Para conocer si las partículas que se midieron con las diferentes direcciones de viento realmente vienen de poblaciones distintas, se aplicaron pruebas de hipótesis con la distribución t a las diferentes concentraciones, separadas en función de la dirección de los vientos. Estas pruebas sólo se realizaron con el periodo para la evaluación de la CMR. Se excluyeron el periodo de incendio forestal porque hay emisiones locales que interfieren y el caso especial porque la variación de los vientos es poca. Esta evaluación se hizo para cada especie cuantificada por el AMS, sin importar la posición en el tiempo de los datos, es decir, se separaron los datos según la posición de la CMR y la dirección del viento sin importar la hora del día o el día de la semana.

Para la prueba de hipótesis se decidió utilizar una distribución t debido a que, por todas las separaciones que se hacen con las diferentes condiciones, el tamaño de las muestras se redujo considerablemente. La prueba de hipótesis con el estadístico t consiste en probar una hipótesis nula, la cual dice que las medias de las dos distribuciones que se están probando son iguales. También se hace la suposición de que las varianzas son desconocidas e iguales. Ya con estas suposiciones se pueden utilizar las siguientes ecuaciones para obtener el valor del estadístico t en cada una de las pruebas:

$$S_p^2 = \frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1+n_2-2} \quad (4.2)$$

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (4.3)$$

donde  $n_i$  es el número de datos para cada distribución,  $S_i^2$  es la desviación estándar de cada distribución y  $X$  testada es el promedio de cada distribución de datos (Montgomery y Runger, 1996). La hipótesis nula se rechazará cuando el valor de t, al ser comparado con los datos tabulados de la distribución t corresponda a una probabilidad (P) menor o igual a 0.1, lo que indicará que la probabilidad de que las medias de las dos distribuciones sean iguales es menor a 0.1 que es el nivel de significancia que se usó en este estudio. Por el contrario la  $H_0$  se aceptará cuando el valor de t corresponda a valores mayores de 0.1 en

P, porque nos indicará que la probabilidad de que las medias de estas distribuciones sean iguales es mayor a 0.1.

En el Cuadro 4.1, se muestran las pruebas de hipótesis para las concentraciones de Sulfato durante el periodo para la evaluación de la CMR. Se puede apreciar que para la misma dirección de viento la probabilidad de que las concentraciones medidas dentro de la CMR y fuera de la CMR sean de la misma población es menor al 1%, por lo que se puede decir que las mediciones dentro y fuera de la CMR para la misma dirección de viento vienen de poblaciones diferentes. Sin embargo, esto no se puede asegurar para diferentes direcciones de viento y la misma posición de la CMR, como es el caso de las mediciones hechas con vientos del Noroeste y vientos del Este, donde la probabilidad de que vengan de la misma población es mayor al 10%. Los casos donde la probabilidad de que las medias de las distribuciones para las distintas condiciones es mayor al 10% se encuentran subrayados en el Cuadro 4.1 (y en todos los cuadros de esta sección). Se observa que todas las pruebas donde P es mayor al 0.1 coinciden en que son pruebas donde se mantiene constante la posición de la CMR y sólo se comparan vientos con origen distinto. Uno de los casos donde la probabilidad de que las mediciones que vengan de la misma población es mayor al 10%, es la comparación del Noroeste y el Suroeste fuera de la CMR esto puede ser ocasionado por la presencia de Sulfato a nivel regional ocasionando que las concentraciones con diferentes direcciones de viento sean similares.

**Cuadro 4.1. Pruebas de hipótesis para el Sulfato durante el periodo para la evaluación de la CMR.**

	<b>NO-D</b>	<b>NO-F</b>	<b>SO-D</b>	<b>SO-F</b>	<b>E-D</b>
<b>NO-D</b>	---	---	---	---	---
<b>NO-F</b>	3.395 (P <0.01)	---	---	---	---
<b>SO-D</b>	5.671(P<0.01)	---	---	---	---
<b>SO-F</b>	---	<u>0.298(P&gt;0.1)</u>	2.038(P<0.05)	---	---
<b>E-D</b>	<u>0.038 (P&gt;0.1)</u>	---	5.952(P<0.01)	---	---
<b>E-F</b>	---	<u>0.946(P&gt;0.1)</u>	---	<u>1.237(P&gt;0.1)</u>	5.645(P<0.01)

NO: Noroeste, SO: Suroeste, E: Este, D: Dentro de la CMR, F: Fuera de la CMR.

El Cuadro 4.2 muestra las pruebas de hipótesis realizadas con las concentraciones de Nitrato para el periodo de evaluación de la CMR, a diferencia de las concentraciones de Sulfato. Sólo en un caso no se puede asegurar que las medias poblacionales son distintas con un nivel de confianza de 0.9. Este caso es la comparación entre el Noroeste y el Este fuera de la CMR y coincide en el resultado con la prueba hecha para las mismas condiciones para las concentraciones de Sulfato. Se esperaría que los vientos provenientes de Noroeste arrastraran concentraciones más altas de Nitrato, debido a que las emisiones de los precursores del Nitrato son superiores en la CM que en Puebla, simplemente por la diferencia en el tamaño de las ciudades. Aunque por ser mediciones fuera de la CMR, también existe la posibilidad planteada para el Sulfato, de que sean concentraciones debidas a la presencia a nivel regional del Nitrato.

**Cuadro 4.2. Pruebas de hipótesis para el Nitrato durante el periodo para la evaluación de la CMR.**

	<b>NO-D</b>	<b>NO-F</b>	<b>SO-D</b>	<b>SO-F</b>	<b>E-D</b>
<b>NO-D</b>	---	---	---	---	---
<b>NO-F</b>	5.036(P<0.01)	---	---	---	---
<b>SO-D</b>	3.601(P<0.01)	---	---	---	---
<b>SO-F</b>	---	3.368(P<0.01)	2.59(P<0.01)	---	---
<b>E-D</b>	2.577(P<0.05)	---	2.357(P<0.05)	---	---
<b>E-F</b>	---	0.564(P>0.1)	---	3.06(P<0.01)	4.339(P<0.01)

NO: Noroeste, SO: Suroeste, E: Este, D: Dentro de la CMR, F: Fuera de la CMR.

Las pruebas hechas para el Amonio se muestran en el Cuadro 4.3. Se observa que sólo en dos casos no se puede distinguir si las mediciones vienen de poblaciones distintas; uno de estos casos es la comparación de la dirección Noroeste y Este fuera de la CMR. Este resultado coincide con las concentraciones de Sulfato y Nitrato, lo cual puede sugerir que los vientos del Noroeste son desviados por el Iztaccíhuatl, y quedan atrapados entre las montañas con árboles y durante la noche son arrastrados por vientos del Este, otra posibilidad es la que se plantea para el Nitrato.

En la prueba para vientos del Noroeste y Este dentro de la CMR, tampoco hay diferencia entre las medias de las concentraciones de Amonio; esto es igual que en el caso del Sulfato, pero no en el caso del Nitrato, dado que el Amonio se encuentra en las partículas en forma de Nitrato o Sulfato de Amonio. Una posibilidad del porque en el caso del Nitrato sí se encuentra una diferencia estadística y con el Sulfato y el Amonio, no, es que durante la mayoría de los días con vientos del Noroeste y Este se registraron los picos más altos de Dióxido de Sulfato precursor del Sulfato de Amonio, existiendo la posibilidad de que haya una mayor producción secundaria de Sulfato de Amonio en la zona del sitio de mediciones, por lo que es difícil ver una diferencia entre estas medias. En su mayoría el Amonio medido viene del Nitrato y Sulfato de Amonio, por lo que el comportamiento de las concentraciones de Amonio se espera que sea una mezcla de los comportamientos del Sulfato y Nitrato, lo cual es factible al ver los valores de  $t$ , donde el Amonio muestra un valor de  $t$  cercano al crítico con  $P=0.1$  ( $t=1.323$ ), a diferencia del Sulfato que muestra un valor de  $t$  muy pequeño y el Nitrato con el que sí se obtiene un valor de  $t$  lo suficientemente alto para poder aceptar una diferencia entre poblaciones.

**Cuadro 4.3. Pruebas de hipótesis para el Amonio durante el periodo para la evaluación de la CMR.**

	<b>NO-D</b>	<b>NO-F</b>	<b>SO-D</b>	<b>SO-F</b>	<b>E-D</b>
<b>NO-D</b>	---	---	---	---	---
<b>NO-F</b>	3.983(P<0.01)	---	---	---	---
<b>SO-D</b>	4.768(P<0.01)	---	---	---	---
<b>SO-F</b>	---	3.272(P<0.01)	2.225(P<0.05)	---	---
<b>E-D</b>	<u>1.245(P&gt;0.1)</u>	---	4.814(P<0.01)	---	---
<b>E-F</b>	---	<u>1.093(P&gt;0.1)</u>	---	2.828(P<0.01)	6.074(P<0.01)

NO: Noroeste, SO: Suroeste, E: Este, D: Dentro de la CMR, F: Fuera de la CMR.

En el Cuadro 4.4 se muestran las pruebas hechas para el OC. Se puede observar y confirmar que las mediciones hechas con el AMS provienen de distintas poblaciones cuando el sitio cambia de posición respecto a la CMR (dentro o fuera), ya que los resultados de las pruebas de hipótesis para el OC coinciden con los resultados de las demás especies analizadas. Una de las pruebas para los compuestos inorgánicos, donde no se puede ver una diferencia en la población de procedencia, es la realizada para la dirección Noroeste comparada con el Este fuera de la CMR. Sin embargo, el OC no muestra este comportamiento, pero coincide con el Sulfato al aprobar la hipótesis de que las mediciones vienen de la misma población cuando se comparan los vientos del Noroeste y Suroeste fuera de la CMR. Una posible explicación para no ver diferencia entre vientos del Noroeste y Suroeste fuera de la CMR con concentraciones de OC, es que las concentraciones que se midieron fuera de la CMR son regionales.

**Cuadro 4.4.** Pruebas de hipótesis para el Carbono Orgánico durante el periodo para la evaluación de la CMR.

	<b>NO-D</b>	<b>NO-F</b>	<b>SO-D</b>	<b>SO-F</b>	<b>E-D</b>
<b>NO-D</b>	---	---	---	---	---
<b>NO-F</b>	4.719(P<0.01)	---	---	---	---
<b>SO-D</b>	<u>0.842(P&gt;0.1)</u>	---	---	---	---
<b>SO-F</b>	---	<u>0.172(P&gt;0.1)</u>	3.711(P<0.01)	---	---
<b>E-D</b>	3.129(P<0.01)	---	2.341(P<0.05)	---	---
<b>E-F</b>	---	2.803(P<0.01)	---	2.978(P<0.01)	5.277(P<0.01)

NO: Noroeste, SO: Suroeste, E: Este, D: Dentro de la CMR, F: Fuera de la CMR.

Las pruebas de hipótesis con la distribución t también se hicieron por día. Es decir, se separaron las concentraciones dentro y fuera de la CMR para cada día durante el periodo de evaluación de la CMR. En los cuadros siguientes sólo se muestra el valor de t y la probabilidad de que las mediciones pertenezcan a la misma población.

En el Cuadro 4.5, se muestran las pruebas realizadas para el Sulfato. Los días en los que no se marca valor, son días en los que los datos no fueron suficientes para poder hacer la evaluación. En este cuadro se puede observar claramente que durante todos los días para los cuales hay datos, se puede definir una diferencia entre las mediciones dentro y fuera de la CMR.

**Cuadro 4.5 Pruebas de hipótesis por día para el Sulfato durante el periodo de evaluación de la CMR.**

<b>Día</b>	<b>61</b> 3.343 (P<0.01)	<b>62</b> 1.876 (P<0.1)	<b>63</b> -----	<b>68</b> 1.651 (P>0.1)
<b>Día</b>	<b>69</b> 7.667 (P<0.01)	<b>70</b> 6.217 (P<0.01)	<b>71</b> -----	<b>72</b> -----
<b>Día</b>	<b>73</b> -----	<b>74</b> 3.034 (P<0.01)	<b>75</b> inf (P<0.01)	<b>76</b> inf (P<0.01)
<b>Día</b>	<b>77</b> inf (P<0.01)	<b>78</b> -----	<b>79</b> -----	<b>80</b> -----

Inf: valor muy grande de t

El Cuadro 4.6 presenta las pruebas realizadas para el Nitrato. Se observa que durante el día 69 (subrayado en el Cuadro 4.6), estadísticamente las mediciones dentro y fuera de la CMR no vienen de poblaciones distintas con un nivel de confianza de 0.9. Sin embargo, sí hay una diferencia estadística para el Sulfato durante el mismo día.

Es posible que la diferencia en el Sulfato (durante el día 69) haya sido ocasionada por un lapso de tiempo en el que se midieron concentraciones altas de Sulfato provenientes del Suroeste.

**Cuadro 4.6 Pruebas de hipótesis por día para el Nitrato durante el periodo de evaluación de la CMR.**

<b>Día</b>	<b>61</b> 5.819 (P<0.01)	<b>62</b> 3.293 (P<0.01)	<b>63</b> -----	<b>68</b> 4.825 (P<0.01)
<b>Día</b>	<b>69</b> <u>0.019 (P&gt;0.1)</u>	<b>70</b> 3.122 (P<0.01)	<b>71</b> -----	<b>72</b> -----
<b>Día</b>	<b>73</b> -----	<b>74</b> 2.476 (P<0.1)	<b>75</b> inf (P<0.01)	<b>76</b> inf (P<0.01)
<b>Día</b>	<b>77</b> inf (P<0.01)	<b>78</b> -----	<b>79</b> -----	<b>80</b> -----

Inf: valor muy grande de t

En el cuadro 4.7 se presentan las pruebas de hipótesis realizadas para las concentraciones de Amonio. Se observa que el día donde estadísticamente no hay una diferencia entre poblaciones, es el mismo que para el caso del Nitrato (Cuadro 4.9), lo que sugiere que el Nitrato medido se encontraba en la forma de Nitrato de Amonio y viene de una fuente que no es dependiente de la posición de la CMR, pudiendo ser estos, procesos de producción secundaria de partículas o bien, residuos en la Capa de Mezcla local.

**Cuadro 4.7 Pruebas de hipótesis por día para el Amonio durante el periodo de evaluación de la CMR.**

<b>Día</b>	<b>61</b> 4.344 (P<0.01)	<b>62</b> 2.841 (P<0.01)	<b>63</b> -----	<b>68</b> 3.254 (P<0.01)
<b>Día</b>	<b>69</b> 0.155 (P>0.1)	<b>70</b> 4.66 (P<0.01)	<b>71</b> -----	<b>72</b> -----
<b>Día</b>	<b>73</b> -----	<b>74</b> 3.031 (P<0.01)	<b>75</b> inf (P<0.01)	<b>76</b> inf (P<0.01)
<b>Día</b>	<b>77</b> inf (P<0.01)	<b>78</b> -----	<b>79</b> inf (P<0.01)	<b>80</b> -----

Inf: valor muy grande de t

En el Cuadro 4.8 se muestran las pruebas de hipótesis para el OC. Se aprecia que tampoco se pudo establecer una diferencia estadística entre los datos dentro y fuera de la CMR, en el mismo día que el Nitrato y Amonio, lo que sugeriría que la producción de partículas secundarias en la zona fue intensa durante el día 69, ya que no se alcanza a ver una diferencia estadística entre las concentraciones dentro y fuera de la CMR. Sin embargo lo que se observa en las series de tiempo del día 69 son concentraciones más bajas de lo usual para el OC, Nitrato y Amonio, mientras que para el Sulfato se ve un aumento por la mañana del día 69 fuera de la CMR, lo que sugiere alguna otra fuente de Sulfato solamente.

**Cuadro 4.8 Pruebas de hipótesis por día para el OC durante el periodo de evaluación de la CMR.**

<b>Día</b>	<b>61</b> 5.747 (P<0.01)	<b>62</b> 8.144 (P<0.01)	<b>63</b> -----	<b>68</b> 3.298(P<0.01)
<b>Día</b>	<b>69</b> <u>1.315 (P&gt;0.1)</u>	<b>70</b> 3.516 (P<0.01)	<b>71</b> -----	<b>72</b> -----
<b>Día</b>	<b>73</b> -----	<b>74</b> inf (P<0.01)	<b>75</b> inf (P<0.01)	<b>76</b> inf (P<0.01)
<b>Día</b>	<b>77</b> inf (P<0.01)	<b>78</b> -----	<b>79</b> -----	<b>80</b> -----

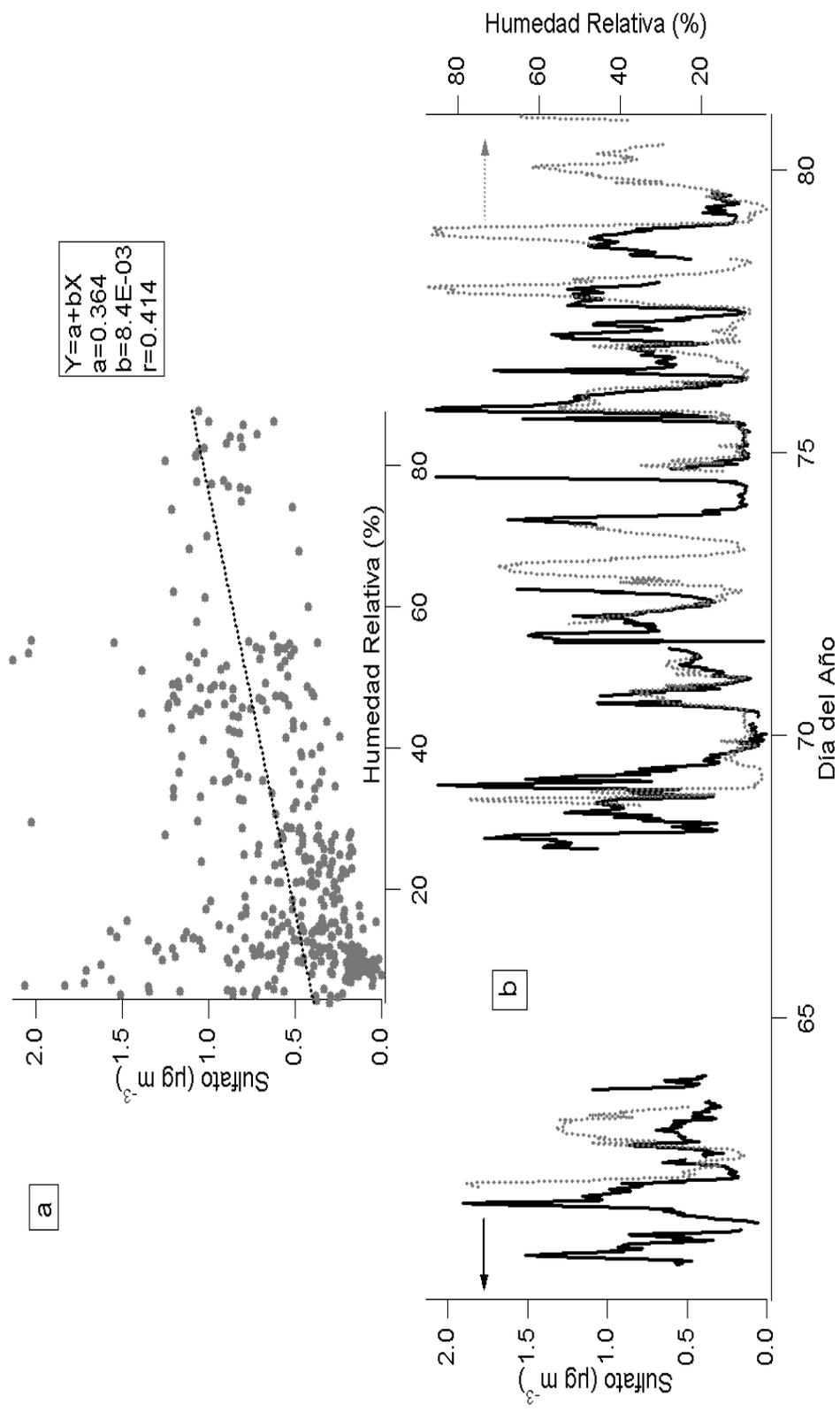
Inf: valor muy grande de t

#### **4.2.2 Humedad Relativa**

La relación entre el Sulfato y la Humedad Relativa, ha sido reportada por Baumgardner et al., (2000). También Salcedo et al., (2006) muestran que un aumento en la HR puede ayudar a que ocurra un aumento en la concentración de Sulfato, debido a que una mayor HR facilita el medio para las reacciones acuosas como es el caso de la reacción que produce el Sulfato.

En su artículo, Salcedo et al., (2006) reportan que las tendencias en el tiempo de la HR y el Sulfato son similares; esto también sucede aunque no tan marcado con las mediciones en marzo 2006: un aumento de la Humedad Relativa es seguido por un aumento en el Sulfato. Para evaluar la relación entre la Humedad Relativa y el Sulfato, se tomaron dos periodos: uno para la evaluación de la CMR y otro para el caso especial. El periodo de incendios no se tomó en cuenta para esta comparación debido a que son mediciones influenciadas por un factor diferente.

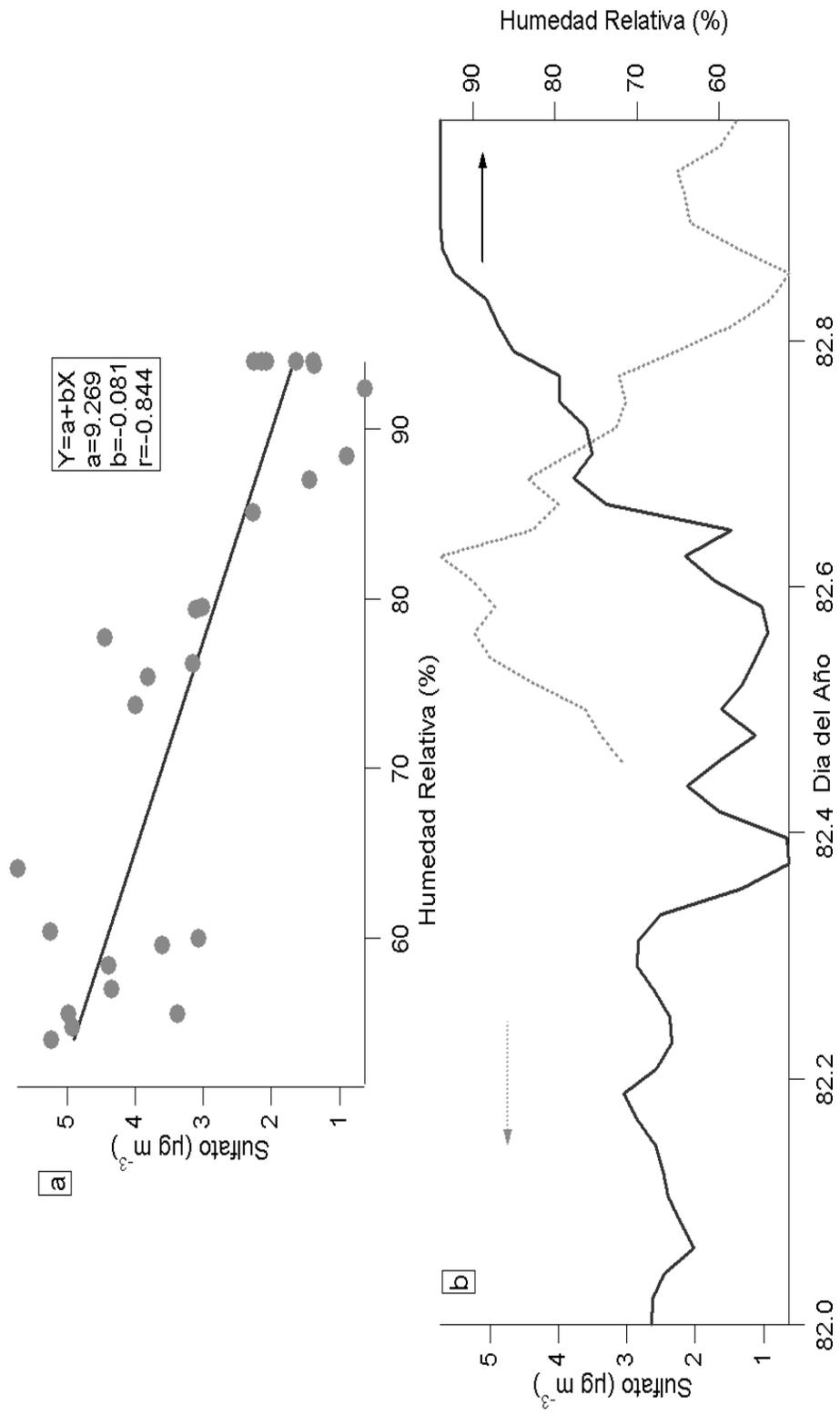
En la Figura 4.4, se muestra la comparación de la HR con el Sulfato en el periodo para la evaluación de la CMR. En la Figura 4.4b se muestran las series de tiempo para el Sulfato y la Humedad Relativa; se observa que algunos picos de Sulfato se presentan al mismo tiempo que los aumentos de la HR. En la Figura 4.4a se muestra la correlación hecha con el Sulfato en función de la Humedad Relativa observando un coeficiente de correlación cercano al 0.4. Al ver esta relación, es posible que una parte del Sulfato en partículas haya sido producido mediante procesos acuosos de los cuales se hablará a mayor detalle en la sección 4.3.



**Figura 4.4** Comportamiento del Sulfato con respecto a la Humedad Relativa durante el periodo para la evaluación de la CMR.

En la Figura 4.5 se muestra la comparación del Sulfato con la HR durante el caso especial. En la Figura 4.5a se aprecia una pendiente negativa y no concuerda con lo que se mencionó anteriormente de que la HR favorece la producción secundaria de Sulfato. En la Figura 4.5b, la serie de tiempo muestra una concentración elevada de Sulfato y cuando ocurre la concentración más alta de éste, la HR es baja, lo que sugiere que son partículas de Sulfato que se ha transportado al sitio de mediciones. También se observa que hacia el final del día, la HR aumenta hasta llegar casi al 100 % y la concentración de Sulfato disminuye de manera drástica, lo cual sugiere la remoción de partículas por deposición húmeda, ya que hubo un poco de lluvia al inicio del día 83; esta disminución también se observa con las concentraciones de las demás especies medidas. Como se muestra en la serie de tiempo de la sección 3.2.1.3, es posible que esta remoción de partículas por deposición húmeda sea la razón por la que en la Figura 4.5a se vea una pendiente negativa, contrario a lo que se ha visto con la relación entre la HR y el Sulfato, de lo cual se puede concluir que sólo hasta cierto nivel los aumentos en la HR favorecerán la producción secundaria de Sulfato, después de ese nivel es posible que la HR beneficie más a la remoción de partículas que a la producción de Sulfato.

Con lo anterior se comprueba la relación proporcional que existe entre la Humedad Relativa y el Sulfato que reporta Baumgardner et al., (2000). Sin embargo, esta relación sólo aporta una parte de la concentración de Sulfato en las partículas, ya que como se puede ver en la Figura 4.4b durante el día 69 hay un pico en la concentración de Sulfato con HR baja, lo que sugiere que hay otras fuentes cuyas emisiones están llegando al sitio de mediciones, esto también es posible verlo en los histogramas mostrados en el capítulo anterior.

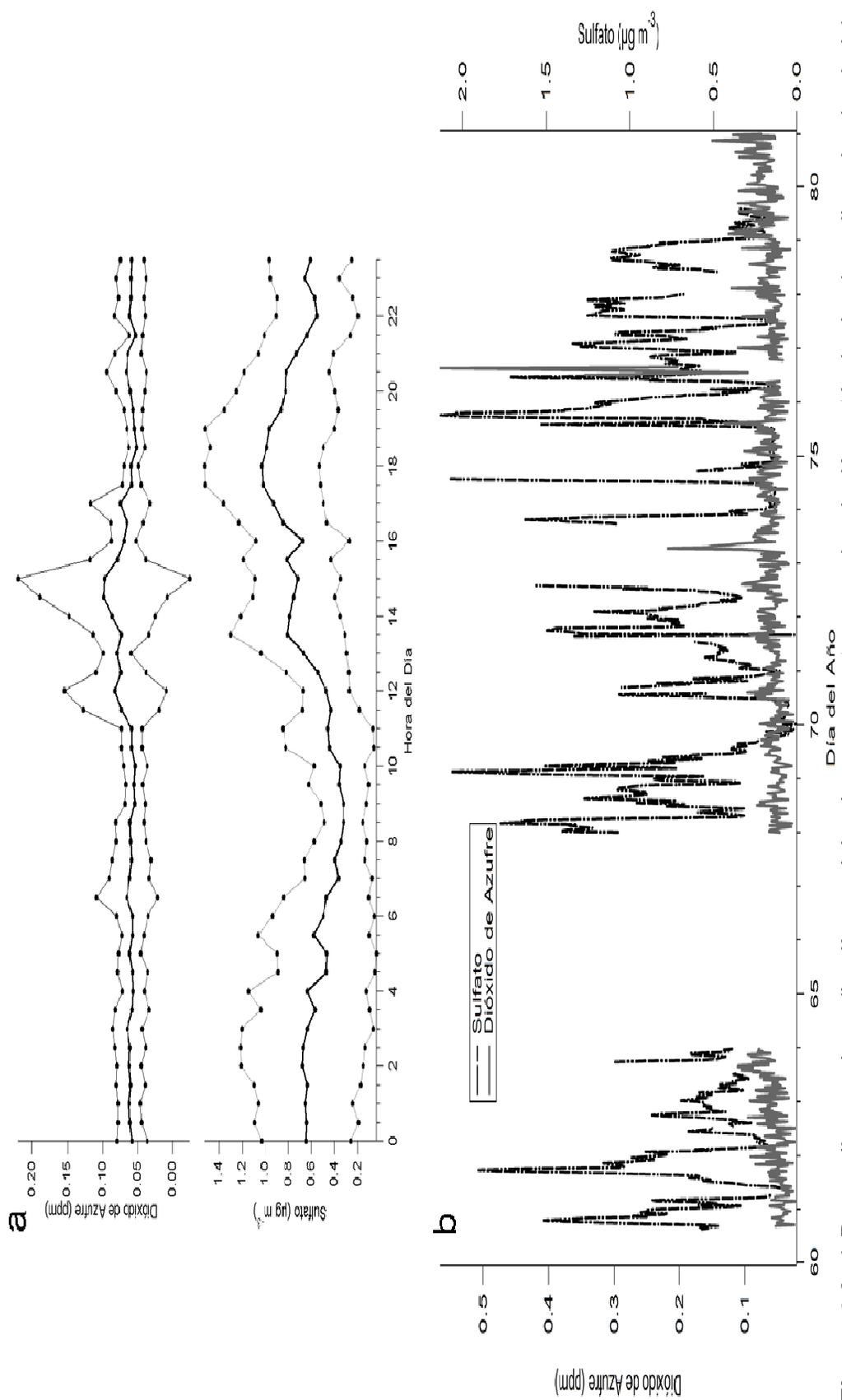


**Figura 4.5** Comportamiento del Sulfato con respecto a la Humedad Relativa durante el caso especial.

### **4.3 Tendencias en relación a las características de gases.**

Las mediciones de los gases se hicieron con el equipo de FTIR open-path descrito brevemente en la sección 3.1.2. En esta sección se comparan las mediciones de algunos gases con las mediciones de los principales iones presentes en partículas.

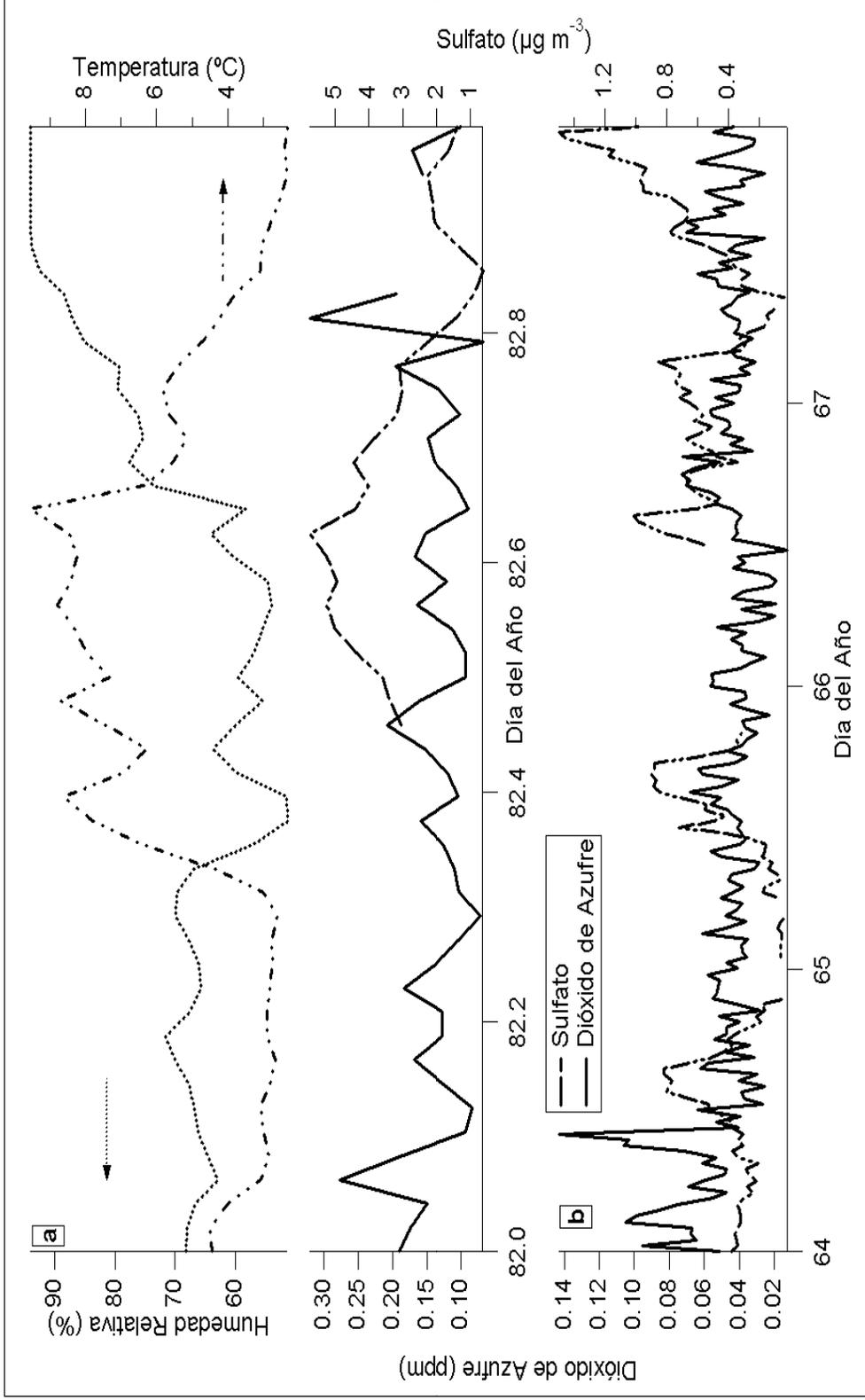
En la Figura 4.6 se muestran los promedios por hora y las series de tiempo del ion Sulfato en partículas y del Dióxido de Azufre ( $\text{SO}_2$ ) durante el periodo de evaluación de la CMR. En la Figura 4.6a se observa un ciclo diurno en el comportamiento de la concentración de ambas especies; aunque en el caso del Dióxido de Azufre no es tan claro, es posible ver que alcanza un máximo alrededor de las 14:30 horas. En la Figura 4.6b, la tendencia del Sulfato particulado sólo coincide con las concentraciones de  $\text{SO}_2$  cuando hay picos en concentraciones altas, sugiriendo que la mayoría de las partículas analizadas se transportan de fuentes lejanas, como, los basamentos urbanos que circundan el sitio de mediciones. Con esto se tienen más pruebas de que la producción secundaria de Sulfato en el sitio, favorecida por los aumentos en la HR son sólo una parte de las concentraciones medidas (mencionado en la sección anterior).



**Figura 4.6 a)** Promedios por hora (las líneas delgadas representan una desviación estándar hacia arriba y hacia abajo) y **b)** Serie de tiempo del Dióxido de Azufre ( $\text{SO}_2$ ) y el Sulfato medido en  $\text{PM}_{1.0}$ , durante el periodo de evaluación de la CMR.

En la Figura 4.7 se muestran las series de tiempo de concentración del Dióxido de Azufre y el Sulfato para los casos de incendio forestal y especial, así como la HR y la temperatura. En la Figura 4.7a se aprecia que al igual que en el caso para la evaluación de la CMR, la serie de tiempo de Sulfato no coincide con el comportamiento del Dióxido de Azufre, lo cual puede ser ocasionado porque las partículas que se están midiendo son de origen secundario transportadas desde algún basamento urbano y no tiene mucha influencia la producción de partículas secundarias en la zona a partir del  $\text{SO}_2$ . Desafortunadamente sólo hay datos para el AMS hacia el final del día 82, pero se observa una disminución muy pronunciada del Sulfato, además de un descenso en la temperatura y un aumento en la HR, por lo que esta disminución probablemente fue debida a la remoción de partículas por deposición húmeda.

En la Figura 4.7b, se muestran las series de tiempo del Sulfato y el Dióxido de Azufre durante el periodo de incendios. Al igual que en la Figura 4.7a, el comportamiento de las series de tiempo de concentración es distinto entre sí y desafortunadamente, hay lapsos en donde no hay mediciones de partículas debido a problemas técnicos con el AMS. Con la evaluación de este periodo y las diferencias entre las series de tiempo de concentración, se puede establecer que la mayoría de las partículas con Sulfato medidas en el sitio de Altzomoni son partículas secundarias transportadas desde los diferentes basamentos urbanos que circundan la zona del sitio de mediciones. Esto concuerda con el análisis hecho para las Figuras 4.6 y 4.7a, por lo tanto las partículas con Sulfato medidas en el sitio han sido transportadas lejos de la fuente de emisión y la aportación por parte de los procesos secundarios en el sitio de mediciones es sólo una parte de la concentración de Sulfato medida.



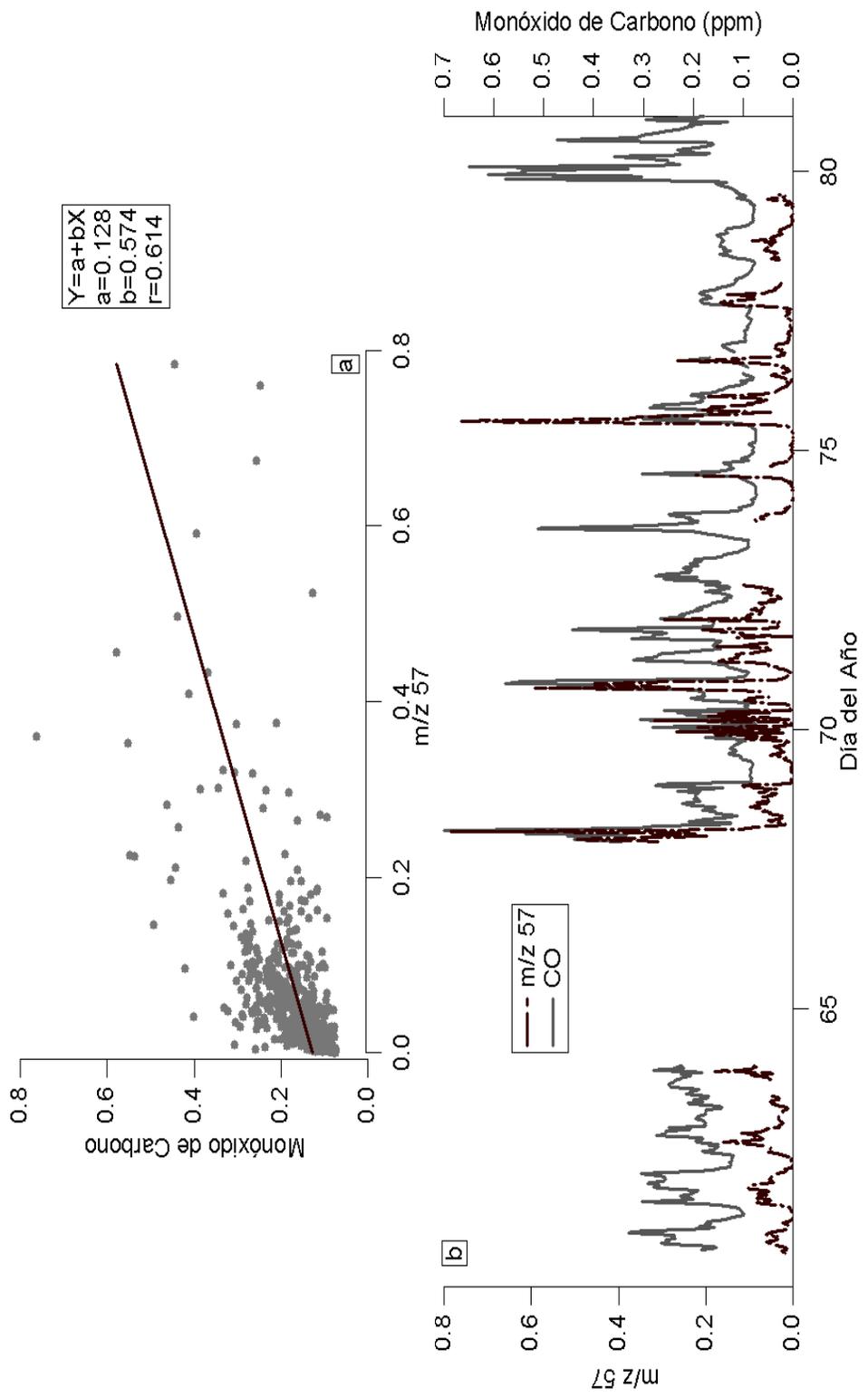
**Figura 4.7** Series de tiempo de concentración del Dióxido de Azufre y Sulfato, a) periodo caso especial con HR y temperatura, b) periodo de incendios.

Es importante hacer notar que las tendencias en el tiempo de los m/z 44, 57 y 60, las cuales se muestran en algunas figuras en lo que resta de esta sección, no se pueden reportar en unidades de concentración, debido a que sólo la suma de todos los m/z que aportan para la concentración de OC en partículas puede ser cuantificable, por lo que estas tendencias sólo se pueden utilizar para apreciaciones cualitativas (J.D. Allan 2006, Comunicación Personal).

En la Figura 4.8b se muestran las series de tiempo del Monóxido de Carbono (CO) y el indicador de OC primario en partículas (m/z 57). Se aprecia claramente que los dos siguen la misma tendencia, lo cual sugiere que las emisiones son de combustión de combustibles fósiles ya que el Monóxido de Carbono es un indicador para emisiones de este tipo (Alfarra et al., 2004).

Así es probable que sean partículas de OC que se transportan de otros lugares y no fueron transformadas durante su trayecto.

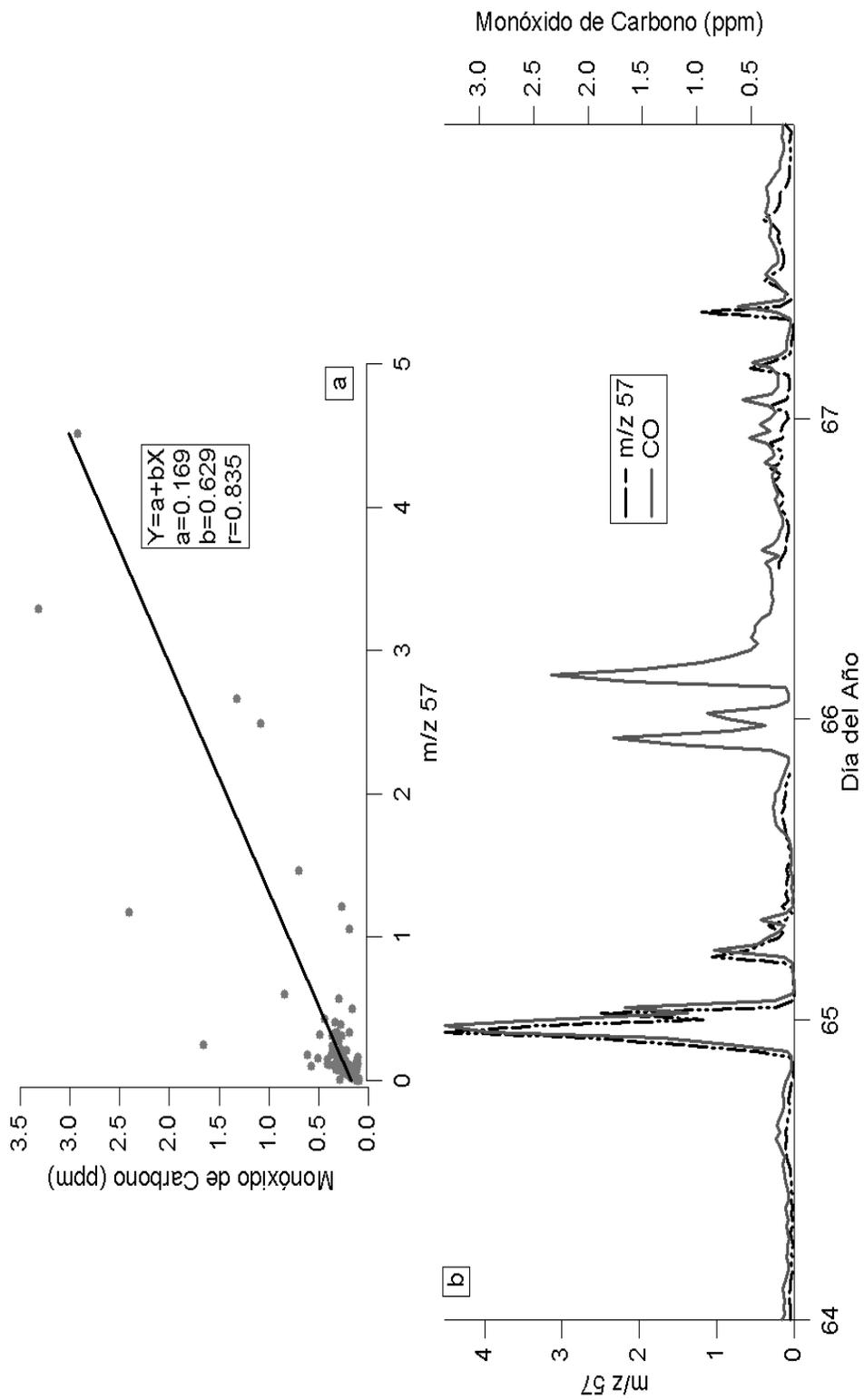
La relación que existe entre el m/z 57 y el Monóxido de Carbono se reafirma con la figura 4.8a, donde se constata que la correlación entre éstos es buena y sugiere que estas dos han sido emitidas de fuentes con características similares o posiblemente de la misma.



**Figura 4.8** a) Relación entre el Monóxido de Carbono (CO) y el indicador de OC primario ( $m/z$  57). b) Series de tiempo del indicador  $m/z$  57 y el Monóxido de Carbono, para el periodo de evaluación de la CMR.

En la Figura 4.9 se muestra la comparación entre dos indicadores de emisiones primarias de combustión, como lo es el CO y el m/z 57 durante el periodo de incendios forestales. En la Figura 4.9a se observa que hay una buena correlación entre estos dos indicadores.

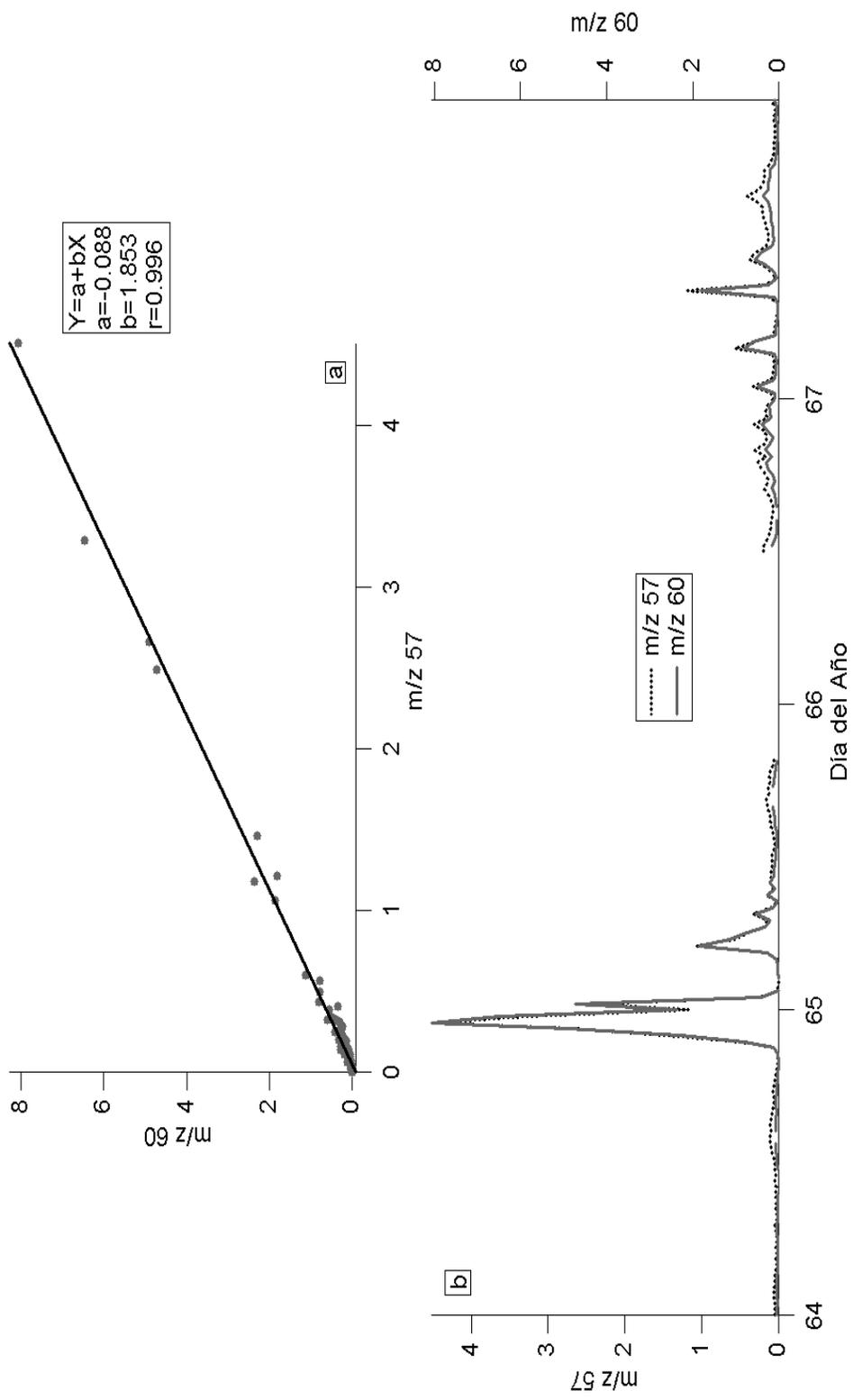
En la Figura 4.9b se observa que el comportamiento de las series de tiempo es similar. Con ésto se puede decir que durante el periodo de incendios no se puede distinguir entre los contaminantes transportados y los producidos en la zona, ya que las concentraciones emitidas durante el incendio forestal son mayores que las concentraciones de los contaminantes que se transportaron.



**Figura 4.9** a) Relación entre el Monóxido de Carbono (CO) y el indicador de OC primario ( $m/z$  57). b) Series de tiempo del indicador  $m/z$  57 y el Monóxido de Carbono, para el periodo de incendio forestal.

En la Figura 4.10 se muestra una comparación entre dos indicadores medidos en partículas de aerosoles por el AMS. El m/z 60 es un indicador para el compuesto Levoglucosan, indicador de la quema de celulosa y el m/z 57 lo es para OC primario. En la Figura 4.10a se muestra la correlación entre el m/z 60 y el m/z 57, donde se observa que el coeficiente de correlación llega casi a uno, lo que indica que gran parte de las partículas es de origen primario.

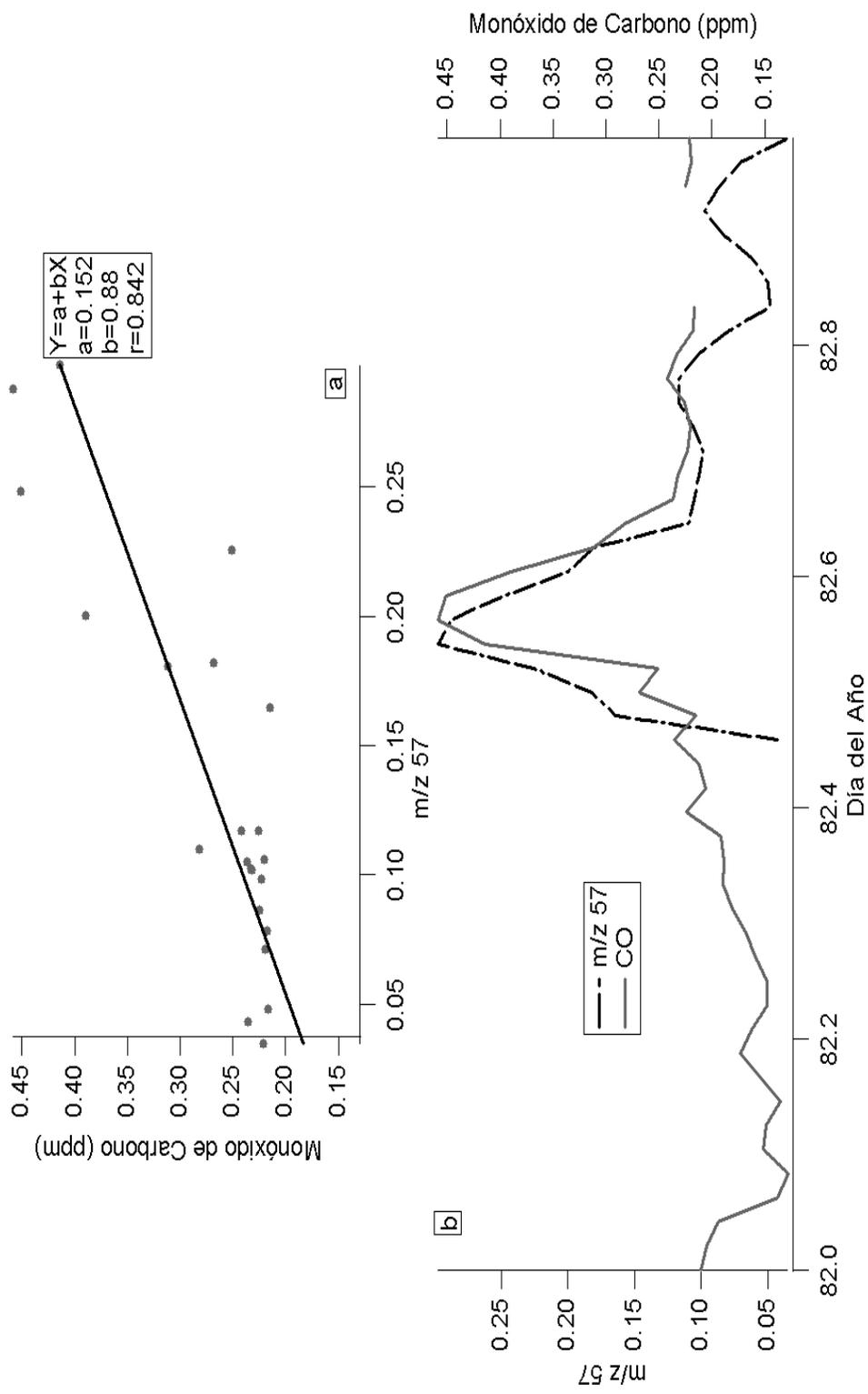
En la Figura 4.10b se muestran las series de tiempo de concentración para las especies indicadoras de emisiones primarias, donde se refleja una concordancia en el comportamiento de las series durante todo el periodo de incendios. La similitud de los comportamientos de las series de tiempo mostradas en la Figura 4.10b muestra que las partículas de origen primario medidas durante el periodo de incendios provienen del mismo incendio y es difícil observar partículas de origen primario que sean transportadas debido a que las emisiones locales las enmascaran.



**Figura 4.10** a) Relación entre el indicador de quema de biomasa ( $m/z$  60) y el indicador de OC primario ( $m/z$  57). b) Series de tiempo del indicador de  $m/z$  57 y  $m/z$  60, para el periodo de incendios forestales.

En la Figura 4.11 se muestra la comparación entre el m/z 57 y el CO para el caso especial. En la Figura 4.11a se observa que la correlación entre estas especies es bastante buena, mejor que durante el periodo de incendios, lo que sugiere que estas dos especies sí tienen el mismo origen, que posiblemente sea la combustión de combustibles fósiles y que en este caso, provengan del valle de la Ciudad de México, ya que durante este periodo sólo hubo vientos provenientes de Oeste.

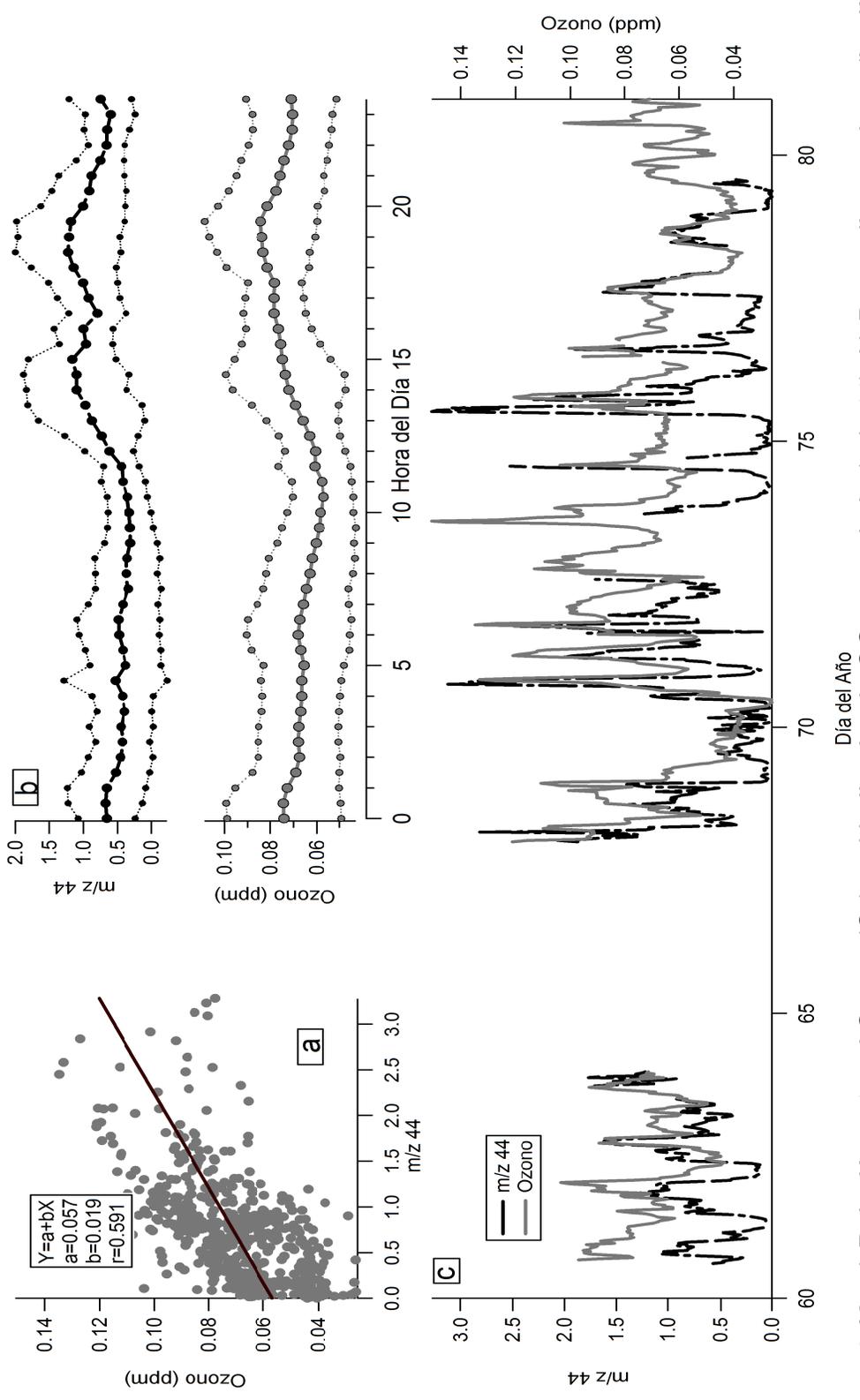
En la Figura 4.11b se muestran las series de tiempo que tienen un comportamiento similar. Desafortunadamente, no hay información para la medición de partículas durante todo el periodo debido a problemas técnicos con el AMS. Sin embargo, se puede observar que tienen un comportamiento similar, lo que confirma que son especies transportadas desde fuentes lejanas como las ciudades cercanas.



**Figura 4.11** a) Relación entre el Monóxido de Carbono (CO) y el indicador de OC primario ( $m/z$  57). b) Series de tiempo del indicador  $m/z$  57 y el Monóxido de Carbono, para el caso especial.

En la Figura 4.12b se muestra la serie de tiempo del Ozono para el periodo de evaluación de la CMR. El principal proceso de formación de Ozono es fotoquímico (Seinfeld & Pandis, 1998) y la concentración de éste puede ser utilizada como un indicador de actividad fotoquímica (Alfarra et al., 2004). Junto con el ozono, se muestra la tendencia del indicador para OC secundario en partículas (m/z 44) para el periodo de evaluación de la CMR. En la Figura 4.12b se puede ver que el Ozono y el m/z 44 tiene un ciclo diurno; aunque es más notorio en el m/z 44, el Ozono también muestra lo que pueden ser dos máximos durante el día uno alrededor de las 14:30 horas y otro alrededor de las 19:30 horas, lo que se debe probablemente al transporte de los contaminantes a la zona del sitio de mediciones y esté relacionado con los dos máximos que se ven durante el día en la CM (Raga et al., 2001).

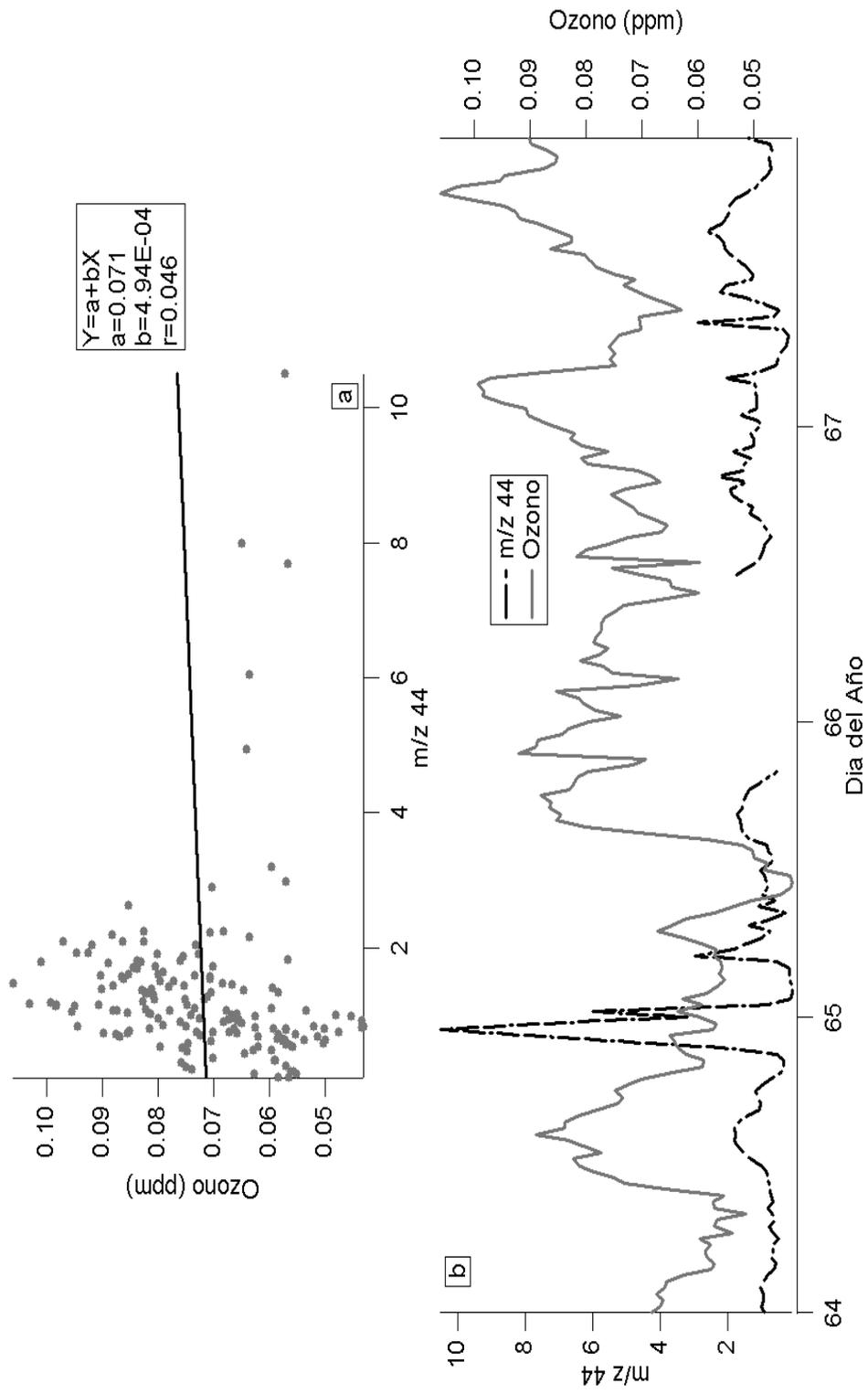
Esto se puede comprobar con la correlación entre el m/z 44 y el O<sub>3</sub> mostrada en la Figura 4.12a. Aunque el Ozono y el OC secundario se producen a partir de diferentes procesos, los principales procesos para la formación de estos compuestos necesitan de la luz solar para llevarse a cabo, aunque ya se vio que la mayoría de las partículas son producto del transporte, pero con esto es posible asociar una parte de los aerosoles a los procesos de formación locales.



**Figura 4.12** a) Relación entre el Ozono ( $O_3$ ) y el indicador de OC secundario ( $m/z$  44), b) Promedios por hora (las líneas delgadas representan una desviación estándar hacia arriba y hacia abajo) c) Series de tiempo del  $m/z$  44 y  $O_3$ , para el periodo de evaluación de la CMR.

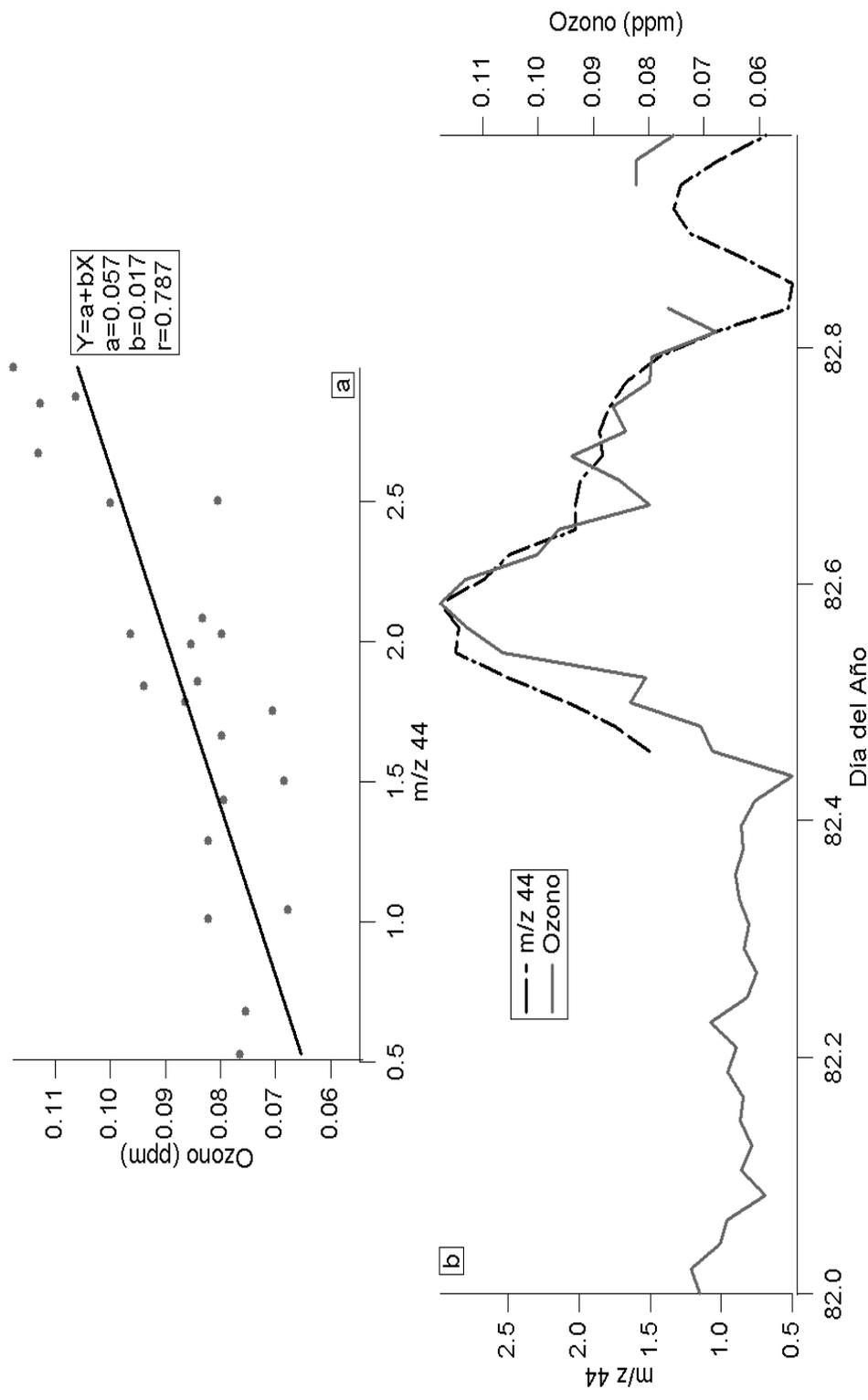
En la Figura 4.13 se muestran las comparaciones hechas para el Ozono y el m/z 44 durante el periodo de incendios forestales. En la Figura 4.13b se aprecia que las series de tiempo son totalmente distintas, lo que sugiere que durante el caso especial, casi todas las partículas que contenían OC han sido transportadas desde la CM u otras fuentes en la Zona Suroeste.

También se aprecia que la forma de la serie de tiempo del m/z 44 concuerda con la forma del m/z 57 mostrada en la Figura 4.10b, lo que comprueba que las partículas de origen secundario medidas durante el periodo de incendios son, en su mayoría, producto de los procesos fotoquímicos del lugar y no partículas transportadas de asentamientos urbanos, aunque es importante mencionar que una parte de los fragmentos con m/z 44 pueden ser de hidrocarburos no oxidados; por lo anterior, también existe la posibilidad de la saturación de partículas de origen primario y que las concentraciones medidas como si fueran de origen secundario en realidad sean de origen primario.



**Figura 4.13** a) Relación entre el Ozono ( $O_3$ ) y el indicador de OC secundario ( $m/z$  44). b) Series de tiempo del  $m/z$  44 y  $O_3$ , para el periodo de incendios forestales.

En la Figura 4.14 se muestra la comparación de las mediciones del m/z 44 y Ozono para el caso especial. A diferencia del periodo de incendios y al igual que el periodo para la evaluación de la CMR, el caso especial muestra una buena correlación entre estas especies, lo que sugiere que son gases y partículas que se transportan de la CM o la Zona Suroeste hacia el sitio de mediciones y mientras son transportados también son sometidos a los procesos fotoquímicos para producir OC secundario y Ozono, lo cual se observa en la Figura 4.14.

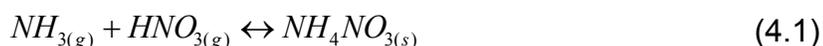


**Figura 4.14** a) Relación entre el Ozono ( $O_3$ ) y el indicador de OC secundario ( $m/z$  44). b) Series de tiempo del  $m/z$  44 y  $O_3$ , para el caso especial.

#### 4.4 Evaluación de las relaciones encontradas, en relación a los procesos químicos.

La producción secundaria de Nitrato y Sulfato contribuye de manera importante al valor de la concentración de aerosoles secundarios, puesto que la generación de partículas con estas especies es un sumidero para gases que principalmente son productos de la combustión de combustibles fósiles, como el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{SO}_2$ .

La producción secundaria de Nitrato está dada en gran medida por la producción de Nitrato de Amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), la cual se da a partir de la reacción en fase acuosa del Amoniacó ( $\text{NH}_3$ ) y el Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), esto es:



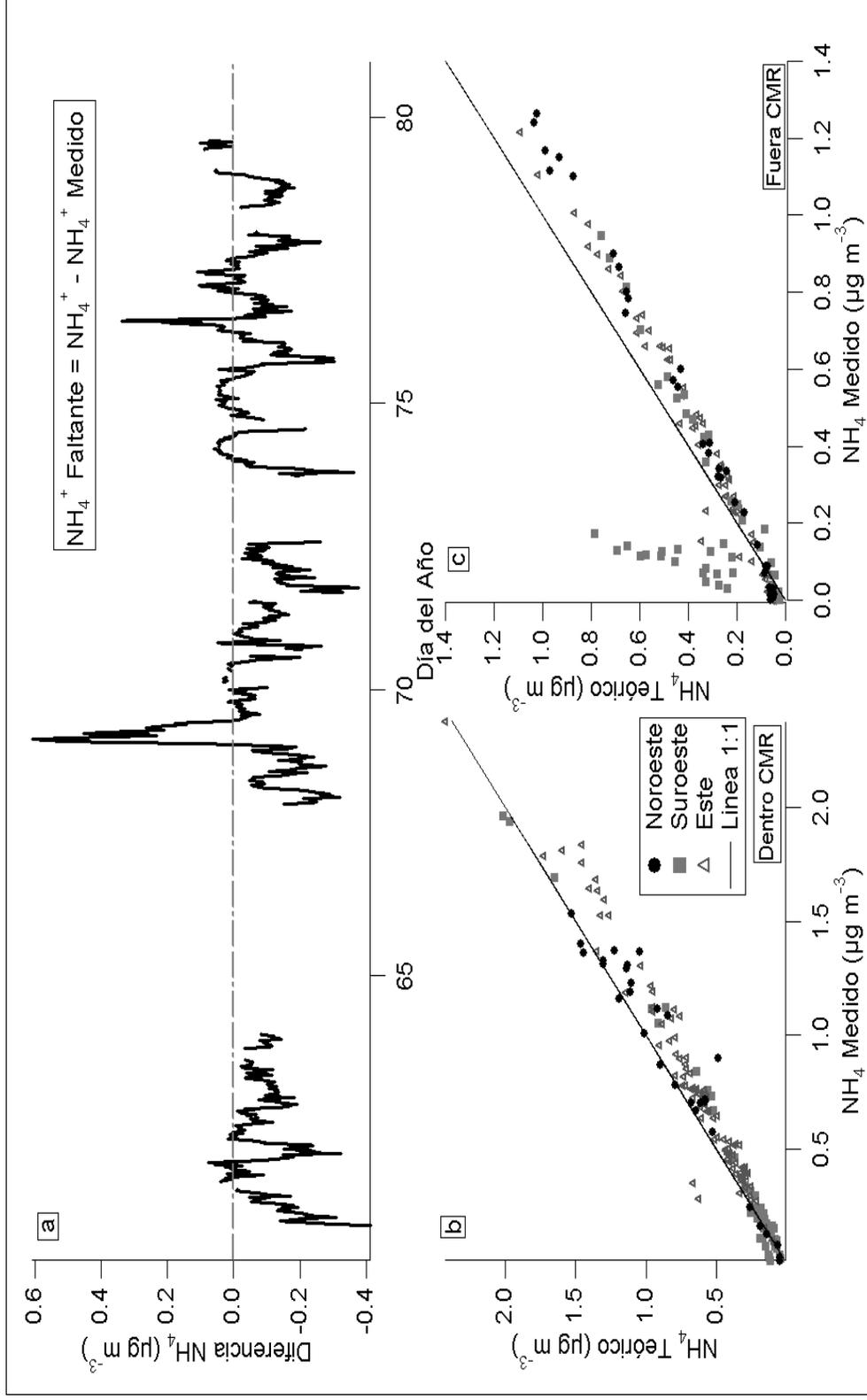
El Nitrato de Amonio es sólido, pero puede disociarse y formar nuevamente los reactantes; por lo tanto, el equilibrio de esta reacción estará en función de la humedad relativa y la temperatura (Seinfeld y Pandis, 1998).

La producción secundaria del Sulfato tiene como precursor principal al  $\text{SO}_2$  antropogénico y de emisiones de volcanes. En los aerosoles, el Sulfato se encuentra como Ácido Sulfúrico, Sulfato de Amonio y algunas especies intermedias, cuyas cantidades dependen de la disponibilidad de Amoniacó para neutralizar el Ácido Sulfúrico (IPCC, 2001). La producción de Sulfato de Amonio depende de factores como la HR, Temperatura, la disponibilidad de Ácido Sulfúrico y Amoniacó, razón por la cual, estas condiciones dictarán los compuestos que principalmente, se puedan encontrar. En atmósferas muy ácidas, el ion Sulfato se encontrará principalmente como Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); para atmósferas menos ácidas, será el Bisulfato de Amonio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ). Pero si hay suficiente Amoniacó para neutralizar el Ácido Sulfúrico, el compuesto con mayor concentración será el Sulfato de Amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) (Seinfeld y Pandis, 1998).

La Figura 4.15 muestra la concentración de Amonio medida, comparada con la concentración de Amonio teórica para el periodo de evaluación de la CMR.

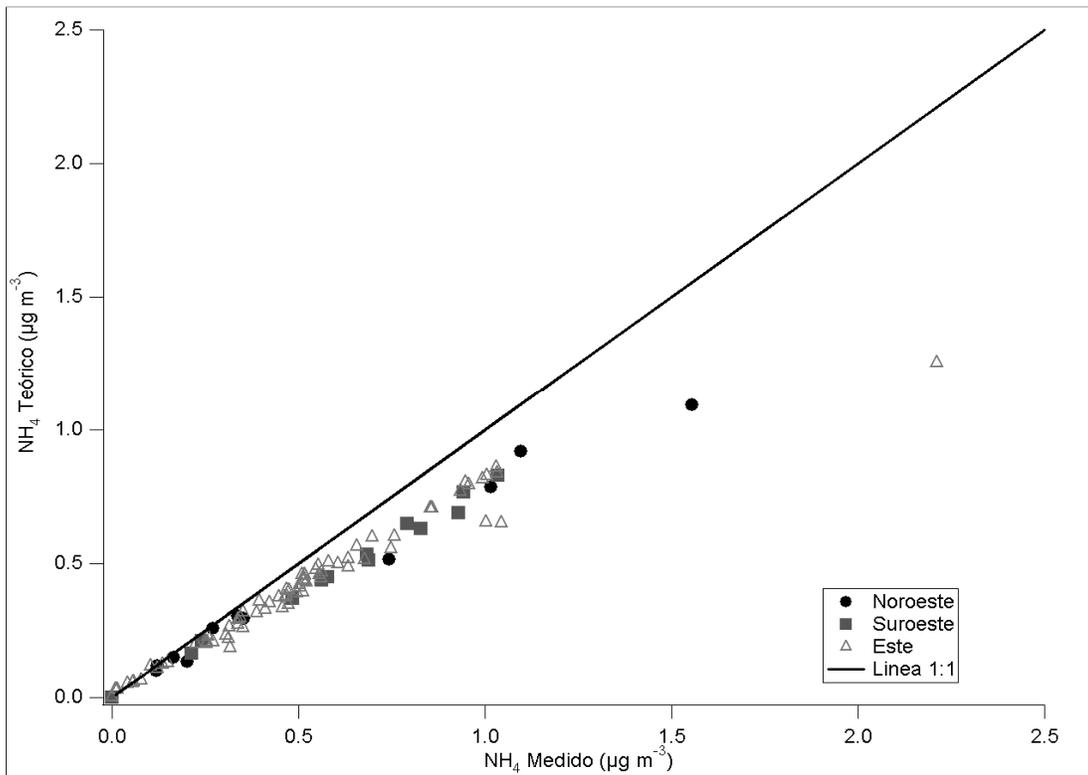
La concentración teórica de Amonio es calculada suponiendo que todo el Nitrato y Sulfato medido están neutralizados y se encuentran en forma de Nitrato de Amonio y Sulfato de Amonio. Si esto fuera totalmente cierto, el Amonio medido sería igual al Amonio teórico. En la Figura 4.15b se puede observar que las partículas son casi totalmente neutras. El hecho de que los datos estén un poco debajo de la línea 1:1 se debe a que la eficiencia de ionización del Amonio tuvo que elevarse al realizar el análisis de calidad de los datos (J.D. Allan 2007, Comunicación Personal). Con esto, se puede concluir que las partículas medidas dentro de la CRM están casi en su totalidad neutralizadas, lo que también demuestra que había cantidades suficientes de Amoniaco para estar neutralizadas y ya han pasado algunas horas después de su emisión.

En la Figura 4.15c se muestran las concentraciones de Amonio fuera de la CRM, en la cual, al igual que en la Figura 4.15b, se observa que la mayoría de las partículas están neutralizadas, con excepción de algunos puntos donde se observa que se midieron partículas ácidas que venían con vientos del Sur. Se esperaba que estas partículas fueran una influencia ocasionada por el Popocatépetl que se encuentra hacia el Sur, pero al analizar la serie de tiempo del Dióxido de Azufre en la Figura 4.6b se observa que no hay concentraciones elevadas como se esperarían para poder asociar estas mediciones a emisiones del volcán, este pico se ve claramente en los histogramas de frecuencia del capítulo anterior. Estas mediciones se hicieron durante la madrugada y también es posible asociarle con el hecho de que durante esa noche se midió la troposfera libre, razón por la que no es posible asociarlas a una fuente en específico. En la Figura 4.15a se observa que durante todo el periodo hubo partículas casi neutras; la diferencia entre el Amonio teórico y el Amonio medido nunca alcanzó diferencias mayores a  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ , con lo que se concluye que casi durante todo el periodo hubo la concentración suficiente de Amoniaco para neutralizar los Ácidos Nítrico y Sulfúrico presentes en las partículas.



**Figura 4.15** a) Amonio faltante, b) Amonio teórico versus medido dentro de la CRM, c) Amonio teórico versus medido fuera de la CRM.

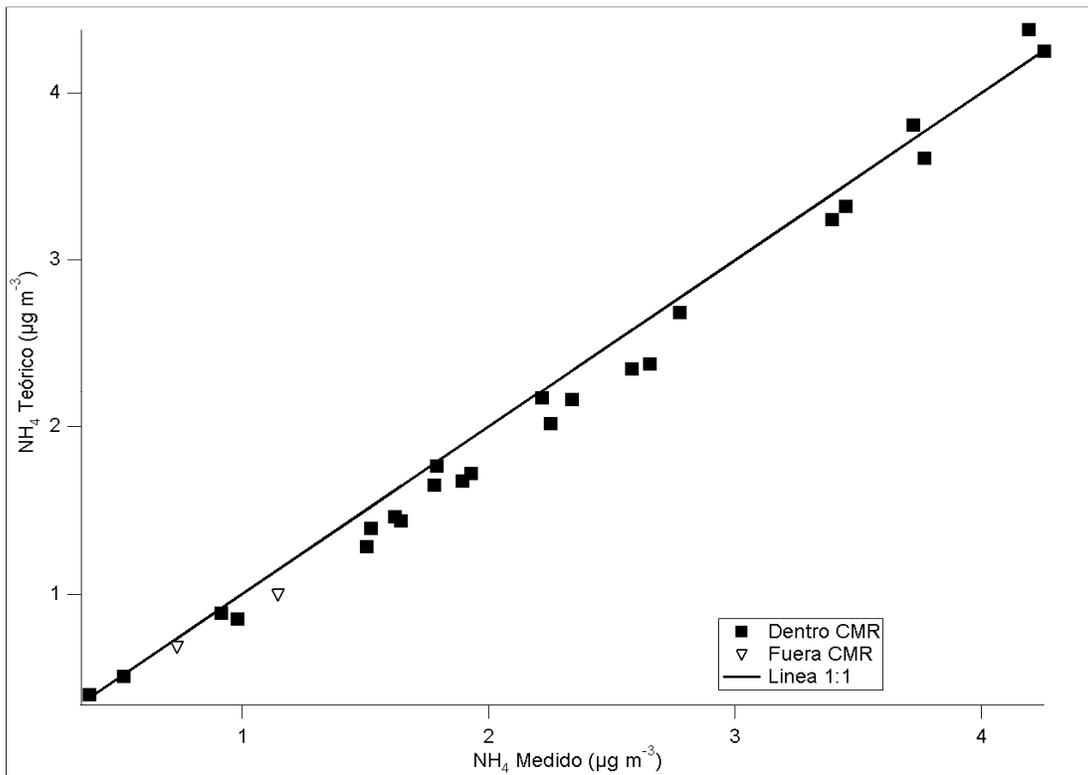
En la Figura 4.16 se muestra la gráfica para evaluar la neutralización de las partículas con Sulfato y Nitrato para el periodo de incendios forestales. Se aprecia que las partículas durante este periodo también estuvieron casi en su totalidad neutras, lo que nos indica que los incendios forestales no tuvieron gran influencia en las especies inorgánicas encontradas en partículas, ya que se esperaba encontrar partículas más ácidas si fueran partículas emitidas recientemente debido a los procesos de formación ya mencionados.



**Figura 4.16** Evaluación de la acidez de las partículas durante el periodo de incendios.

En la Figura 4.17 se muestra la evaluación del estado de neutralización de las partículas medidas durante el caso especial. Se puede observar que al igual que en los casos anteriores, las partículas están casi en su totalidad neutralizadas, lo que indica que estuvieron en un ambiente con Amoniaco suficiente y que probablemente fueron neutralizadas mientras se transportaban al sitio de mediciones.

Finalmente, de las últimas tres figuras, se puede concluir que las partículas arriban al sitio de Alzomoni casi en su totalidad neutralizadas, independientemente de la dirección de viento con la que vengan; a excepción de algunos datos mostrados en la Figura 4.15c, donde se detectan partículas ácidas provenientes del Suroeste.



**Figura 4.17** Evaluación de la acidez de las partículas durante el caso especial.

#### **4.5 Comparación de las mediciones hechas en marzo de 2006 con las del MCMA 2003.**

En la sección 1.1.3.2 se explicaron los principales detalles de la publicación de Salcedo et al., (2006), por lo que en esta sección sólo se hará la comparación entre los resultados obtenidos por Salcedo et al., (2006) y los obtenidos en este estudio.

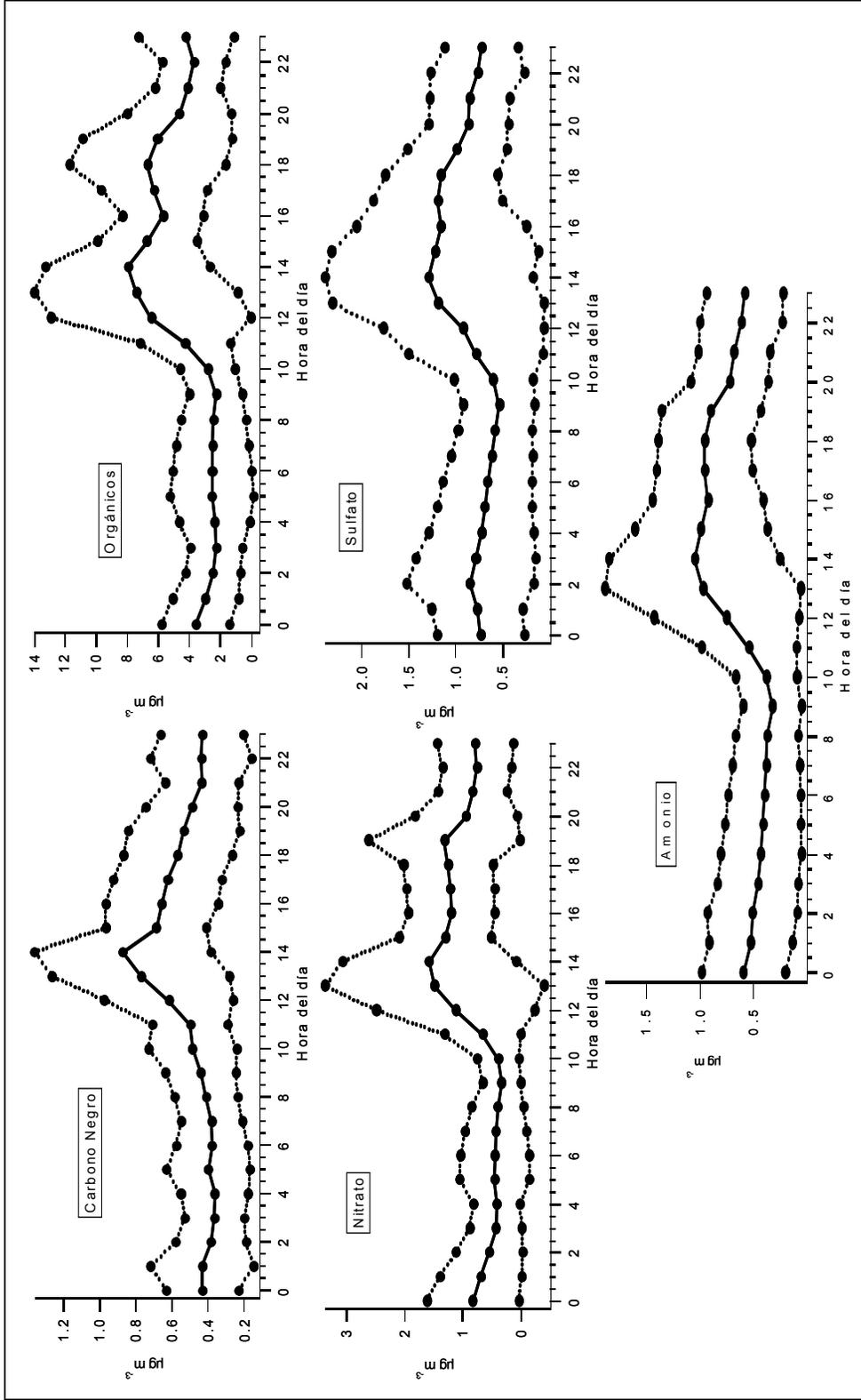
Los porcentajes registrados por Salcedo et al., (2006) son similares a los registrados en el sitio de Alzomoni. Salcedo et al., (2006) reportan porcentajes incluyendo partículas del suelo; en este proyecto no se midieron partículas provenientes de suelo, así que se recalcularon los porcentajes reportados por Salcedo et al., (2006) para sólo tomar en cuenta la parte no refractaria de las PM1.0 y el BC. Esto se presenta en el Cuadro 4.9, que muestra los porcentajes obtenidos para la campaña de marzo 2006 y los del MCMA 2003, donde el porcentaje más alto fue de los Orgánicos en las dos campañas; el BC tuvo un porcentaje menor de 7.1% mientras que en el MCMA-2003 fue de 11%. En el Sulfato y Nitrato, los reportados por Salcedo et al., (2006) son ligeramente más bajos, pero en las dos mediciones permanecen muy similares al igual que el Amonio, el cual en las dos campañas aparece con un porcentaje menor que el Sulfato y Nitrato.

El promedio de concentración de partículas durante el mes de marzo 2006 medido con el AMS (es decir, sólo partículas no refractarias menores a  $1\mu\text{m}$ ) fue de  $24.64\ \mu\text{g m}^{-3}$  a 1 atm, mientras que en las mediciones hechas en CENICA se obtuvo una media de  $40.7\ \mu\text{g m}^{-3}$  lo que indica casi el doble. Ésto sugiere que durante el transporte de las partículas ocurre una sedimentación o dilución de casi el 50%. Sin embargo, una comparación entre el CO medido en el valle de México y el medido en el sitio de Alzomoni muestra que hay un factor de dilución de 10. Es decir, el crecimiento de la CRM mezcla el CO de una manera muy diferente que los aerosoles.

**Cuadro 4.9** *Porcentaje de especies medidas durante marzo 2006.*

<b>Especie</b>	<b>marzo 2006</b>	<b>MCMA 2003 (Salcedo et al., 2006)</b>
Nitrato	11.6	11.2
Sulfato	12.1	10.8
Amonio	9.0	6.9
Carbono Orgánico	60.2	59.2
BC	7.1	11.9

En la Figura 4.18 se muestran los patrones diurnos de los compuestos analizados en este texto. Se ve claramente que las concentraciones de los 5 componentes empiezan a crecer aproximadamente a las 10 hrs, lo cual coincide con el inicio del crecimiento de la CRM a través del sitio de las mediciones y empiezan a tener un descenso notorio después de las 20 hrs. En los datos reportados por Salcedo et al., (2006) sólo el BC, Amonio y Nitrato muestran un ciclo diurno definido, mientras que para el Sulfato y los Orgánicos no es así. El pico en el Nitrato se da entre las 9 y 10 hrs, mientras que en el sitio de Alzomoni el máximo de Nitrato se registró entre las 13 y 14 hrs. Para el Sulfato, Salcedo et al., (2006) no varía mucho en comparación del Nitrato, pero tiene una variación mayor. En las mediciones de marzo 2006, el Sulfato registra un máximo, aproximadamente al mismo tiempo que el Nitrato, aunque también muestra una variación mayor. Esto puede ser ocasionado porque las partículas medidas en el cerro Alzomoni están envejecidas y/o son secundarias. Los máximos encontrados durante la campaña de marzo 2006 se deben al crecimiento de la CRM y a la dilución de las partículas. En cambio, durante el MCMA-2003 siempre se midió dentro de la Capa de Mezcla de la CM y los máximos encontrados en algunas especies como BC son debidos al tráfico.



**Figura 4.18** Ciclo diario del Sulfato, Nitrato, Amonio, OC y BC, (las líneas punteadas representan una desviación estándar hacia arriba y hacia abajo), para toda la campaña de mediciones.

En la comparación de tamaños, las distribuciones normalizadas de las Figuras 3.16, 3.17 y 3.18 muestran un modo acumulativo para las distribuciones de todas las especies, mientras que Salcedo et al., (2006) obtuvo una distribución de orgánicos más ancha que las distribuciones de los compuestos inorgánicos. De hecho, las distribuciones construidas con los datos del MCMA-2003 son más anchas que las encontradas en las mediciones de marzo 2006 para cualquiera de los compuestos medidos, lo cual posiblemente se debe a que la disponibilidad de precursores es más en la CM y por lo tanto la producción de los procesos secundarios es mayor, lo que provoca generación y crecimiento de partículas.

El balance de iones inorgánicos para el periodo de evaluación de la CMR mostrado en la Figura 4.15 parece responder de manera adecuada con la suposición hecha para calcular el Amonio teórico, a diferencia de los resultados reportados por Salcedo et al., (2006) donde encontraron un periodo que correspondía a otro compuesto resultante de las reacciones entre el Ácido Sulfúrico y el Amoniac, que es el Bisulfato de Amonio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ). También hay algunos periodos donde las partículas parecen estar un poco ácidas durante el MCMA 2003, como se muestra en la Figura 10c de Salcedo et al., (2006) donde la prueba del Amonio faltante muestra diferencias mayores a  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ , lo cual no sucede en las mediciones hechas en el sitio de Alzomoni. Ésto es de esperarse ya que las mediciones hechas en el MCMA-2003 fueron dentro de la Ciudad de México y posiblemente midieron emisiones de partículas más frescas que las medidas en marzo 2006.

## V. Resumen, conclusiones y recomendaciones

Los objetivos propuestos al principio de este proyecto se cumplieron de manera exitosa. Durante el desarrollo de este proceso salieron a la luz otras características que ayudaron a un mejor entendimiento de los procesos atmosféricos, así como algunas conclusiones que ayudan a entender un poco más las características y propiedades de las partículas que se transportan a través del paso de Cortés.

Para un análisis adecuado de la información recabada en el sitio de Altzomoni, se separaron los datos en distintas categorías. De inicio, las series de tiempo de todos los compuestos medidos en partículas, Carbono Negro, gases y condiciones meteorológicas se dividieron en cinco periodos, los cuales representan los principales sucesos ocurridos durante las mediciones. Éstos son: 1) Evaluación de la Capa de Mezcla Regional (CMR), 2) Incendios Forestales, 3) Un Caso Especial, 4) Precipitación y 5) Abundantes Nubes. De estos cinco periodos, en este trabajo sólo se analizaron los primeros tres, de los cuales el periodo uno es el que representa las condiciones comunes en el sitio de mediciones. Para los datos de cada periodo analizado, se hizo una división en función de la dirección de donde venía la masa del aire, utilizando la dirección del viento como un indicador de la procedencia de las partículas contaminantes. Debido a los procesos de mezclado que ocurren en la zona que rodea al sitio de mediciones, se hizo una separación de los datos de cada periodo y dirección de viento en función de la posición de la parte superior de la CMR. También se hizo una separación de los datos por día, según la posición de la parte superior de la CMR para cada especie, donde se observó una diferencia estadística en todos los días que contaban con información suficiente para hacer la prueba de hipótesis, lo que quiere decir que si hay mucha diferencia entre las partículas medidas en la parte superior de la CMR y la Capa de Mezcla local, esta diferencia se debe al arribo de contaminantes transportados por el crecimiento de la CMR y los vientos desde fuentes lejanas como las ciudades que rodean la zona del sitio de mediciones.

Al inicio de este proyecto se planteó la siguiente  $H_0$ , “La masa química en función del tamaño de partículas atmosféricas que pasan a través del Paso de Cortés, no es diferente cuando el aire viene del Este, Suroeste o Noroeste”. Cuando se planteó esta  $H_0$ , se esperaba probar que las emisiones de contaminantes eran distintas al venir de diferentes fuentes, como son las cuencas de México, Puebla y de la Zona Suroeste. Sin embargo, se encontró que en las pruebas de hipótesis realizadas para el periodo de evaluación de la CMR, en algunas condiciones y para ciertos compuestos, la hipótesis nula propuesta es aceptada y bajo otras condiciones era descartada.

En el caso del Sulfato la aceptación de la hipótesis nula para todas las comparaciones fuera de la CMR, puede ser debida a una fuente local de gases precursores del Sulfato, como pueden ser las emisiones del volcán Popocatepetl o bien, a que siempre haya condiciones favorables para el transporte de las especies precursoras del Sulfato. Para el caso del Amonio no se puede probar una diferencia estadística entre las mediciones con vientos del Noroeste y Este tanto dentro como fuera de la CMR; este comportamiento es igual que el del Sulfato, debido a que el Amonio se encuentra en parte como Sulfato de Amonio, las mediciones de éste estarán afectadas por los procesos que afectan al Sulfato. Para el Nitrato, no hay una diferencia estadística cuando se comparan vientos del Noroeste y Este fuera de la CMR. El caso del Carbono Orgánico en las partículas es distinto que para los inorgánicos, ya que con éste, la falta de diferencia estadística se presenta con las mediciones del Noroeste y Suroeste, lo que lleva a pensar en una posible influencia de las emisiones de la Ciudad de México para con las emisiones de las otras ciudades cercanas.

Es probable que las emisiones de una ciudad tan grande como la de México ya no sean consideradas como puntuales, sino que están en toda una región que puede abarcar parte de ciudades cercanas como Puebla y las ciudades de la Zona Suroeste, por lo que es difícil hacer una diferenciación entre las emisiones de las diferentes ciudades, al menos en cuanto a las especies químicas que se midieron con el AMS. Sin embargo, es muy probable que las proporciones de

combustible (diesel o gasolina) utilizadas son distintas entre cada zona evaluada en este trabajo.

En el caso de la instrumentación, es muy importante la comparación con otros equipos que miden partículas para poder tener un mejor panorama a cerca de la veracidad de los datos. En este proyecto se hizo una comparación con un clasificador de partículas en función de su movilidad eléctrica (SMPS), el cual cuenta todas las partículas sin importar su composición química. El buen ajuste que se da al correlacionar estas dos mediciones da la pauta para poder concluir que las mediciones hechas con el AMS durante marzo de 2006 son bastante fiables.

Los histogramas de frecuencia fueron de mucha utilidad para identificar grupos de mediciones que posiblemente eran de partículas producto de otros procesos o de naturaleza diferente, como lo fueron las partículas ácidas medidas durante el día 69, sin embargo son sólo una herramienta de apoyo para analizar las series de tiempo.

Las distribuciones de concentración en función del diámetro de partícula revelaron que los aerosoles provenientes del Noroeste tenían un diámetro mayor fuera de la CMR que dentro de la CMR, lo que indica que posiblemente las partículas fuera de la CMR han estado más tiempo en la atmósfera y han aumentado su tamaño. En general, las distribuciones de tamaño mostraron modos acumulativos, lo que indica que pocas partículas se generaron ahí y la mayoría de estas fue generada durante el transporte.

En general, las partículas con contenido de compuestos inorgánicos que se midieron durante marzo de 2006 se encontraban casi en su totalidad neutras, lo cual es un signo de que en su mayoría, las partículas muestreadas han sido transportadas desde otras fuentes y sometidas a procesos secundarios en presencia de Amoniaco durante el transporte. El saber que las partículas son de origen secundario es muy importante, ya que en función de los compuestos encontrados se pueden inferir algunos procesos atmosféricos en los que pudieron haber estado involucradas estas partículas a la hora de ser emitidas,

como la producción de Sulfato y Nitrato de Amonio por la neutralización de los Ácidos Sulfúrico y Nítrico.

En cuanto a la comparación con las mediciones hechas por Salcedo et al., (2006) en la Ciudad de México, la composición general de las partículas es similar, sin embargo las partículas medidas durante el MCMA-2003 eran más frescas que las medidas durante marzo de 2006.

Con los datos obtenidos durante este proyecto, se pudo conocer la naturaleza los aerosoles que se transportan hacia la zona del parque nacional Izta-Popo Zoquiapan y algunos procesos atmosféricos que los afectan, así como las zonas más probables desde donde se transportan (Cuencas de México y Puebla, Zona Suroeste). Sin embargo, aun quedan muchas preguntas por responder para poder dar un diagnóstico adecuado de la influencia de los aerosoles antropogénicos en el parque.

Los resultados de esta investigación son muy importantes para un mejor entendimiento del impacto de áreas urbanas muy grandes en los alrededores, ya que se ha encontrado que es difícil pronosticar las propiedades de las partículas sólo en relación a una ciudad. Así que tal vez algo muy importante es tomar en cuenta grupos o complejos de ciudades a la hora de intentar entender el impacto ambiental de los contaminantes a escala regional y mundial.

Durante la investigación bibliográfica acerca de la técnica del AMS utilizada para la medición de la parte química de las partículas, se encontró que no hay una publicación donde se reporte un análisis de error del instrumento. Por eso, es necesaria la publicación de un análisis de error que estandarice y fije los caminos adecuados para la estimación de éste.

Por otro lado, desafortunadamente no se contó con muchos registros de vientos del Noroeste durante el periodo de mediciones y no hubo mucha información acerca de los contaminantes transportados de la Ciudad de México, por lo cual sería recomendable realizar más mediciones para poder recabar más información acerca de las emisiones que se transportan desde la Ciudad de México. Sería muy interesante realizar mediciones de partículas con un AMS y otro equipo de medición de composición química de partículas, así como con un

medidor de diámetro óptico con más canales en los diámetros más pequeños (0.05-1 $\mu$ m) para así poder hacer comparaciones entre equipos y poder evaluar el desempeño de los instrumentos a una altura de ~4000 m sobre el nivel del mar.

Finalmente, queda para un proyecto a futuro la estimación de los flujos de sustancias antropogénicas en diferentes puntos del parque mediante modelación, para poder estimar el comportamiento de los aerosoles durante su transporte desde los basamentos urbanos, así como la evaluación del efecto de estas sustancias antropogénicas que arriban al parque en la flora y fauna de éste.

## Referencias

- Aerodyne Research Inc. 2002. Aerosol Mass Spectrometer, Operator Manual, Version 3.2. 45 Manning Road, Billerica, Ma, USA.
- Allan J. D., Jimenez J. L., Williams P. I., Alfarra M. R., Bower K. N., Jayne J. T., Coe H., Worsnop D. R. 2003. Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer, 1. Techniques of data interpretation and error analysis, *J. Geophys. Res.*, 108(D3):4090, doi:10.1029/2002JD002358.
- Allan J. D., Bower K. N., Coe H., Boudries H., Jayne J. T., Canagaratna M. R., Millet D. B., Goldstein A. H., Quinn P. K., Weber R. J., Worsnop D. R. 2004. Submicron aerosol composition at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: Its relationship with gas phase volatile organic carbon and assessment of instrument performance, *J. Geophys. Res.*, 109, D23S24, doi:10.1029/2003JD004208.
- Alfarra M. R., Coe H., Allan J. D., Bower K. N., Boudries H., Canagaratna M. R., Jimenez J. L., Jayne, J. T., Garforth, A., Li, S-M., Worsnop D. R. 2004. Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne aerosol mass spectrometers, *Atmos. Environ.*, 38(34):5745–5758.
- Allen J. y Gould R. K. 1981. Mass spectrometric analyzer for individual aerosol particles. *Rev Sci Instrum* (52):804–809.
- Balzers Instruments. 2000. Quadrupole Mass Spectrometer: Partial Pressure Measurement in Vacuum Technology. FL9496 Balzers, Fürstentum Liechtenstein.
- Barbiaux M., Scheff P. A., Babcock L. R. 1991. Characterization of respirable particulate matter in Mexico City, Mexico. 84th Annual Meeting on Air and Waste Association, June 16–21, Vancouver, B.C.
- Baron P. A. y Willeke K., 2001. *Aerosol Measurement: Principle, Techniques and Applications*, Second Edition, Wiley-Interscience.
- Baumgardner D., Raga G. B., Kok G., Ogren J., Rosas I., Báez A., and Novakov T. 2000. On the evolution of aerosol properties at a mountain site above Mexico City, *Journal of Geophysical Research* (105, D17): 22,243–22,253.
- Baumgardner D., Raga G., Peralta O., Rosas I., Castro T., Kuhlbusch T., John A., Petzold A. 2002. Diagnosing black carbon trends in large urban areas using carbon monoxide measurements, *Journal of Geophysical Research*, (107, D21):8342.

- Baumgardner D., Raga G. B., Muhlia A. 2004. Evidence for the formation of CCN by photochemical processes in Mexico city, *Atmospheric Environment* (38):357–367.
- Bond T. C., Anderson T. L., Campbell D. 1999. Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. *Aerosol Science and Technology*, (30):582-600.
- Bond T. C., y Bergstrom, R. W. 2006. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review, *Aerosol Sci. and Tech.*, (40):27-67.
- Canagaratna M. R., Jayne J. T., Jimenez J. L., Allan J. D., Alfarra M. R., Zhang Q., Onasch T. B., Drewnick F., Coe H., Middlebrook A., Delia A., Williams L. R., Trimborn A. M., Northway M. J., Kolb C. E., Davidovits P., Worsnop D. R. 2007. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Wiley InterScience*, (26):185– 222.
- Chow J. C., Watson J. G., Edgerton S. A., Vega E. 2002. Chemical composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> in Mexico City during winter 1997, *The Science of the Total Environment* (287):177-201.
- Cross E. S., Slowik J. G., Davidovits P., Allan J. D., Worsnop D. R., Jayne J. T., Lewis D. K., Canagaratna M. y Onasch T. B. 2007. Laboratory and Ambient Particle Density Determinations using Light Scattering in Conjunction with Aerosol Mass Spectrometry, *Aerosol Science and Technology* (41:4):343 – 359.
- Delfino R. J., Sioutas C., Malik S., 2005, Potential role of ultrafine particles in associations between airborne particle mass and cardiovascular health, *Environmental Health Perspectives*, 113(8):934-946.
- Drewnick F., Jayne J. T., Canagaratna M. R., Worsnop D. R., Demerjian K. L. 2004. Measurement of Ambient Aerosol Composition During the PMTACS-NY 2001 Using an Aerosol Mass Spectrometer. Part II: Chemically Speciated Mass Distributions, *Aerosol Sci. Technol.*, (38):104-117.
- Dzepina K., Arey J., Marr L. C., Worsnop D. R., Salcedo D., Zhang Q., Onasch T. B., Molina L. T., Molina M. J., Jimenez J. L. 2007. Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer. *Internat. J. Mass Spectrometry* (263):152–170.
- Edgerton S., Bian X., Doran J., Fast J., Hubbe J., Malone E., Shaw W., Whiteman C., Zhong S., Arriaga J., Ortiz E., Ruiz M., Sosa G., Vega E., Limon T., Guzman F., Archuleta J., Bossert J., Elliot S., Lee J., McNair L.,

- Chow J., Watson J., Coulter R., Doskey P., Gaffney J., Marley N., Neff W., Petty R. 1999. Particulate air pollution in Mexico City: a collaborative research project. *Journal of Air and Waste Management Association* (49):1221–1229.
- EPA, 1996. National air quality and emissions trends report, 1995. EPA454/R-96-005.
- Fast J. D., de Foy B., Acevedo Rosas F., Caetano E., Carmichael G., Emmons L., McKenna D., Mena M., Skamarock W., Tie X., Coulter R. L., Barnard J. C., Wiedinmyer C. y Madronich S. 2007. A meteorological overview of the MILAGRO field campaigns. *Atmos. Chem. Phys. Dis.* (7):2037–2089.
- Ferge T., Muhlberger F., Zimmermann R. 2005. Application of infrared laser desorption vacuum-UV single-photon ionization mass spectrometry for analysis of organic compounds from particulate matter filter samples. *Anal. Chem.* (77):4528–4538.
- Grutter M., Flores E., Basaldud R., Ruiz-Suárez L. G. 2003. Open-path FTIR spectroscopic studies of trace gases over Mexico City. *Atmos. Oceanic Opt.* 16.
- Gutiérrez-Castillo M. E., Olivos-Ortiz M., De Vizcaya-Ruiz A., Cebrián M. E. 2005. Chemical characterization of extractable water soluble matter associated with PM10 from Mexico City during 2000, *Chemosphere* (61):701–710.
- Hearn J. D., Smith G. D. 2004. A chemical ionization mass spectrometry method for the online analysis of organic aerosols. *Anal. Chem.* (76):2820–2826.
- Henderson W., McIndoe J. S. 2005. *Mass Spectrometry of Inorganic, Coordination and Organometallic Compounds.* John Wiley & Sons Ltd.
- Hoffmann T., Bandur R., Marggraf U., Linscheid M. 1998. Molecular composition of organic aerosols formed in the alpha-pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes. *J. Geophys. Res.* (103):25569–25578.
- Huffman J. A., Jayne J. T., Drewnick F., Aiken A. C., Onasch T., Worsnop D. R., and Jimenez J. L. 2005. Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.* (39):1143–1163.
- IPCC, *Climate Change 2001: Aerosols, their Direct and Indirect Effects.* Autores líderes: Andreae M., Annegarn H., Barrie L., Feichter J., Hegg D., Jayaraman A., Leaitch R., Murphy D., Nganga J., Pitari G.

- Jayne J. T., Leard D. C., Zhang X., Davidovits P., Smith K. A., Kolb C. E., Worsnop D. R. 2000. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology* (33):49-70.
- Jimenez J. L., Jayne J. T., Shi Q., Kolb C. E., Worsnop D. R., Yourshaw I., Seinfeld J. H., Flagan R. C., Zhang X., Smith K. A., Morris J. W., Davidovits P. 2003. Ambient aerosol sampling using the Aerodyne aerosol mass Spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 108(D7):8425, doi:10.1029/2001JD001213.
- Jimenez J. L., Bahreini R., Cocker D. R., Zhuang H., Varutbangkul V., Flagan R. C., Seinfeld J. H., O'Dowd C. D., y Hoffmann T. 2003b. New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>), *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108 (D10):4318.
- Jimenez J. L., Bahreini R., Cocker D. R., Zhuang H., Varutbangkul V., Flagan R. C., Seinfeld J. H., O'Dowd C. D., and Hoffmann T. 2003c. Correction to "New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)", *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108 (D23):4733.
- Jordan T. B, Seen A. J., Jacobsen G. E. 2006. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. *Atmospheric Environment*, (40):5316–5321.
- Kitson F. G., Larsen B. S., McEwen C. N. 1996. Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide. Academic Press.
- LaFranchi B. W., Petrucci G. A. 2004. Photoelectron resonance capture ionization (PERCI): A novel technique for the soft-ionization of organic compounds. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* (15):424–430.
- Liu BYH., Ziemman P. J., Kittelson D. B., McMurry P. H. 1995a. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. Experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Sci. Technol.* (22): 314–324.
- Liu P., Ziemann P. J., Kittelson D. B., McMurry P. H. 1995b. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. Theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Sci. Tech.* (22): 293–313.
- Lelieveld J., Berresheim H., Borrmann S., et al. 2002. Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science*, (298):794–799.
- Markowicz K. M., Flatau P. J., Ramana M. V., Crutzen P. J., and Ramanathan V. 2002, Absorbing Mediterranean aerosols lead to a large reduction in the

- solar radiation at the surface, *Geophys. Res. Lett.*, 29(20):1968, doi:10.1029/2002GL015767.
- Marr L. C., Grogan L. A., Wöhrnschimmel H., Molina L. T., Molina M. J., Smith T. J., Garshick E. 2004. Vehicle Traffic as a Source of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure in the Mexico City Metropolitan Area, *Environ Sci. Technol.* 38(9):2584–2592.
- Marr L. C., Dzepina K., Jimenez J. L., Reisen F., Bethel H. L., Arey J., Gaffney J. S., Marley N. A., Molina L. T., Molina M. J. 2006. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, (6):1733–1745.
- McMurry P. H. 1998. A review of atmospheric aerosol measurements, prepared for the NARSTO Assessment, January 30, 1998.
- McMurry P. H. 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, (34):1959-1999.
- Miranda J., Barrera V. A., Espinosa A. A., Galindo O. S., Nuñez-Orosco A., Montesinos R. C., Leal-Castro A., Meinguer J. 2004. PIXE analysis of atmospheric aerosols from three sites in Mexico City, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (B 219–220)*: 157–160.
- Molina L. T., and Molina M. J. 2002. Cleaning the air: a comparative overview, in: *Air Quality in the Mexico Megacity. An Integrated Assessment*, edited by: Molina L. T. and Molina M. J., Kluwer Academic, Netherlands.
- Montgomery D. C. y Runger G. C. 1996. *Probabilidad y Estadística aplicadas a la ingeniería*. McGraw Hill Interamericana Editores, S.A. de C.V.
- Moya M., Ansari A. S., Pandis S. N. 2001. Partitioning of nitrate and ammonium between the gas and particulate phases during the 1997 IMADA-AVER study in Mexico City, *Atmospheric Environment* (35):1791-1804.
- Moya M., Castro T., Zepeda M., Baez A. 2003. Characterization of size-differentiated inorganic composition of aerosols in Mexico City, *Atmospheric Environment* (37):3581–3591.
- Moya M., Grutter M., Baez A. 2004. Diurnal variability of size-differentiated inorganic aerosols and their gas-phase precursors during January and February of 2003 near downtown Mexico City, *Atmospheric Environment* (38):5651– 5661.

- Mugica V., Maubert M., Torres M., Muñoz J., Rico E. 2002. Temporal and spatial variations of metal content in TSP and PM10 in Mexico City during 1996–1998, *Aerosol Science* (33): 91–102.
- Murphy D. M., Cziczo D. J., Froyd K. D., Hudson P. K., Matthew B. M., Middlebrook A. M., Peltier R. E., Sullivan A., Thomson D. S., and Weber R. J. 2006. Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles, *Journal Of Geophysical Research* (111):D23S32, doi:10.1029/2006JD007340.
- Öktem B., Tolocka M. P., Johnston M. V. 2004. On-line analysis of organic components in fine and ultrafine particles by photoionization aerosol mass spectrometry. *Anal. Chem.* (76):253–261.
- Osornio-Vargas A. R., Bonner J. C., Alfaro-Moreno E., Martínez L., García-Cuellar C., Ponce-de-León Rosales S., Miranda J., Rosas I. 2003. Proinflammatory and Cytotoxic Effects of Mexico City Air Pollution Particulate Matter in Vitro Are Dependent on Particle Size and Composition, *Environmental Health Perspectives*, 111(10):1289-1296.
- Oswald U. y Rivera O. 1997. Calidad del aire de la zona conurbada de Cuernavaca. Presentado en el IX Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- Pruppacher H. R. y Klett J. D. 1978. *Microphysics of clouds and precipitation*, D. reidel publishing company, Dodrecht, Holland.
- Raga G. B., Baumgardner D., Kok G., Rosas I. 1999. Some aspects of boundary layer evolution in Mexico City, *Atmospheric Environment* (33): 5013-5021
- Raga G. B., Kok G., Baumgardner D., Baez A., Rosas I. 1999b. Evidence for volcanic influence on Mexico City aerosols, *Geophys. Res. Lett.* 26(8):1149-1152.
- Raga G. B., Baumgardner D., Castro T., Martínez-Arroyo A., Navarro-González R. 2001. Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000). *Atmospheric Environment* (35): 4041–4058.
- Rubinson K. A., Rubinson J. F. 2001. *Análisis instrumental*. Pearson Educación S.A.
- Salcedo D., Onasch T. B., Dzepina K., Canagaratna M. R., Zhang Q., Huffman J. A., DeCarlo P. F., Jayne J. T., Mortimer P., Worsnop D. R., Kolb C. E., Johnson K. S., Zuberi B., Marr L. C., Volkamer R., Molina L. T., Molina M. J., Cardenas B., Bernabé R. M., Márquez C., Gaffney J. S., Marley N. A., Laskin A., Shutthanandan V., Xie Y., Brune W., Leshner R., Shirley T.,

- Jimenez J. L. 2006. Characterization of ambient aerosols in Mexico City during the MCMA-2003 campaign with Aerosol Mass Spectrometry: results from the CENICA Supersite. *Atmospheric Chemistry & Physics* (6):925-946.
- Secretaria del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal. 2005. Inventario de Emisiones de la ZMVM 2002.
- Secretaria del Medio Ambiente, Gobierno del Distrito Federal. 2002. Proyecto PROAIRE 2002-2010.
- Seinfeld, J. H. y Pandis, S. N. 1998. *Atmospheric chemistry and physics, From air pollution to climate change*. John Wiley and Sons, USA.
- Sinha M. P., Giffin C. E., Norris D. D., Estes T. J., Vilker V. L., Friedlander S. K. 1982. Particle analysis by mass spectrometry. *J. Colloid Interface Sci.* (87):140–153.
- Skoog D. A, Holler F. J., Nieman T. A. 2001. *Principios de análisis instrumental*. McGraw Hill Internacional/Interamericana de España S. A. U., Quinta Edición.
- Sullivan A. P., Weber R. J., Clements A. L., Turner J. R., Bae M. S., Schauer J. J. 2004, A method for on-line measurement of water soluble organic carbon in ambient aerosol particles: Results from an urban site. *Geophys. Res. Lett.* (31):doi:10.1029/2004GL019681.
- TSI Incorporated, Condensation Particle Counter. 2002. CPC 3010, 500 Cardigan Road, St. Paul, MN 55126 USA.
- TSI Incorporated, Scanning Mobility Particle Sizer. 2006. SMPS 3080, 500 Cardigan Road, St. Paul, MN 55126 USA.
- URG, Corp., Cyclon PM1.0. 2006. URG-2000-30EHB, Chapel Hill, NC 27516 USA.
- Vega E., Garcia I., Apam D., Ruíz M. E., Barbiaux M. 1997. Application of a chemical mass balance receptor model to respirable particulate matter in Mexico City. *Journal of Air and Waste Management Association* (47) 524–529.
- Vega E., Reyes E., Wellens A., Sanchez G., Chow J. C., Watson J. G. 2003. Comparison of continuous and filter based mass measurements in Mexico City, *Atmospheric Environment* (37):2783–2793.

- Voisin D., Smith J. N., Sakurai H., McMurry P. H., Eisele F. L. 2003. Thermal desorption chemical ionization Mass Spectrometer for ultrafine particle chemical composition. *Aerosol Sci. Technol.* (37):471–475.
- Warscheid B., Kuckelmann U., Hoffmann T. 2003. Direct quantitative analysis of organic compounds in the gas and particle phase using a modified atmospheric pressure chemical ionization source in combination with ion trap Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* (75):1410–1417.
- Weber R. J., Orsini D., Daun Y., Lee Y. N., Klotz P. J., Brechtel F. 2001. A particle into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition. *Aerosol Sci. Technol.* (35):718–727.
- Whitby K. T. 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.* (12):135-159.
- Woods E. III, Smith G. D., Miller R. E., Baer T. 2002. Depth profiling of heterogeneously mixed aerosol particles using single-particle mass spectrometry. *Anal. Chem.* (74):1642–1649.
- Zahardis J., LaFranchi B. W., Petrucci G. A. 2005. Photoelectron resonance capture ionization-aerosol mass spectrometry of the ozonolysis products of oleic acid particles: Direct measure of higher molecular weight oxygenates. *J. Geophys. Res.* (110): D08307 08301-08310.
- Zhang Q., Canagaratna M. R., Jayne J. T., Worsnop D. R., Jimenez J. L. 2005. Time and Size-Resolved Chemical Composition of Submicron Particles in Pittsburgh. Implications for Aerosol Sources and Processes, *J. Geophys. Res.*, (110):D07S09, doi:10.1029/2004JD004649.
- Zhang X., Smith K. A., Worsnop D. R., Jimenez J. L., Jayne J. T., Kolb C. E. 2002. A numerical characterization of particle beam collimation by an aerodynamic lens-nozzle system. Part I: An individual lens or nozzle. *Aerosol Sci. Technol.* (36):617–631.
- Zhang X., Smith K. A., Worsnop D. R., Jimenez J. L., Jayne J. T., Kolb C. E., Morris J., Davidovits P. 2004. Characterization of particle beam collimation. Part II: Integrated aerodynamic lens-nozzle system. *Aerosol Sci. Technol.* (38):619–638.

## Apéndice I

**Cuadro A.1** *Calibraciones del AMS.*

Calibración	Frecuencia	Uso
Multiplicador de electrones	Cada 3-4 días; cuando disminuya la intensidad de señal del aire al 70%; al inicio de un nuevo experimento	Determina la ganancia del multiplicador de electrones
Eficiencia de ionización	Cada 3-4 días	Determina la eficiencia de ionización
TOF	Después de mover el equipo; al inicio y al final de un proyecto; cada 6 meses	Determina la velocidad de calibración
Posición del lente aerodinámico	Después de mover el instrumento o al cambiar el lente	Determina la dirección del rayo de partículas
Eficiencia de recolección	Después de mover el instrumento o cada 6 meses	Comparación del multiplicador de electrones y la recolección de Faraday
Sintonización del QMS	Después de mover el instrumento o al cambiar la configuración del instrumento	Incrementa la señal
Resolución del QMS	Después de mover el instrumento o cada 6 meses	Determina la resolución óptima
Mecanismo servo del chopper	Después de mover el instrumento, cada 6 meses, o cuando la razón de la intensidad de la señal del aire sea $TOF/MS \ll 1$	Determina si el chopper está en la posición adecuada

\*Tomado del Manual del Operador del AMS