

*SULFATOS Y NITRATOS EN PARTICULAS ATMOSFERICAS Y
SU RELACION CON ALGUNOS PARAMETROS OPTICOS*

S. SALAZAR*

J. L. BRAVO*

(Recibido: 18 de enero de 1986)

(Aceptado: 20 de febrero de 1986)

RESUMEN

En el presente trabajo se determinan concentraciones aproximadas de sulfatos y nitratos en aerosol atmosférico y se obtiene la relación de éstos con la visibilidad y turbiedad en la región visible y ultravioleta del espectro. Los resultados muestran que existe una alta correlación de estos radicales con los parámetros de turbiedad. Además, mediante el ajuste de una ecuación lineal de variable múltiple y conociendo las concentraciones de SO_4^- y NO_3^- , es posible estimar las medias diarias de la visibilidad y el coeficiente de turbiedad de Ångström. De los parámetros ópticos estudiados en este trabajo, los nitratos juegan un papel más importante que los sulfatos, no obstante que el contenido de sulfatos es mayor que el de nitratos.

ABSTRACT

Approximate concentrations of sulfates and nitrates of atmospheric aerosol are determined and their relationships between visibility and turbidity in the visible and ultraviolet regions of the spectrum are obtained. The results show that there is a high correlation of these radicals with the turbidity parameters. It is possible to estimate the daily mean of visibility and Ångström's turbidity coefficients by fitting a multiple-variable regression to the concentrations of sulfates and nitrates. Nitrates play a more important role than sulfates with the optical parameters studied in this work in spite of the fact that the concentration of sulfates is larger than the nitrates.

* *Instituto de Geofísica, UNAM, MEXICO.*

INTRODUCCION

Entre los efectos más indicativos de la degradación del aire, se tiene la reducción de la visibilidad (Leaderer y Stolwijk, 1981; O'Brien *et al.*, 1975) que parece es debida, más que a partículas emitidas directamente a la atmósfera, a las especies condensadas y formadas vía reacción fotoquímica de contaminantes primarios gaseosos, tales como: SO_2 , NO_x , O_3 y otros. Asimismo, la dispersión de luz visible en atmósferas contaminadas depende de la distribución de tamaños de las partículas, de la longitud de onda de la luz y de la composición química del aerosol a través del índice de refracción complejo. De esta forma, la dispersión y la visibilidad resultante es controlada por partículas en el intervalo de tamaño de 0.1 - 1.0 micras. Siendo este rango dominado por aerosoles secundarios, principalmente por sulfatos y nitratos (Waggoner *et al.*, 1976; Leaderer y Stolwijk, 1981).

La ciudad de México, por sus condiciones de elevada contaminación atmosférica, ubicación en un valle que restringe la circulación eficaz del aire, y su constante crecimiento poblacional, motriz e industrial, han ocasionado que en los últimos años se observen cambios substanciales en la visibilidad y en la turbiedad de la atmósfera (Galindo y Muhlia, 1970; Salazar *et al.*, 1981; Jáuregui, 1983).

A partir de 1979 se han venido realizando muestreos de aerosol atmosférico en el Observatorio de Radiación Atmosférica, ubicado en el sur de la ciudad de México, en Ciudad Universitaria, a la fecha se han publicado algunos resultados (Salazar *et al.*, 1981; Bravo y Salazar, 1982, 1984). En el presente trabajo se determinan las concentraciones de los SO_4^- y NO_3^- en partículas atmosféricas y se analiza la interacción de éstos con la turbiedad atmosférica y la visibilidad.

ANTECEDENTES

Sulfatos. Los sulfatos provienen de la oxidación de los gases de azufre (S) en la atmósfera (Hidy *et al.*, 1978); principalmente de la oxidación del SO_2 producido por procesos industriales o naturales. El resultado último de la oxidación de compuestos de S en la atmósfera es la formación de compuestos de sulfatos en forma de aerosol (Georgii, 1978), siendo el sulfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4]$ el compuesto último y más estable, que es removido de la atmósfera por sedimentación o por efecto de lavado (Charlson *et al.*, 1978; Brosset, 1978).

Los trabajos sobre distribución de tamaños del aerosol urbano (Loo *et al.*, 1978; Garland, 1978), muestran una distribución bimodal, con una moda en el intervalo de

las partículas grandes de 0.1 a 1.0 micras y otra moda en el intervalo de las partículas gigantes de 1.0 a 10.0 micras; la masa de SO_4^- se encuentra fundamentalmente en la primera fracción, los SO_4^- de la segunda fracción son principalmente sal de mar o SO_4^- provenientes del suelo (Whitby *et al.*, 1972; Whitby, 1973). Esta proporción, como es natural, dependerá de la región de muestreo puesto que en zonas marítimas no contaminadas predominarán los aerosoles provenientes del mar y en las zonas urbanas contaminadas predominarán los aerosoles originados por la contaminación atmosférica.

Nitratos. Los nitratos se producen en la atmósfera por oxidación del NO_2 que se forma en diversos procesos de combustión. La oxidación de NO_2 a NO_3 está relacionada con la actividad fotoquímica (Sandberg *et al.*, 1976; Hidy *et al.*, 1975) y con la formación de oxidantes, de los cuales el más significativo es el ozono.

Respecto a su distribución por tamaños, se ha encontrado que ésta también es bimodal, como en el caso de los sulfatos. Kadowaki (1977), encuentra una moda entre 0.4 - 0.6 micras de diámetro, compuesta principalmente de nitrato de amonio ($\text{NH}_4 \text{NO}_3$) y otra moda entre 3 - 5 micras, compuesta principalmente de nitrato de sodio. Otros autores (Kleinman *et al.*, 1979; Navakov *et al.*, 1972; Miller *et al.*, 1973) difieren en los órdenes de magnitud de la abundancia de nitratos en una u otra moda.

La presencia de aerosoles antropogénicos y naturales afecta claramente la óptica de la atmósfera. La atenuación de la luz a través de la atmósfera es explicada por la ley de Bouguer-Lambert:

$$- \frac{dI}{I} = B \text{ ext } dx$$

donde el coeficiente de extinción considera la dispersión y absorción de luz atribuible a partículas y gases.

Por otro lado, la visibilidad depende de la transmisión de la luz visible a través de la atmósfera y de la habilidad del ojo humano para distinguir el contraste de un objeto respecto a su fondo. La relación entre el coeficiente de extinción ($\lambda = 0.55$ micras) y la visibilidad, está dado por el Rango Visual, V;

$$V = - \frac{\ln 0.02}{B_{\text{ext}}} = \frac{3.9}{B_{\text{ext}}}$$

el cual se define como la distancia en condiciones de luz del día a la cual un observador típico puede detectar un objeto específico en el horizonte con un contraste visual de 2%, el más bajo contraste capaz de ser percibido por el ojo humano.

La dispersión por partículas puede considerarse como una porción apreciable de la extinción de la luz, por lo que en atmósferas urbanas se supone que la dispersión domina sobre la absorción por partículas, con lo que la ecuación anterior se transforma en

$$V = \frac{3.9}{B_{disp}}$$

Generalmente en una atmósfera urbana, la componente molecular del coeficiente de dispersión de luz es mucho menor que la componente de dispersión de luz por partículas y en atmósferas rurales limpias, la dispersión por gases llega a ser hasta el 50% de la extinción total (Leaderer y Stolwijk, 1980).

METODOLOGIA

Las muestras de aerosol atmosférico fueron recolectadas en el Observatorio de Radiación Atmosférica de Ciudad Universitaria, ubicado en la parte sur de la ciudad de México, utilizando un tomador de muestras de grandes volúmenes y filtros Whatman No. 41 de celulosa. El flujo de aire a través de los filtros fue de 1.2 m³/min aproximadamente y la duración del muestreo fue de 24 horas (Salazar *et al.*, 1981). Los días en que se tomaron las muestras se encuentran comprendidos en el período de agosto de 1979 a agosto de 1980 (ver apéndice).

Para el análisis de sulfatos y nitratos se emplearon 52 muestras y las concentraciones se determinaron utilizando métodos espectrofotométricos (LDTACB, 1978), del cloruro de bario y reducción-diazotización, respectivamente.

Cabe aclarar que el método espectrofotométrico utilizado no discrimina en el análisis químico algún tipo de SO₄⁻ o NO₃⁻ diferente del aerosol atmosférico formado en el filtro (Spicer and Schumacher, 1977; Appel *et al.*, 1980), por lo que las concentraciones reportadas aquí pudieran verse incrementadas por SO₄⁻ o NO₃⁻ de tipo gaseoso, además de los SO₄⁻ o NO₃⁻ de partículas (aerosol atmosférico). Más adelante se retomará este punto.

Por otro lado, el parámetro de visibilidad fue determinado en los cuatro cuadrantes empleando referencias a distancias conocidas, por lo menos cinco veces a lo largo del día. Se obtiene un valor promedio para los cuatro cuadrantes y éste se promedia para todas las observaciones del día.

Usualmente se asienta la visibilidad que prevalece en más de la mitad del horizon-

te. Sin embargo, con este procedimiento se pretende obtener una variable más relacionada con la concentración local de sulfatos y nitratos.

Para evaluar la turbiedad atmosférica en la región visible del espectro en el punto de muestreo, se determinó la intensidad de la radiación solar directa, mediante un actinómetro marca Kipp, tipo Linke-Feusner, de incidencia normal. Las observaciones de radiación directa se introducen en la ecuación de la extinción atmosférica usada por Galindo y Muhlia (1970), que considera una atmósfera compuesta de aire, CO_2 , H_2O , O_3 y aerosoles, y a partir de la cual se obtiene el coeficiente de turbiedad atmosférica de Ångström para cada observación.

Para cuantificar la turbiedad en la región ultravioleta del espectro, se empleó el espectrofotómetro de Dobson No. 98; este instrumento está diseñado para determinar la cantidad total de ozono (O_3) en la atmósfera y sus ventanas de observación se encuentran en las bandas de Huggens en la región UV del espectro. En la determinación de la cantidad total de O_3 se emplea un modelo de atmósfera compuesto de aire, O_3 y aerosoles; el efecto que el aire y los aerosoles pudieran tener en la medición de O_3 se cuantifica observando en dos pares de longitud de onda, y planteando la ecuación de Bouger-Lambert para cada una de las longitudes de onda, es posible evaluar el parámetro $\Delta\delta = \delta - \delta'$ que representa la diferencia de los coeficientes decádicos de extinción por aerosoles en los pares de longitudes de onda empleados por el espectrofotómetro (3055-3254 Å y 3176-3398 Å) (Galindo *et al.*, 1977).

RESULTADOS Y DISCUSION

Estudios recientes de campo y de laboratorio han demostrado que el uso de filtros para captura de aerosol atmosférico tienen interferencias por la formación de nitratos "artificiales" (Schumacher and Spicer, 1976; Appel *et al.*, 1979) en forma gaseosa como HNO_3 y NO_x , los cuales al pasar por el filtro reaccionan en su superficie y después de la extracción son detectados como NO_3^- de partículas (Spicer, 1977).

Respecto a los SO_4^{2-} , también se encuentra en discusión la formación de compuestos artificiales (Tanner, 1980).

Por lo anterior, las concentraciones reportadas en el presente trabajo, estarán presumiblemente incrementadas, sobre todo por la presencia de HNO_3 gaseoso (Appel *et al.*, 1979).

El grado de error en la medición de las partículas de nitrato con filtros de fibra de vidrio o de celulosa y éster-celulosa es aún un tema de investigación, ya que puede variar con el lugar, los niveles de HNO_3 , época del año, tiempo del día, etcétera (Appel *et al.*, 1979); en el futuro se tendrán que evaluar independientemente las posibles interferencias gaseosas y/o utilizar otro tipo de filtros que minimicen la formación de partículas de nitratos no presentes en la atmósfera.

Los autores están conscientes de que las concentraciones reportadas incluyen algunos gases en forma de compuestos de NO_3^- y SO_4^{2-} . Las figuras 1 y 2 muestran la variación de la concentración media diaria de SO_4^{2-} y NO_3^- , en la cual no se aprecia un patrón de variación claro.

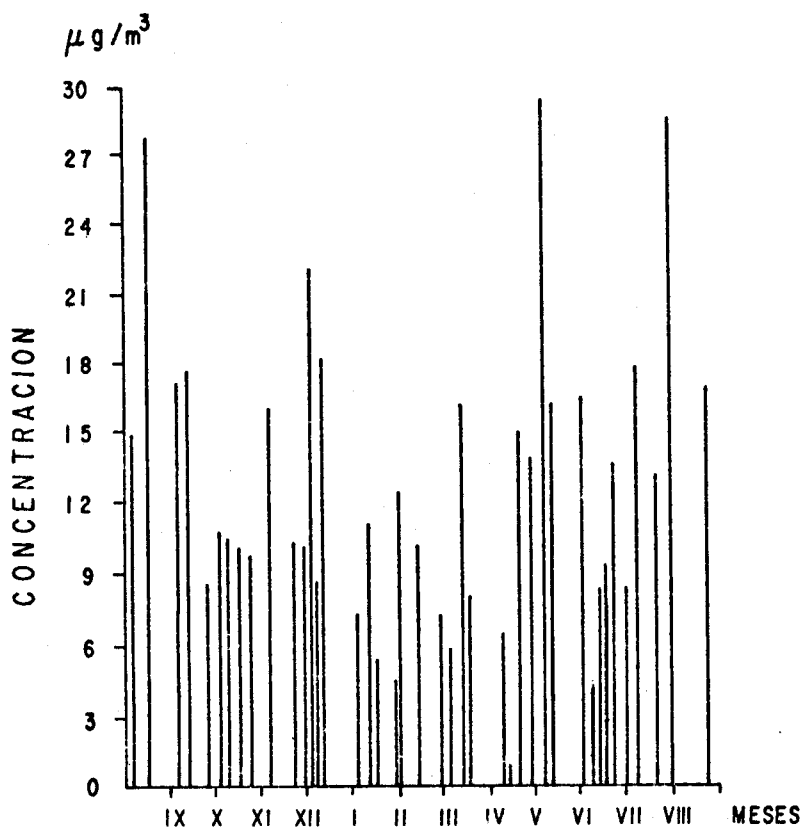


Fig. 1. Variación de la concentración media diaria de sulfatos durante un año en C. Universitaria.

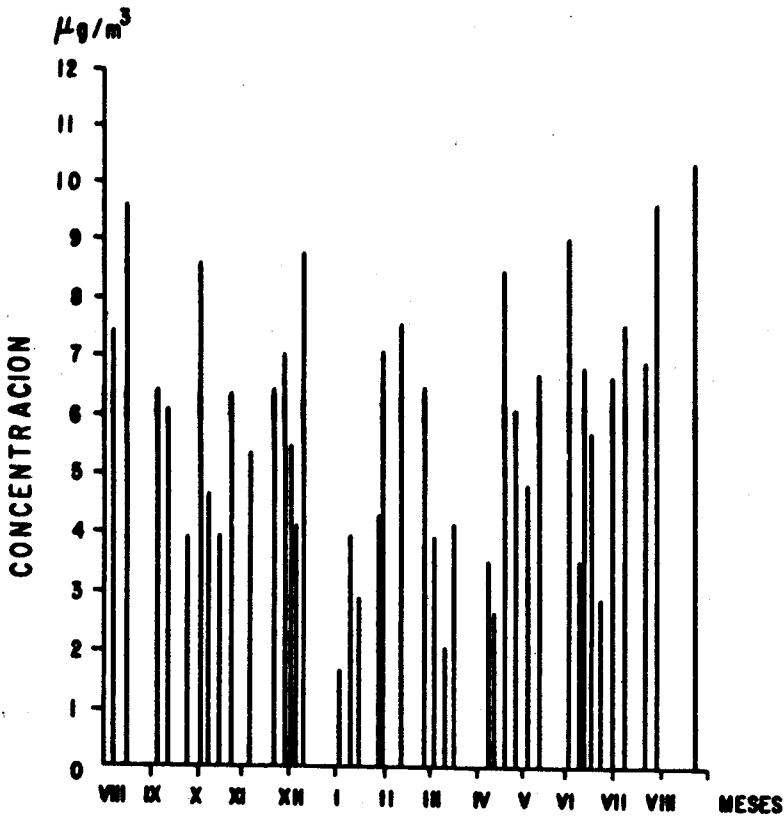


Fig. 2. Variación de la concentración media diaria de nitratos durante un año en C. Universitaria.

En las figuras 3 y 4 se representan las frecuencias de las concentraciones de SO_4^- y NO_3^- , junto con su media y desviación estándar aritmética correspondientes.

Como puede verse, el promedio de la concentración de sulfatos es superior al de nitratos, además, el intervalo de las concentraciones de sulfatos es también superior al de nitratos, mostrando una dispersión mayor. La forma de la distribución es más simétrica para los nitratos que para los sulfatos.

Por otro lado, con el objeto de investigar si existe acumulación de SO_4^- y NO_3^- en la atmósfera a lo largo de cuatro días de la semana (de lunes a jueves) se clasificaron las concentraciones por días. La gráfica de los promedios aritméticos para cada uno de estos días se muestra en la figura 5; puede observarse en ésta que la concentración de SO_4^- es mayor que la de NO_3^- y su comportamiento parece ser similar ($r = 0.53$), con un máximo los días miércoles; esto probablemente es debido a que parte de los

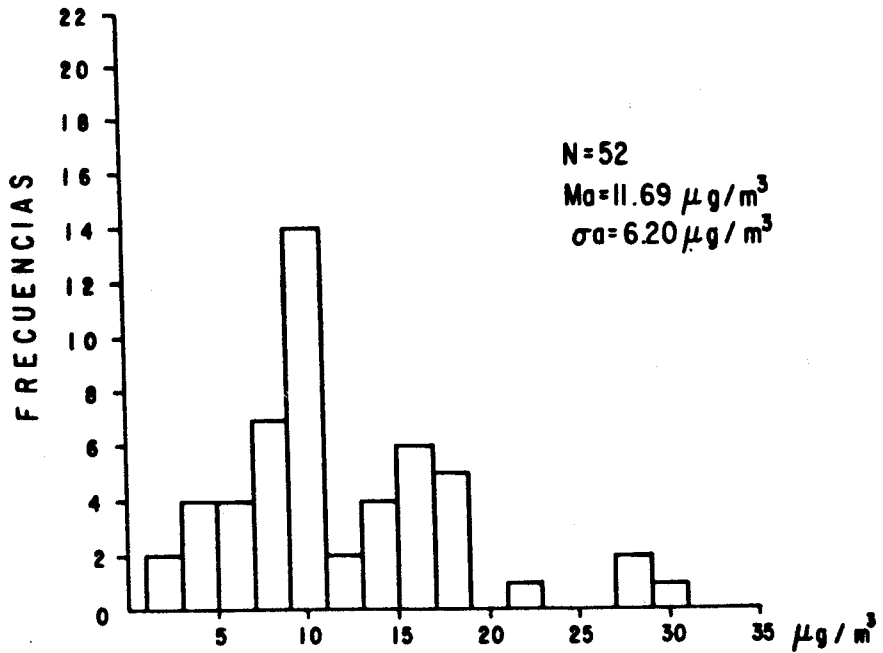


Fig. 3. Distribución de frecuencias de la concentración media diaria de sulfatos en Ciudad Universitaria.

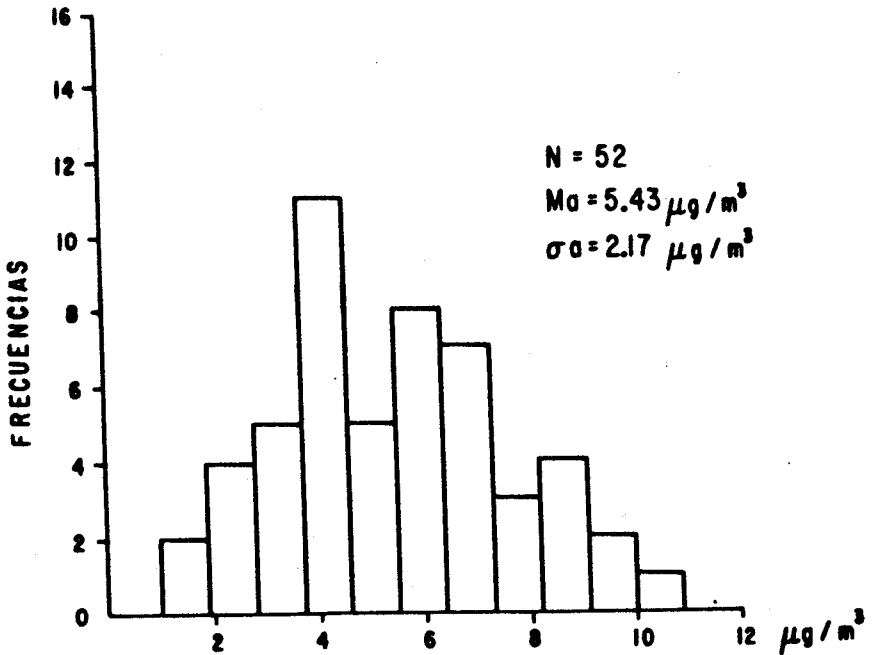


Fig. 4. Distribución de frecuencias de la concentración media diaria de nitratos en Ciudad Universitaria.

gases precursores de ambos radicales (NO_x y SO_2) tienen un origen común, que podría ser el transporte urbano. Se compararon las medias de las concentraciones empleando el método de comparaciones múltiples (Hogg y Craig, 1965), se ha supuesto que la varianza de sulfatos y nitratos es la misma para todos los días de la semana. El resultado fue que no se presentan diferencias significativas entre los días de la semana, demostrándose de este modo que no existe acumulación de los compuestos estudiados.

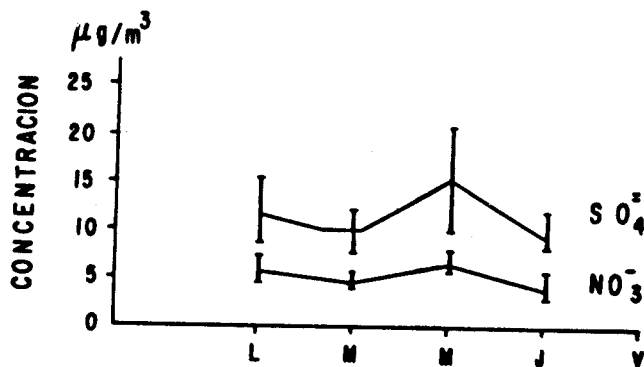


Fig. 5. Media aritmética de las concentraciones de sulfatos y nitratos para cada día de la semana.

COEFICIENTES DE CORRELACION CON ALGUNOS PARAMETROS METEOROLOGICOS

Se correlacionaron las concentraciones de nitratos y sulfatos con las medias diarias de la visibilidad (V), coeficiente de Turbiedad de Ångström (β) y Turbiedad en la región uv del espectro ($\Delta\delta$).

Los valores de los coeficientes de correlación y el número de puntos empleados para cada uno de ellos se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1

Correlación de SO_4^{2-} y NO_3^- con algunos parámetros meteorológicos

	V	β	$\Delta\delta$	SO_4^{2-}
NO_3^-	-0.50(38)	0.84(15)	0.81(11)	0.53(52)
SO_4^{2-}	-0.52(38)	0.69(15)	0.71(11)	

Los coeficientes de correlación con la visibilidad son negativos, indicando la disminución que sufre ésta al aumentar la concentración de los NO_3^- y $\text{SO}_4^{=}$. En cambio, los coeficientes de correlación de éstos con el coeficiente de turbiedad de Ångström (β) son positivos, indicando la influencia de estos compuestos en las propiedades ópticas de la atmósfera.

Debido a que los coeficientes de correlación de los parámetros ópticos (V , β y $\Delta\delta$) con los NO_3^- y $\text{SO}_4^{=}$ fueron significativos al 95% de confiabilidad, se recurrió al ajuste de ecuaciones lineales de variable múltiple, considerando como variables independientes las concentraciones de NO_3^- y $\text{SO}_4^{=}$.

Ecuaciones de regresión:

a) visibilidad ($n = 38$)

$$V = -0.65(\text{NO}_3^-) - 0.25(\text{SO}_4^{=}) + 13.4 \quad \sigma = 2.78 \text{ km}$$

$$\pm 0.51 \quad \pm 0.18 \quad \pm 0.95 \quad \text{CCM} = 0.62$$

b) coeficiente de turbiedad de Ångström ($n = 15$)

$$\beta = 20.14(\text{NO}_3^-) + 5.59(\text{SO}_4^{=}) - 25.65 \quad \sigma = 25.32$$

$$\pm 8.67 \quad \pm 4.40 \quad \pm 15.93 \quad \text{CCM} = 0.91$$

c) turbiedad en la región ultravioleta ($n = 11$)

$$\Delta\delta = 4.15(\text{NO}_3^-) + 0.41(\text{SO}_4^{=}) + 0.88 \quad \sigma = 5.25$$

$$\pm 4.82 \quad \pm 1.50 \quad \pm 4.29 \quad \text{CCM} = 0.82$$

Las dimensiones de las concentraciones (NO_3^-) y ($\text{SO}_4^{=}$) son microgramos por metro cúbico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), la visibilidad V se expresa en kilómetros y el coeficiente de turbiedad de Ångström β y turbiedad en la región ultravioleta del espectro $\Delta\delta$ son adimensionales. En consecuencia, las dimensiones de los coeficientes de regresión deben ser las adecuadas para hacer la ecuación dimensionalmente correcta, σ es el error estándar de estimación y CCM el coeficiente de correlación múltiple.

Los números que aparecen debajo de cada uno de los coeficientes de regresión, representan el intervalo de confiabilidad al 95%; se observa que para las dos primeras

ecuaciones los coeficientes de regresión son significativos, en la tercera los coeficientes de regresión no son significativos, por lo cual en los primeros se justifica el empleo del ajuste de la ecuación con dos variables.

Para el caso de la ecuación de la visibilidad, debe notarse que el valor absoluto del coeficiente de los NO_3^- es mayor que el de los SO_4^{2-} , indicando una mayor influencia de los NO_3^- en la visibilidad. El término independiente de 13.4 km en este caso, puede interpretarse como la visibilidad que se tiene en Ciudad Universitaria cuando es nula la concentración de nitratos y sulfatos.

En la ecuación b), del coeficiente de turbiedad, se observa también una mayor dependencia de éste con respecto a los NO_3^- . El término independiente (-25.65) puede interpretarse como una estimación de la incertidumbre con la que se determina el coeficiente de turbiedad de Angstrom por el método de Galindo y Muhlia (1970). De lo anterior podemos concluir que es posible estimar las medidas diarias de la visibilidad y el coeficiente de turbiedad de Ångström mediante el ajuste de una ecuación lineal, conociendo las concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- .

En la Tabla 1 podemos observar que los coeficientes de correlación de los NO_3^- y SO_4^{2-} con $\Delta\delta$ son relativamente altos: 81% y 71% respectivamente, nos indica que para el caso de la diferencia de coeficientes de extinción ($\Delta\delta$), los compuestos dominantes son también los NO_3^- y el coeficiente elevado de correlación entre SO_4^{2-} y $\Delta\delta$, se debe a la fuerte correlación que guardan en esa muestra ($n = 11$) los NO_3^- y SO_4^{2-} .

CONCLUSIONES

Los SO_4^{2-} y NO_3^- no muestran una variación estacional clara.

Durante cuatro días de la semana (lunes a jueves) no existe acumulación de SO_4^{2-} y NO_3^- , la concentración de SO_4^{2-} es mayor que la de NO_3^- . Se obtuvieron correlaciones al 5% de significancia en las medias diarias de visibilidad, coeficiente de turbiedad de Ångström y turbiedad en la región ultravioleta del espectro.

Conociendo las concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- es posible estimar las medias diarias de la visibilidad y el coeficiente de turbiedad mediante el ajuste de una ecuación lineal.

La media diaria de la visibilidad en Ciudad Universitaria cuando la concentración de SO_4^- y NO_3^- es cero es de 13 km.

Los nitratos ejercieron una mayor influencia en los parámetros ópticos seleccionados.

APENDICE

No.	FECHA	SULFA TOS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NITRA TOS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	No.	FECHA	SULFA TOS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NITRA TOS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	31-1*/VIII/79	9.03	3.95	27	31-1*/ II/80	12.44	7.07
2	6-7 /VIII/79	14.90	7.48	28	12-13/ II/80	3.39	1.68
3	15-16/VIII/79	27.93	9.62	29	13-14/ II/80	10.14	7.57
4	16-17/VIII/79	9.72	5.49	30	28-29/ II/80	7.25	6.47
5	4-5 / IX/79	17.12	6.39	31	5-6 / III/80	5.89	3.90
6	5-6 / IX/79	17.27	5.67	32	13-14/ III/80	16.13	2.06
7	6-7 / IX/79	9.39	2.50	33	18-19/ III/80	8.13	4.12
8	12-13/ IX/79	17.70	6.08	34	10-11/ IV/80	6.53	3.51
9	25-26/ IX/79	8.60	3.94	35	14-15/ IV/80	1.09	2.67
10	3-4 / X/79	10.73	8.58	36	21-22/ IV/80	15.01	8.47
11	8-9 / X/79	10.52	4.66	37	28-29/ IV/80	4.20	4.38
12	9-10/ X/79	10.11	3.76	38	29-30/ IV/80	13.74	6.14
13	16-17/ X/79	10.12	3.96	39	6-7 / V/80	9.03	4.85
14	23-24/ X/79	9.28	3.29	40	7-8 / V/80	29.41	3.79
15	24-25/ X/79	9.74	6.38	41	13-14/ V/80	16.13	6.71
16	5-6 / XI/79	16.01	5.40	42	2-3 / VI/80	16.44	9.03
17	22-23/ XI/79	10.27	6.40	43	9-10/ VI/80	4.31	3.55
18	28-29/ XI/79	10.15	7.02	44	13-14/ VI/80	8.45	6.80
19	3-4 / XII/79	22.05	5.46	45	16-17/ VI/80	9.26	5.71
20	6-7 / XII/79	8.76	4.15	46	23-24/ VI/80	13.57	2.92
21	10-11/ I/80	18.23	8.79	47	1-2 / VII/80	8.28	6.67
22	3-4 / I/80	7.31	1.69	48	9-10/ VII/80	17.78	7.50
23	10-11/ I/80	11.08	3.96	49	21-22/ VII/80	13.16	5.78
24	16-17/ I/80	5.48	2.89	50	23-24/ VII/80	5.09	6.95
25	28-29/ I/80	1.99	2.57	51	30-31/ VII/80	28.52	9.58
26	29-30/ I/80	4.47	4.27	52	25-26/VIII/80	16.90	10.34

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean hacer patente su agradecimiento al personal técnico del grupo de Radiación Solar del Instituto de Geofísica, compañeras: C. Ayala y E. Velasco, quienes realizaron la extracción de las muestras, a los compañeros: V. Valderrama, A. Mercado, L. Galindo y M. Muñoz, quienes efectuaron la recolección de muestras, al Ing. F. Pérez Nájera, Jefe del Laboratorio Central de la Sub-Dirección de Investigación y Entrenamiento de la SARH y a la M. en C. Y. Falcón, de la U. A. M., Ud. Azcapotzalco, por la ayuda prestada en el análisis de las muestras.

BIBLIOGRAFIA

- APPEL, B. R., S. M. WALL, Y. TOKIWA and M. HAIK, 1979. Interference Effects in Sampling Particulate nitrate in ambient air. *Atmos. Environ.* 11, 873-876.
- APPEL, B. R., S. M. WALL, Y. TOKIWA and M. HAIK, 1980. Simultaneous Nitric Acid, Particulate Nitrate and Acidity Measurements in Ambient Air. *Atmos. Environ.* 14, 549-554.
- BRAVO, J. L., y S. SALAZAR, 1982. Concentración del Aerosol Mineral en la Zona Sur de la Ciudad de México. *Geofís. Int.*, 21, 139-155.
- BRAVO, J. L. y S. SALAZAR, 1984. Algunos Resultados sobre la Concentración de Compuestos Orgánicos Solubles en Benceno en el Aerosol Atmosférico. *Geofís. Int.*, 23, 4, 467-473.
- BROSSET, C., 1978. Water-Soluble Sulphur Compounds in Aerosols. *Atmos. Environ.* 12, 25-38.
- CHARLSON, R. J., D. S. COVERT, T. V. LARSON and A. P. WAGGONER, 1978. Chemical Properties of Tropospheric Sulfur Aerosols. *Atmos. Environ.* 12, 39-53.
- GALINDO, I. and A. MUHLIA, 1970. Contribution to the Turbidity Problem in Mexico City. *Arch. Met. Geoph. Bioke.*, Ser. B, 18, 169-186.
- GALINDO, I., J. L. BRAVO and S. SALAZAR, 1977. Atmospheric Ozone, Haze Extinction and Anthropogenic Surface Ozone. Proc. Joint Symp. on Atmospheric Ozone, Vol. III, Berlin. National Komitee für Geodäsie und Geophysik bei der Akad. der Wissens, der DDR.
- GARLAND, J. A., 1978. Dry and Wet Removal of Sulphur from the Atmosphere. *Atmos. Environ.* 12, 349-362.
- GEORGII, H-W, 1978. Large Scale Spatial and Temporal Distribution of Sulfur Compounds. *Atmos. Environ.* 12, 681-690.
- HIDY, G. M., B. R. APPEL, R. J. CHARLSON, W. E. CLARK, S. K. FIEDLANDER,

- D. H. HUTCHISON, T. B. SMITH, J. SUDER, J. J. WESOLOWSKI, K. T. WHITBY, 1975. Summary of the California Aerosol Characterization Experiment. *J. Air. Pollut. Cont. Ass.* 25, 1106.
- HIDY, G. M., P. K. MUELLER and E. Y. TONG, 1978. Spatial and Temporal Distributions of Airborne Sulfate in Parts of the United States. *Atmos. Environ.* 12, 735-752.
- HOGG, R. V. and A. T. CRAIG, 1965. Introduction to Mathematical Statistics. Fourth Edition, McMillan, New York, 380-384.
- JAUREGUI, E. O., 1983. Variaciones de Largo Período de la Visibilidad en la Ciudad de México. *Geofís. Int.*, 22, 3, 251-275.
- KADOWAKI, S., 1977. Size Distribution and Chemical Composition of Atmospheric Particulate Nitrate in the Nagoya Area. *Atmos. Environ.*, 11, 671-675.
- KLEINMAN, M. T., C. TOMCZYK, B. P. LEADERER and R. L. TANNER, 1979. Inorganic Nitrogen Compounds in New York City Air. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 322, 115-123.
- Laboratory Division Texas Air Control Board, 1978. Determination of Sulfate-Ver Method; Determination of Nitrate Reduction-Diazotization Method.
- LEADERER, B. P. and J. A. STOLWIJK, 1980. Optical Properties of the Urban Aerosol and their Relation to Chemical Composition. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 338, 70-85.
- LEADERER, B. P. and J. A. STOLWIJK, 1981. Seasonal Visibility and Pollutant Sources in the Northeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 305-309.
- LOO, B. W., W. R. FRENCH, R. C. GATTI, F. S. GOULDING, J. M. JAKLEVIC, J. LLACER and A. C. THOMPSON, 1978. Large-Scale Measurement of Airborne Particulate Sulfur. *Atmos. Environ.* 12, 759-771.
- MILLER, D. F., W. E. SCHWARTZ, P. E. JONES, D. W. JOSEPH, C. W. SPICER, C. J. PIGGLE and A. LEVY, 1973. Haze formation: its Nature and Origin. Battelle-Columbus Laboratories Report to EPA and CRC. EPA Report # 650/3/74/002 NERC.
- NAVAKOV, T., P. K. MUELLER, A. E. ALCOCER and J. W. OTVOS, 1972. Chemical Composition of Pasadena Aerosol by Particle size and time of day. *J. Colloid. Interface Sci.*, 39, 285-294.
- O'BRIEN, R. J., J. H. CRABTREE, J. R. HOLMES, M. C. HOOGAN and A. H. BOCKIAN, 1975. Formation of Photochemical Aerosol from Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 9, 577-582.
- SALAZAR, S., J. L. BRAVO e Y. FALCON, 1981. Sobre la Presencia de algunos Metales Pesados en la Atmósfera de la Ciudad de México. *Geofís. Int.*, 20, 41-54.

- SANDBERG, J. S., D. A. LEVAGGI, R. E. DeMANDEL and W. SIU, 1976. Sulfate and Nitrate Particulates as Related to SO_2 and NO_x Gases and Emissions. *J. Air. Pollut. Cont. Ass.*, 26, 559-564.
- SCHUMACHER, P. M. and C. W. SPICER, 1976. Interferences in the Sampling of Particulate Atmospheric Nitrate-Laboratory Results, paper presented at the 172nd National Meeting. Am. Chem. Soc., San Fco.
- SPICER, C. W., 1977. Photochemical Atmospheric Pollutants derived from Nitrogen Oxides. *Atmos. Environ.*, 11, 1089-1095.
- SPICER, C. W. and P. SCHUMACHER, 1977. Interferences in Sampling Atmospheric Particulate Nitrate. *Atmos. Environ.*, 11, 873-876.
- TANNER, R. L., 1980. Sulfur and Nitrogen Compounds in Urban Aerosols. *Ann. N. Y., Acad. Sci.*, 338, 39-49.
- WAGGONER, A. P., A. J. VANDERPOL, R. J. CHARLSON, S. LARSEN, L. GRANAT and C. TRAGÅRDH, 1976. Sulphate-Light Scattering Ratio as an Index of the Role of Sulfur in Tropospheric Optics. *Nature*, 261, 120-122.
- WHITBY, K. T., R. B. HUSAR and B. Y. H. LIU, 1972. The Aerosol Size Distribution of Los Angeles Smog. *Ins. Aerosols and Atmospheric Chemistry*. Ed. G. M. Hidy. pp. 137-264. Acad. Press, New York.
- WHITBY, K. T., 1973. On the Multimodal Nature of Atmospheric Aerosol Size Distribution. Particle Technology Lab. Publication No. 218. University of Minnesota.