

03095
3
Universidad Nacional Autónoma
de México



Posgrado en Ciencias de la Tierra

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA
PRECIPITACIÓN PLUVIAL EN ZONAS
COSTERAS

TESIS

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA DE LA
ATMOSFERA)

Presenta

ROSA MARIA CERON BRETON

TUTOR: DR. ARMANDO BAEZ PEDRAJO

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Posgrado en Ciencias de la Tierra, y en especial al Centro de Ciencias de la Atmósfera por haberme brindado la oportunidad de obtener una excelente formación profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, al Centro de Ciencias de la Atmósfera, así como a la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM por el apoyo económico otorgado a través de su Programa de Becas de Posgrado.

A la Unidad Académica Puerto Morelos del Instituto de Ciencias del Mar y a la Coordinación de la Investigación Científica por la facilidad de sus instalaciones para realizar trabajo de campo.

Al Dr. Armando Báez Pedrajo por su excelente asesoría y acertados comentarios durante el desarrollo de esta investigación.

A los doctores Hugo Padilla Gordon y Fernando García García por su excelente asesoría y sugerencias durante el desarrollo teórico y experimental de este trabajo, y en especial por el apoyo brindado durante las salidas a campo.

A los doctores Michel Grutter de la Mora y Darrel Baumgardner por sus acertados comentarios y sugerencias durante el desarrollo de mis exámenes predoctorales.

A los doctores Telma Castro y Manuel Muriel por haber aceptado formar parte de mi jurado doctoral.

Al Ing. Raúl Belmont por compartir su experiencia conmigo y brindarme su apoyo durante mi estancia en el Laboratorio de Química Atmosférica del CCA, así como en la elaboración de las publicaciones correspondientes a este trabajo.

A la Química Ma. Del Carmen Torres y a la M.C. Rocío García por compartir su experiencia conmigo y brindarme su apoyo incondicional en la parte analítica de este trabajo.

Al M.C. Francisco Ruíz Rentería por aceptar ser mi tutor y por su apoyo durante mi estancia en la Unidad Académica Puerto Morelos.

Al Dr. Oscar Campos Enriquez por su orientación y asesoría en los trámites de solicitud de apoyo económico para salidas a campo.

Al Dr. Víctor Magaña por su invitación a participar en las campañas oceanográficas a bordo del B/O PUMA como parte del proyecto "Experimento Climático en las Albercas de Agua caliente de las Américas".

A mi familia por su paciencia y apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

CONTENIDO

INDICE DE TABLAS	Pág.
	i
INDICE DE FIGURAS	v
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	
1.1	Introducción. 1
1.2	Antecedentes: Composición química de la precipitación pluvial en zonas marinas y costeras. 3
CAPITULO 2: GENERALIDADES	
2.1	Actividad Convectiva en el Centro y Sur-sureste de México. 5
2.2	Mecanismos de formación de nubes y lluvia. 6
2.3	Mecanismos de incorporación de aerosoles a gotas de agua. 7
2.4	Mecanismos de incorporación de gases a gotas de agua y partículas de hielo. 11
2.5	Contribución del aerosol marino a la mineralización de la precipitación. 14
2.6	Factores que influyen en la composición química del agua de lluvia. 20
CAPITULO 3: METODOLOGÍA	
3.1	Técnicas de muestreo. 26
3.2	Técnicas de análisis. 32
CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1	Área de estudio. 38
4.2	Resultados y discusión. 39

	Pág.
CAPITULO 5: CONCLUSIONES	
5.1 Conclusiones.	63
5.2 Recomendaciones y futuras investigaciones.	66
REFERENCIAS	68
ANEXO 1: IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO FLUORESCENTE PARA LA DETERMINACIÓN DE H₂O₂ EN AGUA DE LLUVIA	77
ANEXO 2: RESULTADOS ESPECÍFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO	92

INDICE DE TABLAS

Pág.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

CAPITULO 2: GENERALIDADES

Tabla 2.1 Composición química del agua de mar.	14
--	----

CAPITULO 3: METODOLOGÍA

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1 Campañas de muestreo realizadas en la presente investigación.	40
Tabla 4.2 Concentraciones promedio ($\mu\text{Eq/l}$) obtenidas en el presente estudio.	40
Tabla 4.3 Concentraciones de H_2O_2 (μM) obtenidas en las campañas de muestreo 3 y 4.	43
Tabla 4.4 Abundancia iónica obtenida en los diferentes sitios de muestreo.	44
Tabla 4.5 Correlaciones significativas entre pares de iones obtenidas en los diferentes sitios de muestreo.	45
Tabla 4.6 Valores de pH máximo, mínimo y promedio obtenidos en los sitios de muestreo.	47
Tabla 4.7 Contribución relativa de ácidos fuertes a la acidez de la precipitación en los sitios de muestreo.	47
Tabla 4.8 Resultados obtenidos durante la campaña de muestreo C2 en Puerto Morelos, QRoo.	55
Tabla 4.9 Factores de enriquecimiento (EF), fracción de sal de mar (SSF), fracción de origen no marino (NSSF), exceso atribuible al fraccionamiento químico de la sal de mar (EAFQ), y contribución de las partículas continentales del suelo (CPCS) para cada sitio de muestreo.	62

CAPITULO 5: CONCLUSIONES

REFERENCIAS

ANEXO 1: IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO FLUORESCENTE PARA LA DETERMINACIÓN DE H₂O₂ EN AGUA DE LLUVIA

Tabla A.1.1	Comparación de los diferentes métodos de análisis de H ₂ O ₂ reportados en la literatura.	78
Tabla A.1.2	Resultados preliminares de la implantación del método fluorescente.	83
Tabla A.1.3	Seguimiento de las muestras con un alto contenido de H ₂ O ₂ colectadas en Puerto Morelos (2000).	84
Tabla A.1.4	Decaimiento en estándares y muestras (Formación del dímero fluorescente).	85
Tabla A.1.5	Decaimiento en estándares y muestras (congelamiento).	86
Tabla A.1.6	Decaimiento en muestras (Filtración).	87
Tabla A.1.7	Decaimiento en muestras (Acidificación y adición de estanato).	88
Tabla A.1.8	Decaimiento en muestras (Refrigeración y congelamiento).	88
Tabla A.1.9	Dilución de muestras y estándares.	90
Tabla A.1.10	Resultados de las pruebas adicionales.	91

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECÍFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

Tabla A.2.1	Concentraciones promedio (μEq/l) de los diferentes iones reportados por otras investigaciones en el Caribe.	92
Tabla A.2.2	Resultados obtenidos en la primera campaña de muestreo en Acapulco (C1).	93
Tabla A.2.3	Resultados obtenidos en la primera campaña de muestreo en Cancún (C1).	93
Tabla A.2.4	Resultados obtenidos en la primera campaña de muestreo en Tapachula (C1).	94
Tabla A.2.5	Resultados obtenidos en la segunda campaña de muestreo en Puerto Morelos (C2).	94

	Pág.
Tabla A.2.6 Resultados obtenidos en la tercera y cuarta campañas de muestreo a bordo del B/O "PUMA" en el Océano Pacífico (C3 y C4).	95
Tabla A.2.7 Resultados obtenidos en la quinta campaña de muestreo en Puerto Morelos (C5).	96
Tabla A.2.8 Estadística descriptiva obtenida en la primera campaña de muestreo en Acapulco (C1).	97
Tabla A.2.9 Estadística descriptiva obtenida en la primera campaña de muestreo en Cancún (C1).	98
Tabla A.2.10 Estadística descriptiva obtenida en la primera campaña de muestreo en Tapachula (C1).	98
Tabla A.2.11 Estadística descriptiva obtenida en la segunda campaña de muestreo en Puerto Morelos (C2).	99
Tabla A.2.12 Estadística descriptiva obtenida en la tercera y cuarta campañas de muestreo en el Océano Pacífico (C3 y C4).	99
Tabla A.2.13 Estadística descriptiva obtenida en la quinta campaña de muestreo en Puerto Morelos (C5).	100
Tabla A.2.14 Balance de iones y pH obtenidos en Acapulco (C1).	100
Tabla A.2.15 Balance de iones y pH obtenidos en Cancún (C1).	101
Tabla A.2.16 Balance de iones y pH obtenidos en Tapachula (C1).	101
Tabla A.2.17 Balance de iones y pH obtenidos en Puerto Morelos (C2).	102
Tabla A.2.18 Balance de iones y pH obtenidos en el Océano Pacífico (C3 y C4).	103
Tabla A.2.19 Balance de iones y pH obtenidos en Puerto Morelos (C5).	103
Tabla A.2.20 Matriz de correlación para los iones disueltos, pH y Cantidad de lluvia (Coeficiente de Pearson) obtenida en Acapulco (C1).	104
Tabla A.2.21 Matriz de correlación para los iones disueltos, pH y cantidad de lluvia (Coeficiente de Pearson) obtenida en Cancún (C1).	105
Tabla A.2.22 Matriz de correlación para los iones disueltos, pH y cantidad de lluvia (Coeficiente de Pearson) obtenida en Tapachula (C1).	105
Tabla A.2.23 Matriz de correlación para los iones disueltos, pH y Cantidad de lluvia (Coeficiente de Pearson) obtenida en Puerto Morelos (C2).	106
Tabla A.2.24 Matriz de correlación para los iones disueltos, pH y cantidad de lluvia (Coeficiente de Pearson) obtenida en el Océano Pacífico (C3 y C4).	106

Tabla A.2.25 Matriz de correlación para los iones disueltos, pH y cantidad de lluvia (Coeficiente de Pearson) obtenida en Puerto Morelos (C5).

INDICE DE FIGURAS

Pág.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

CAPITULO 2: GENERALIDADES

- Figura 2.1 Producción de partículas de sal de mar mediante el mecanismo de rompimiento de burbujas. 16
- Figura 2.2 Variación de la fracción ácida en agua de lluvia y en aerosoles. 21

CAPITULO 3: METODOLOGÍA

- Figura 3.1 Diagrama del colector de precipitación. 27

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- Figura 4.1 Mapa de localización de los sitios de muestreo. 39
- Figura 4.2 Comportamiento iónico durante el evento del 1 de Octubre de 1999 en Cancún, QRoo (C1). 48
- Figura 4.3 Comportamiento iónico durante el evento del 2 de Octubre de 1999 en Cancún, QRoo (C1). 49
- Figura 4.4 Comportamiento iónico durante el evento del 27 de Agosto de 1999 en Tapachula, Chis (C1). 49
- Figura 4.5 Comportamiento iónico durante el evento del 21 de Septiembre del 2001 en Puerto Morelos, QRoo (C5). 50
- Figura 4.6 Comportamiento de H_2O_2 durante el evento 1 del 25 de Mayo del 2001 en el Océano Pacífico (C3). 51
- Figura 4.7 Rosa de vientos para los niveles de Na^+ encontrados en las muestras correspondientes al primer periodo de muestreo (C2: después de la sequía). 57
- Figura 4.8 Rosa de vientos para los niveles de Na^+ encontrados en las muestras correspondientes al segundo periodo de muestreo (C2: plena estación lluviosa). 57
- Figura 4.9 Rosa de vientos para los niveles de Cl^- encontrados en las muestras correspondientes al primer periodo de muestreo (C2: después de la sequía). 58

	Pág.
Figura 4.10 Rosa de vientos para los niveles de Cl^- encontrados en las muestras correspondientes al segundo periodo de muestreo (C2: plena estación lluviosa).	58
Figura 4.11 Rosa de vientos para los niveles de NO_3^- encontrados en las muestras correspondientes al primer periodo de muestreo (C2: después de la sequía).	59
Figura 4.12 Rosa de vientos para los niveles de NO_3^- encontrados en las muestras correspondientes al segundo periodo de muestreo (C2: plena estación lluviosa).	59
Figura 4.13 Rosa de vientos para los niveles de SO_4^{2-} encontrados en las muestras correspondientes al primer periodo de muestreo (C2: después de la sequía).	60
Figura 4.14 Rosa de vientos para los niveles de SO_4^{2-} encontrados en las muestras correspondientes al segundo periodo de muestreo (C2: plena estación lluviosa).	60

CAPITULO 5: CONCLUSIONES

REFERENCIAS

ANEXO 1: IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO FLUORESCENTE PARA LA DETERMINACIÓN DE H_2O_2 EN AGUA DE LLUVIA

Figura A.1.1 Curva de calibración para la detección fluorescente de H_2O_2 .	82
Figura A.1.2 Curva de decaimiento para la muestra CU y el Estándar de $7 \mu\text{M}$ del 11 de Octubre del 2000 (formación del dímero fluorescente).	85
Figura A.1.3 Curva de decaimiento para la muestra CU y el estándar de $7 \mu\text{M}$ del 11 de Octubre del 2000 (congelamiento).	86
Figura A.1.4 Curva de decaimiento para la muestra CH del 22 de Octubre del 2000 (Filtración).	87

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECÍFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

Figura A.2.1 Mapa de trayectorias para el día 24 de Agosto de 1999 en Acapulco, Gro (C1).	107
Figura A.2.2 Mapa de trayectorias para el día 25 de Agosto de 1999 en Acapulco, Gro (C1).	108
Figura A.2.3 Mapa de trayectorias para el día 26 de Agosto de 1999 en Acapulco, Gro (C1).	108
Figura A.2.4 Mapa de trayectorias para el día 1 de Octubre de 1999 en Cancún, QRoo (C1).	109
Figura A.2.5 Mapa de trayectorias para el día 2 de Octubre de 1999 en Cancún, QRoo (C1).	109
Figura A.2.6 Mapa de trayectorias para el día 25 de Agosto de 1999 en Tapachula, Chis (C1).	110
Figura A.2.7 Mapa de trayectorias para el día 27 de Agosto de 1999 en Tapachula, Chis (C1).	110
Figura A.2.8 Mapa de trayectorias para el día 28 de Agosto de 1999 en Tapachula, Chis (C1).	111
Figura A.2.9 Mapa de trayectorias para el día 24 de Septiembre de 1999 en Tapachula, Chis (C1).	111
Figura A.2.10 Mapa de trayectorias para el día 25 de Septiembre de 1999 en Tapachula, Chis (C1).	112
Figura A.2.11 Mapa de trayectorias para el día 27 de Agosto del 2000 en Puerto Morelos, QRoo (C2).	112
Figura A.2.12 Mapa de trayectorias para el día 6 de Septiembre del 2000 en Puerto Morelos, QRoo (C2).	113
Figura A.2.13 Mapa de trayectorias para el día 13 de Septiembre del 2000 en Puerto Morelos, QRoo (C2).	113
Figura A.2.14 Mapa de trayectorias para el día 19 de Septiembre del 2000 en Puerto Morelos, QRoo (C2).	114
Figura A.2.15 Mapa de trayectorias para el día 27 de Septiembre del 2000 en Puerto Morelos, QRoo (C2).	114
Figura A.2.16 Mapa de trayectorias para el día 23 de mayo del 2001 en el Océano Pacífico (C3 y C4).	115
Figura A.2.17 Mapa de trayectorias para el día 25 de Mayo del 2001 en el Océano Pacífico (C3 y C4).	115
Figura A.2.18 Mapa de trayectorias para el día 2 de Septiembre del 2001 en el Océano Pacífico (C3 y C4).	116
Figura A.2.19 Mapa de trayectorias para el día 6 de Septiembre del 2001 en el Océano Pacífico (C3 y C4).	116

	Pág.
Figura A.2.20 Mapa de trayectorias para el día 13 de Septiembre del 2001 en Puerto Morelos, QRoo (C5).	117
Figura A.2.21 Mapa de trayectorias para el día 21 de Septiembre del 2001 en Puerto Morelos, QRoo (C5).	117
Figura A.2.22 Mapa de trayectorias para el día 25 de Septiembre del 2001 en Puerto Morelos, QRoo (C5).	118
Figura A.2.23 Mapa de trayectorias para el día 4 de Octubre del 2001 en Puerto Morelos, QRoo (C5).	118

RESUMEN

El objetivo de este proyecto consistió en estudiar la composición química del agua de lluvia en zonas costeras y marinas de México, con el fin de identificar las posibles fuentes de iones y determinar su contribución a la acidez; evaluar la influencia de la meteorología regional sobre la composición química del agua de lluvia; así como también determinar el impacto del aerosol marino y de las emisiones antropogénicas en cada uno de los sitios estudiados. El presente trabajo comprende cinco campañas de muestreo realizadas en los años 1999, 2000 y 2001, en 4 sitios costeros y una zona marina: Acapulco, Gro; Cancún, QRoo; Tapachula, Chis; Puerto Morelos, QRoo; y el Océano Pacífico. A excepción de los niveles de NO_3^- obtenidos en Puerto Morelos durante la segunda campaña de muestreo, la composición química del agua de lluvia fue similar a la reportada por varias investigaciones en sitios marinos y costeros. Na^+ , Cl^- y Mg^{2+} fueron los iones más abundantes y tuvieron un origen netamente marino; mientras que los niveles de K^+ fueron muy bajos. La concentración de Ca^{2+} , presentó un exceso que tuvo su origen en las partículas continentales del suelo, y los niveles obtenidos en el Océano Pacífico y en Puerto Morelos fueron bajos, probablemente debido a que la aportación del suelo a la mineralización de la lluvia en sitios marinos no es significativa; y a que en Puerto Morelos se tuvieron eventos de precipitación intensa que previnieron la aportación de la corteza. En todos los sitios de muestreo, la concentración de exceso de sulfato estuvo de acuerdo con los niveles de fondo reportados para sitios marinos remotos ($10 \mu\text{Eq/l}$), indicando que no se tuvieron fuentes antropogénicas que aportaran cantidades apreciables de este ión.

Por otro lado, los niveles de NH_4^+ fueron muy bajos y estuvieron de acuerdo a los reportados por varios autores para sitios costeros y marinos ($2.8\text{-}8.9 \mu\text{Eq/l}$), a excepción de los niveles ligeramente más elevados obtenidos en Tapachula durante la primera campaña de muestreo, donde probablemente se tuvo influencia continental, dado que el uso del suelo tierra adentro es agrícola. Esto se demostró con las trayectorias de las masas de aire a nivel de superficie y altura, las cuales mostraron que durante el verano, a pesar de que el sitio presentó la entrada de aire marítimo bajo la influencia de los vientos alisios, dada su ubicación, pudo estar sujeto a la influencia de fuentes continentales. En lo que se refiere al ión NO_3^- , a excepción de Puerto Morelos durante la segunda campaña de muestreo, en todos los sitios se obtuvieron niveles muy bajos y estuvieron de acuerdo con los niveles de fondo reportados por varios autores para sitios marinos y costeros remotos ($2.8 \mu\text{Eq/l}$). A partir de un análisis de trayectorias, se demostró que el sitio estuvo todo el tiempo bajo la influencia de aire marítimo y que no se tuvo la influencia de las plataformas petroleras ubicadas al oeste de la Península de Yucatán, esto se comprobó con la falta de correlación entre el ión SO_4^{2-} y NO_3^- , que sugiere que no tienen un origen en común. Se ha demostrado que los incendios forestales emiten HNO_3 que es convertido rápidamente a NO_3^- ; a partir de un análisis de vientos superficiales se comprobó que los altos niveles de nitrato tuvieron su origen en una fuente local continental: los incendios de biomasa que ocurrieron al final de la sequía de medio verano, precisamente al inicio de la segunda campaña de muestreo. Por otro lado, durante la quinta campaña de muestreo realizada en el mismo sitio en plena estación lluviosa, los niveles de nitrato obtenidos estuvieron de acuerdo con los valores de fondo reportados para sitios marinos remotos.

A excepción de Puerto Morelos durante la segunda campaña de muestreo, los valores de pH obtenidos fueron mayores a 5, demostrando que estos sitios tienen una capacidad buffer suficiente y que no fueron afectados por actividades antropogénicas. Por lo tanto, a excepción del muestreo realizado en Puerto Morelos durante la segunda campaña, donde se tuvo la influencia de eventos extraordinarios como los incendios forestales, la composición química del agua de lluvia en los sitios estudiados únicamente fue afectada por la contribución del aerosol marino y la dilución, y puede considerarse como representativa de zonas marinas y costeras con influencia antropogénica mínima.

ABSTRACT

The main objective of this research was to study the chemical composition of rain water in coastal and marine zones in México. This objective included to identify the possible ions sources, determine their contribution to the acidity, the influence of regional meteorology on chemical composition of rain water; and the impact of marine aerosol and anthropogenic emissions in each site. Field work was done in five sampling periods between 1999, 2000 and 2001, in four coastal sites and one marine zone: Acapulco, Gro; Cancún, QRoo; Tapachula, Chis; Puerto Morelos, QRoo; and the Pacific Ocean. Except NO_3^- levels measured at Puerto Morelos during the second sampling period, the rainwater chemical composition was similar to that reported by several works in coastal and marine sites. Na^+ , Cl^- , and Mg^{2+} were the most abundant ions, being sea-salt aerosol their unique source. In all cases, K^+ levels were very low, and one significant portion of Ca^{2+} originated from non-sea-salt sources (soil particles or local limestone). The low Ca^{2+} levels measured at Pacific Ocean and Puerto Morelos have two possible explanations: 1) contribution of soil to the rain mineralization in marine sites is not significant; and 2) there were intense precipitation events that prevented particle soil contribution. In all sampling sites, sulfate excess concentration agreed with the background level ($10 \mu\text{E/l}$) reported for remote marine sites, suggesting that there were no anthropogenic sources producing important amounts of this constituent.

On the other hand, NH_4^+ levels were low and agreed with those reported by several authors for marine and coastal sites ($2.8\text{-}8.9 \mu\text{Eq/l}$), except highest levels measured at Tapachula during the first sampling period. The possible source of this highest NH_4^+ levels can be the in-land soil use, mainly agricultural. It was demonstrated from air masses trajectories that show that the site was all the time under air maritime influence, however, under the trade winds influence during the summer, because of its location, this site could undergo continental influence.

Except Puerto Morelos during the second sampling period, NO_3^- concentrations were very low in all sites and agreed with background levels reported in remote marine sites ($2.8 \mu\text{Eq/l}$). From wind back trajectory analysis, it was demonstrated that the site was all the time under maritime air influence and that there was no influence from oil platforms located close to the western coast of the Yucatan Peninsula. The lack of correlation between SO_4^{2-} and NO_3^- suggests that both constituents did not have the same source. It has been demonstrated that forest fires emit HNO_3 that is rapidly converted to NO_3^- , and from wind flow analysis, it was showed that the high NO_3^- levels had their origin in a local continental source: biomass fires that occurred at the end of the mid-summer drought, at the beginning of the second sampling period. On the other hand, in the fifth sampling period performed at the same site during the wet season, there was not forest fires influence, and the NO_3^- concentrations were low and agreeing with reported background levels.

Except Puerto Morelos during the second sampling period, pH values obtained were >5 , suggesting that all sites had a sufficient buffer capacity and that they were not affected by anthropogenic activities. Therefore, excepting second sampling period (when there was an influence of extraordinary events like forest fires), rainwater chemical composition only was affected by marine aerosol contribution and dilution in all sampling sites, and it can be considered representative of marine and coastal sites with a minimal anthropogenic influence.

CAPITULO 1: INTRODUCCION

1.1 INTRODUCCION

Los gases y aerosoles que tienen su origen en fuentes naturales, geoquímicas y antropogénicas; son dispersados, transportados y finalmente depositados en áreas distantes de su fuente (Ahmed *et al*, 1990). La remoción de un contaminante de la atmósfera puede ocurrir por precipitación (deposición húmeda) o por deposición seca; la deposición húmeda tiene lugar en forma intermitente, mientras que la deposición seca es continua. En la precipitación húmeda, los gases y partículas son transportados hacia la superficie de gotas de agua, donde colisionan, son absorbidos, o experimentan reacciones químicas en fase acuosa. Las reacciones en fase acuosa juegan un papel muy importante en la formación de ácidos en la atmósfera, el principal proceso que contribuye a la deposición de especies ácidas es la precipitación pluvial (deposición húmeda).

Se asume que el pH del agua de lluvia natural es de 5.65 debido a la presencia de 335 ppm de CO₂ atmosférico que se disuelve en el agua para alcanzar un equilibrio; sin embargo, aún en la atmósfera limpia se tiene una gran variedad de especies que pueden resultar en valores de pH diferentes a los esperados a partir de este equilibrio. El ácido nítrico y el ácido sulfúrico constituyen los principales componentes de la deposición ácida, sin embargo, los ácidos débiles como los ácidos orgánicos también pueden contribuir a la acidez.

La contribución de NO₃⁻ y (SO₄²⁻)_{xs} (niveles de sulfato por arriba de los esperados exclusivamente a partir de la sal de mar) a la acidez del agua de lluvia ha llegado a ser uno de los principales problemas ambientales, y ha estado sujeta a numerosas investigaciones en el Oeste de Europa y en el Noreste de los Estados Unidos durante los últimos años. En algunos casos, se observa la presencia de ácidos fuertes, mientras en otros, que la abundancia relativa de partículas alcalinas es suficiente para neutralizar la acidez; de este modo, los valores de pH reportados varían significativamente, con valores que fluctúan entre 3.5 y 6 (Báez y Belmont, 1987). Sin embargo, en áreas remotas se tiene una mezcla muy diferente de ácidos y bases, en comparación con sitios que tienen influencia antropogénica. El ión H⁺ no es un trazador conservativo de la acidez; dado que el sulfato es conservativo y no varía de un modo significativo entre sitios remotos, puede ser considerado el principal indicador de los cambios relativos a los efectos ecológicos potenciales causados por la deposición ácida.

En las grandes ciudades, la industrialización y la alta densidad de población tienen un efecto adverso sobre la química de la precipitación, de modo que, el estudio de la química de la lluvia en zonas contaminadas, constituye una herramienta muy útil para estimar el grado de contaminación existente en una región determinada. Sin embargo, para poder evaluar el impacto de fuentes antropogénicas o geoquímicas (aerosol marino, actividad volcánica, etc) sobre la composición química del agua de lluvia en una región específica, es necesario conocer las características de la precipitación en sitios remotos. De este modo, con la ayuda de la meteorología regional, la investigación de la composición química de la precipitación en áreas remotas permite la identificación de importantes fuentes de acidez; y por lo tanto, un mejor entendimiento de los procesos de transformación, transporte y deposición de contaminantes (Vong, 1990).

En las principales áreas metropolitanas de México, las concentraciones de SO_4^{2-} y NO_3^- son tan altas como las observadas en el Noreste de América y Europa Central; Báez y Belmont (1987) afirman que el sulfato contribuye de un modo importante a la acidez, sin embargo, reportan que la mayor parte de la acidez presente es neutralizada por Ca^{2+} , Mg^{2+} y NH_4^+ , teniendo como resultado en la mayoría de los casos, un pH ligeramente ácido. A pesar de que existen estudios sobre la composición química de la precipitación en áreas urbanas e industriales de México (Báez y Belmont, 1987; Báez *et al*, 1993; Báez *et al*, 1997 a; Báez *et al*, 1997 b), no se han realizado estudios de lluvia en zonas costeras y marinas, de modo que aún no se conocen las características de fondo, ni tampoco el impacto del aerosol marino y de las emisiones antropogénicas sobre la composición química del agua de lluvia en esas zonas.

El objetivo de este proyecto de investigación consiste en estudiar la composición química del agua de lluvia en zonas costeras y marinas de México. En el presente estudio, se trató de identificar las posibles fuentes de iones y determinar su contribución a la acidez; evaluar la influencia de la meteorología regional sobre la composición química del agua de lluvia; así como también determinar el impacto del aerosol marino y de las emisiones antropogénicas en cada sitio. El presente trabajo incluye a modo de antecedentes, una revisión de los estudios de química de lluvia realizados en varios sitios marinos y costeros (capítulo 1); una revisión de los conceptos teóricos básicos para entender la química de la precipitación en zonas marinas y costeras (capítulo 2); una descripción de la metodología de muestreo y análisis empleada (capítulo 3); los resultados obtenidos en cada uno de los sitios de muestreo y su respectiva discusión (capítulo 4); así como las conclusiones de la investigación (capítulo 5).

Adicionalmente, se incluye la información detallada y resultados específicos de la implementación del método fluorescente para la determinación de peróxido de hidrógeno en agua de lluvia (Anexo 1); y los resultados obtenidos en eventos individuales de precipitación para cada sitio específico de muestreo (Anexo 2).

1.2 ANTECEDENTES: COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PRECIPITACIÓN PLUVIAL EN ZONAS MARINAS Y COSTERAS

Las características químicas de la precipitación en zonas marinas y costeras varían espacial y temporalmente de un sitio a otro, dependiendo de los parámetros meteorológicos, de la estación del año, y de la contribución de fuentes locales o regionales diferentes al aerosol marino.

En zonas costeras, el aerosol de mar contribuye en un 95-100% a la mineralización del agua de lluvia para el caso de Na^+ , Cl^- , y Mg^{2+} . El sodio (11.3-164.9 $\mu\text{Eq/l}$) y cloruro (47.6-185.3 $\mu\text{Eq/l}$) constituyen los iones más abundantes, y con el magnesio (1.2-38.8 $\mu\text{Eq/l}$) tienen un origen netamente marino. Por otro lado, las concentraciones iónicas de K^+ (1.8-16.2 $\mu\text{Eq/l}$) y Ca^{2+} (2.9-17.8 $\mu\text{Eq/l}$) varían significativamente de un sitio a otro, y presentan excesos (fracción que tiene una fuente diferente al aerosol marino) de 12-72% y 28-89% respectivamente, que tienen su origen en las partículas continentales del suelo. (Ver Tabla A.2.1 del Anexo 2). (Jickells *et al* (1982); Dikaiakos *et al* (1990); McDowell *et al* (1990), Parungo *et al* (1990); Eklund *et al* (1997) y Bravo *et al* (2000)).

La concentración de SO_4^{2-} (8.9-36.3 $\mu\text{Eq/l}$) frecuentemente presenta un exceso, y un 38-81% tiene un origen diferente a la sal de mar (Tabla A.2.1 del Anexo 2). Numerosas investigaciones (Granat *et al*, 1978; Panther y Penzhorn, 1980) han reportado una buena correlación entre el exceso de sulfato en la precipitación y el SO_2 atmosférico, y han concluido que ambas especies tienen un origen marino. Se ha demostrado también que los niveles de SO_2 en la atmósfera marina se incrementan con la producción primaria de las aguas superficiales, lo cual implica que los procesos biológicos pueden ser importantes para explicar el exceso de sulfato presente en agua de lluvia de zonas costeras y marinas.

Aún en sitios remotos, se ha demostrado la existencia de un exceso de sulfato ($(\text{SO}_4^{2-})_{\text{XS}}$) que no depende de la sal de mar, los niveles reportados en su mayoría son muy bajos (6.8-18.3 $\mu\text{Eq/l}$) y son comparables a la concentración de fondo (10 $\mu\text{Eq/l}$) propuesta por Galloway *et al* (1983). Cuando los niveles de $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{XS}}$ exceden este valor de fondo, existen tres posibles fuentes: la producción local de ácidos, la emisión natural debido a la actividad biogénica en la superficie del océano, y el transporte a gran escala.

La ausencia de NH_4^+ y NO_3^- en la fracción marina de la lluvia en zonas costeras remotas confirma su origen antropogénico (Ver Tabla A.2.1 del Anexo 2). En general, los niveles de NH_4^+ (2.8-8.9 $\mu\text{Eq/l}$) y NO_3^- (1.4-11.4 $\mu\text{Eq/l}$) reportados por varios autores son muy bajos (Jickells *et al* (1982); Dikaiakos *et al* (1990); McDowell *et al* (1990), Parungo *et al* (1990); Eklund *et al* (1997) y Bravo *et al* (2000)). Sin embargo, conforme el sitio se vuelve menos remoto, dependiendo de la influencia de fuentes antropogénicas locales o de incendios de biomasa en la periferia del sitio de muestreo; los niveles de NO_3^- tienden a exceder el valor hemisférico de fondo (2.8 $\mu\text{Eq/l}$) propuesto por Casimiro *et al* (1991) para sitios remotos.

Excepto por la contribución de sal de mar y la dilución, no se observan variaciones significativas en la composición de la precipitación de zonas marinas y costeras con influencia antropogénica mínima. Muchos autores han descrito los diferentes patrones estacionales en la química de la lluvia en sitios costeros, asociados principalmente con periodos secos y húmedos, y se ha observado que la dilución contribuye al menos en una parte a estos patrones (Eklund *et al*, 1997). Sin embargo, la influencia de fuentes antropogénicas locales, el transporte a gran escala, y la ocurrencia de eventos extraordinarios como huracanes, erupciones volcánicas e incendios forestales, puede modificar tales patrones. En este caso, además de la estación del año y de la correlación que pueda existir entre los constituyentes del agua de lluvia; el análisis de las trayectorias de las masas de aire durante el periodo de muestreo, así como también el análisis de vientos superficiales durante eventos individuales de precipitación con un alto contenido de NO_3^- o de $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{xs}}$ resulta muy útil para determinar su fuente.

En el Mar Caribe existe un claro incremento en la contribución de H_2SO_4 y HNO_3 a la acidez de la lluvia conforme las masas de aire se mueven hacia el Golfo de México (Bravo *et al*, 2000); y en la Península de Yucatán, se han hecho estudios previos no sistemáticos de la acidez del agua de lluvia, y de sus implicaciones sobre los monumentos mayas. Bravo *et al* (2000) estudiaron la química de la precipitación en Quintana Roo, México y encontraron niveles de $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{xs}}$ comparables al valor propuesto por Galloway *et al* (1983) para sitios remotos; sin embargo, reportan un enriquecimiento de nitratos debido a que los niveles encontrados son casi cuatro veces más altos que el valor hemisférico de fondo propuesto por Casimiro *et al* (1991). Por otro lado, las concentraciones de H_2O_2 en agua de lluvia de zonas costeras y marinas reportadas para varios sitios en el Océano Atlántico, Golfo de México, costas de California y Florida, y en las Islas Bahamas, varían aproximadamente por dos ordenes de magnitud, presentando valores que fluctúan entre 1 y 134.8 μM (Kok;1980; Zika *et al*, 1982; Cooper *et al*, 1987; Miller y Kester, 1994; Willey *et al*, 1996; Sauer *et al*, 1997; Deng y Zuo, 1999; Yuan y Shiller, 2000).

CAPITULO 2: GENERALIDADES

2.1 ACTIVIDAD CONVECTIVA EN EL CENTRO Y SUR-SURESTE DE MEXICO

Dado que la mayor cantidad de lluvia en el centro y sur-sureste de México ocurre durante los meses de verano, el clima de estas regiones puede ser considerado de tipo monzónico. El ciclo anual de precipitación tiene su origen en la circulación que surge como una respuesta al ciclo anual de calentamiento solar y a la interacción océano-atmósfera-continente. En este ciclo, se distinguen una fase caliente y húmeda (estación lluviosa) que se desarrolla en el verano, y una fase fría y seca (estación seca) que tiene lugar en el invierno. La actividad de ondas del este y huracanes, la orografía, la extensión geográfica de las albercas de agua caliente adosadas a México, así como la vegetación y la humedad del suelo, son también factores que actúan como moduladores de la temporada de lluvias de esta región.

El ciclo anual del clima en el centro y sur-sureste de México presenta un periodo de lluvias bien definido (mayo a octubre); sin embargo, la estación lluviosa en estas regiones se caracteriza por una distribución bimodal en la precipitación, con un máximo en junio y septiembre-octubre, y un mínimo relativo durante julio-agosto que se conoce como sequía de medio verano o canícula (Magaña *et al*, 1999). La presencia de extensas áreas marinas donde la temperatura de la superficie del mar excede los 28°C, denominadas "albercas de agua caliente", está asociada con zonas de intensa actividad convectiva donde se establece la zona de convergencia intertropical (ZCIT). La dinámica de la convección tropical en la ZCIT controla la estacionalidad de la lluvia en las zonas centro y sur-sureste de México. Por lo tanto, uno de los principales factores que controla la ocurrencia de sequía o precipitación, es la dinámica atmosférica asociada al movimiento anual de ZCIT (hacia el norte en verano, y hacia el sur en invierno, en el hemisferio norte).

La actividad convectiva está principalmente relacionada con la formación de nubes profundas generadas en sistemas tropicales como tormentas y huracanes, ondas del este y celdas convectivas de mesoescala; de modo que, es posible clasificar a la precipitación de acuerdo a sus características generales y a su origen en: precipitación convectiva a escala local, precipitación ciclónica, y precipitación orográfica. Sin embargo, en el caso de la presente investigación, al tratarse de sitios costeros con topografía plana y de sitios marinos, únicamente se considerarán de interés la precipitación convectiva a escala local, y cuando sea posible, la precipitación ciclónica.

2.2. MECANISMOS DE FORMACION DE NUBES Y DE LLUVIA

Las nubes se forman debido al enfriamiento de parcelas de aire húmedo con una humedad relativa suficiente para alcanzar el estado de saturación. Existen 6 principales mecanismos para el enfriamiento de una parcela de aire húmedo:

- Ascenso local de parcelas de aire (nubes convectivas).
- Ascenso forzado de aire estable (nubes estratificadas).
- Ascenso forzado por encima de una montaña (nubes orográficas).
- Enfriamiento de aire por debajo del punto de rocío (Niebla advectiva o radiativa).
- Mezcla de parcelas de aire a diferente temperatura (Humo ártico).
- Expansión y enfriamiento súbitos (Reducción local de la presión que da origen a tornados).

La saturación se define como una situación de equilibrio donde las velocidades de evaporación y condensación son iguales. La sobresaturación es una condición termodinámica necesaria pero no suficiente para la formación de nubes, además de ésta, es necesaria una condición inherente a la microfísica de la nube: la existencia de núcleos de condensación de nube (NCN).

❖ Formación de gotas de nube por condensación.

La formación de gotas de nube en la atmósfera ocurre por nucleación heterogénea en presencia de partículas de aerosol que se activan (NCN) y son capaces de iniciar la formación de gotas de nube a supersaturaciones muy bajas. Este crecimiento por condensación es efectivo para el caso de gotitas pequeñas (hasta 20 μm), sin embargo, conforme la gotita crece, su diámetro aumenta muy lentamente por condensación, razón por la cuál, este proceso sólo es importante para la formación de gotitas de nube.

❖ Formación de gotas de lluvia por colisión-coalescencia.

El proceso de condensación no es suficiente para producir tamaños de gotas de nube que puedan resultar en precipitación ya que se requiere un mecanismo adicional para producir lluvia. Este mecanismo consiste en un proceso dinámico de colisión, y la subsecuente fusión de partículas de hielo o gotas de agua. El tamaño de las gotas de nube oscila entre 5 y 30 μm de diámetro, y constituye un factor importante en el proceso de colisión, ya que las gotas más grandes y distribuidas de una forma no uniforme, se aceleran a velocidades terminales más altas, en comparación a las gotas pequeñas.

La probabilidad de colisiones se incrementa con la amplitud del espectro de tamaño de gota y la probabilidad de crecimiento de una gota de nube a una gota de precipitación se incrementa con la profundidad de la nube y con la presencia de corrientes ascendentes y descendentes.

La diferencia en velocidad terminal entre gotas de agua y partículas de hielo es función de la forma y la densidad de las partículas, y se aplican diferentes términos al proceso de colisión dependiendo de la naturaleza de las partículas: coalescencia (colisión líquido-líquido), agregación (colisión sólido-sólido) y acreción (colisión líquido-sólido). El proceso de colisión determina la forma de la precipitación resultante, de modo que la coalescencia produce lluvia o llovizna, la agregación produce nieve, y la acreción produce hielo o granizo.

El proceso de coalescencia ocurre sólo en nubes calientes o en porciones de nube cuya temperatura es mayor a 0 °C, mientras que el proceso de agregación ocurre en porciones de nube con temperaturas abajo de -40 °C. De este modo, la precipitación intensa producida por nubes calientes tiende a estar confinada en bajas latitudes y durante la estación cálida cuando las nubes alcanzan su máxima profundidad. Sin embargo, en nubes donde agua superenfriada y partículas de hielo coexisten a temperaturas entre 0 y -40 °C, las partículas de hielo tienden a crecer a expensas de las gotas de agua superenfriada (acrección).

2.3. MECANISMOS DE INCORPORACION DE AEROSOL A GOTAS DE AGUA

❖ Efecto de las características de mezcla de un aerosol sobre la composición química de la precipitación.

El análisis químico de las partículas de aerosol atmosférico muestra que la mayoría tienen una naturaleza química mezclada y que contienen tanto sustancias solubles como insolubles en agua (Pruppacher, 1978). Por lo tanto, a un tamaño determinado, las partículas de aerosol consisten en una mezcla de compuestos, pero su composición difiere de una partícula a otra, dependiendo de su fuente y de su historia atmosférica (Pandis *et al*, 1995).

El grado de homogeneidad en la composición química de las partículas de un tamaño dado, se conoce como "características de mezcla de un aerosol". De este modo, en un aerosol mezclado externamente cada partícula individual consiste de un material simple que se deriva de una sola fuente, por ejemplo: carbón elemental, carbono orgánico, polvo, sulfato de amonio, etc; y puede ser considerada homogénea. Por otro lado, un aerosol mezclado internamente contiene más de un material y consiste en la mezcla de varias especies que provienen de diferentes fuentes, donde las partículas del mismo tamaño tienen la misma composición química y pueden ser polifásicas.

Existe evidencia de que el tamaño de partícula influye de modo importante sobre el grado de mezcla interna. En las partículas con $0.1 \leq r \leq 1 \mu\text{m}$ (partículas Aitken y grandes), el grado de mezcla interna es muy alto, y como consecuencia, se dice que estas partículas están dentro del llamado modo de acumulación.

En el caso de partículas con $r > 1 \mu\text{m}$ (partículas gigantes), el grado de mezcla interna es mucho más bajo en comparación con las partículas más pequeñas, a causa de que el tiempo de residencia de estas partículas es bajo, su coagulación es lenta, y muchas de estas partículas son resultado de la dispersión de materiales. Por lo tanto, se puede esperar que el grado de mezcla interna se incremente conforme disminuye el radio de la partícula.

Al mismo tiempo, la fracción soluble también se incrementa conforme disminuye el tamaño de la partícula, mientras que la cantidad relativa de material insoluble se incrementa con el radio de la partícula. Por lo tanto, un aerosol con un alto grado de mezcla interna va a estar constituido principalmente de componentes solubles en agua; mientras que si el grado de mezcla interna es bajo, la cantidad de componentes insolubles será más alta.

Por otro lado, la fracción ácida de un aerosol también depende del radio de la partícula, de su composición química y de la humedad relativa; y proporciona información sobre la contribución relativa de ácidos fuertes al contenido total de material inorgánico soluble presente en las partículas de aerosol. De este modo, las altas fracciones ácidas en su mayoría tienen origen en el modo de nucleación (partículas Aitken); conforme se incrementa el radio, el carácter de la partícula puede variar de ácido a neutro, y ocasionalmente puede estar constituida de material alcalino, como es el caso de las partículas gigantes.

Se puede concluir entonces que, el tamaño de una partícula determina su grado de mezcla interna o externa, la cual a su vez determina la cantidad de materiales solubles e insolubles en agua presentes en el aerosol, su composición química y como consecuencia su acidez. Sin embargo, estudios teóricos y experimentales muestran que el tamaño y composición de las partículas de aerosol también determina la eficiencia con la cual son removidas del aire e incorporadas al agua de nubes y de lluvia, no sólo por nucleación, sino también por impactación.

❖ **Procesos de remoción de aerosoles.**

Los principales procesos de remoción húmeda de aerosoles son (Twomey, 1977):

- Remoción de partículas que se activan, y crecen por condensación para formar gotas de nube. Este mecanismo se conoce como nucleación.
- Remoción por gotas de precipitación que colectan partículas secas (debajo de la base la nube) por impactación (inercial, difusión browniana o fuerzas foréticas). Este mecanismo se conoce como remoción por impactación, "Wash-out" o lavado atmosférico.

A continuación se describen brevemente cada uno de estos procesos.

▪ Remoción por nucleación.

La nucleación es un fenómeno que ocurre en transiciones de fase que llevan a una sustancia de un estado molecular menos ordenado a uno de mayor orden (vapor a líquido, vapor a sólido, y líquido a sólido). Existen dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea consiste en la condensación de vapor de agua en un medio puro debido a la existencia de elevadas sobresaturaciones ($\approx 400\%$); sin embargo, para las condiciones termodinámicas que prevalecen en la atmósfera, no es un proceso real. Por otro lado, la nucleación heterogénea consiste en la condensación de vapor de agua en presencia de otras sustancias, donde las fuerzas de cohesión involucradas pueden ser de naturaleza física o química.

De este modo, la formación de gotas de nube en la atmósfera ocurre por nucleación heterogénea, en presencia de partículas de aerosol que se activan y son capaces de iniciar la formación de gotas de nube a supersaturaciones muy bajas; este tipo especial de partículas se denominan núcleos de condensación de nube (NCN) (Pruppacher, 1978). Dufour y Defay (1963) y Jaeschke (1986) reportan que mientras más baja es la supersaturación crítica de una partícula, más alta es la probabilidad de su participación en la formación de nubes.

Se espera que aquellas partículas de aerosol que consisten de materiales higroscópicos y solubles en agua sean las más indicadas para iniciar el crecimiento de gotas a partir del vapor de agua, y por lo tanto, puedan actuar como NCN. Por otro lado, Pruppacher (1978), Hegg y Hobbs (1982) establecen que las partículas insolubles o que contienen muy poco material soluble, generalmente no pueden actuar como NCN, debido a que existen otras partículas mezcladas y solubles en agua, disponibles para la nucleación a supersaturaciones significativamente más bajas, y que por lo tanto, otros procesos como la impactación son importantes para su remoción. Esto implica que la remoción de aerosoles por nucleación es un mecanismo selectivo, esta selectividad se refleja en el hecho de que sólo una fracción de 1/10 a 1/1000 del total de la población de aerosoles sirve como NCN.

Junge (1963) encontró que además de las partículas grandes, las partículas Aitken contribuyen a la nucleación de un modo importante si están constituidas principalmente de sustancias solubles en agua; mientras que Raedke *et al* (1980) encontraron que la remoción por nucleación es favorecida en la región del espectro de tamaño de $0.1 \leq r \leq 1 \mu\text{m}$. Es importante destacar que el proceso de nucleación involucra NCN dentro de un amplio rango del espectro de tamaño ($0.1 \leq r \leq 1 \mu\text{m}$); y es precisamente en esta región, conocida como "hueco de Greenfield", donde debido a sus propiedades físicas y químicas, la remoción de aerosoles por impactación no es significativa, y donde también pueden contribuir en menor proporción las fuerzas foréticas, dependiendo de la existencia de algún gradiente que propicie un mecanismo forético.

▪ Remoción por impactación.

La teoría y los resultados experimentales muestran que el tamaño de partícula determina la eficiencia con la cual las partículas de aerosol son removidas del aire e incorporadas al agua de nubes y de lluvia (Jaeschke, 1986). Así por ejemplo, en el caso de partículas muy pequeñas ($<0.1 \mu\text{m}$) o en el caso de partículas gigantes (donde se incrementa la cantidad de elementos insolubles y disminuye el grado de mezcla interna); la remoción por nucleación ya no es efectiva y la impactación constituye el principal mecanismo de remoción.

El proceso de remoción por impactación también se conoce como mecanismo "Wash-out" o lavado atmosférico, y consiste en la remoción de un contaminante por gotas de lluvia que caen debajo de las nubes. A causa de que la precipitación cae rápidamente, no se dispone de tiempo suficiente para formar especies secundarias. Este proceso ocurre principalmente por la coagulación de partículas de aerosol con gotas de nube, que a su vez son colectadas por gotas de lluvia precipitando, en un proceso de colisión-coalescencia.

Los principales mecanismos que controlan la remoción por impactación son: "difusión browniana"; la impactación inercial controlada por el flujo hidrodinámico alrededor de la gota colectora y por la gravedad; y efectos foréticos. Adicionalmente a estos mecanismos están los efectos de cargas eléctricas sobre las partículas de aerosol y sobre la gota colectora, los campos eléctricos externos, y la turbulencia en el aire.

Difusión browniana.

Las partículas suspendidas en un fluido son bombardeadas continuamente por las moléculas del fluido que las rodea. Este bombardeo constante resulta en un movimiento aleatorio de las partículas conocido como movimiento browniano. La difusividad disminuye conforme aumenta el tamaño de partícula, y se puede anticipar que la difusión browniana domina la remoción por impactación para partículas de aerosol con $r \leq 0.1 \mu\text{m}$ (Jaeschke, 1986; Seinfeld, 1998).

Impactación inercial.

La impactación inercial ocurre cuando una partícula es incapaz de seguir rápidamente las líneas de corriente alrededor de la gota colectora, y a causa de su inercia, continúa moviéndose hacia ella, hasta que finalmente se ponen en contacto, y la partícula es colectada por la gota (Seinfeld, 1986). La impactación inercial acelera la remoción de partículas con $r > 1 \mu\text{m}$ (Seinfeld, 1998).

Efectos foréticos.

Los aerosoles pueden experimentar influencias externas inducidas por fuerzas diferentes a los campos eléctricos o gravitacionales.

Generalmente se asume que no se tiene un gradiente de temperatura o de concentración de gas; bajo esta premisa no hay una dirección preferencial para el bombardeo de una partícula por moléculas de fluido. Sin embargo, cuando existen gradientes de temperatura del fluido o de concentración, hay diferencias en el momentum impartido a la partícula, produciendo una preferencia direccional en la difusión browniana.

Se puede concluir por lo tanto, que las características físicas y la composición química de las partículas de aerosol (grado de mezcla interna o externa), determinan los procesos de remoción involucrados, los cuales a su vez influyen de modo importante sobre la composición química del agua de lluvia. De este modo, a partir de muestreos secuenciales de agua de lluvia, es posible inferir la importancia de los diferentes procesos involucrados en la remoción de aerosoles y gases, observando el comportamiento de los diferentes constituyentes iónicos durante el desarrollo de un evento de precipitación. Generalmente, debido a la nucleación (aerosoles internamente mezclados) y a la disolución de gases, al inicio de un evento de precipitación, el pH es ácido. Posteriormente, durante la caída de la precipitación, los diferentes mecanismos que tienen lugar durante la remoción por impactación (Wash-out) permiten que elementos alcalinos (aerosoles insolubles o externamente mezclados) como Ca^{2+} y Mg^{2+} neutralicen rápidamente la acidez del agua de lluvia, observándose al mismo tiempo un decremento en los niveles de aniones presentes y un agotamiento de materiales alcalinos. Conforme el evento de precipitación continua, la remoción por impactación agota los materiales alcalinos, de modo que al final del evento de precipitación se incrementa de nuevo la acidez (Báez *et al*, 1993).

2.4. MECANISMOS DE INCORPORACION DE GASES A GOTAS DE AGUA Y PARTICULAS DE HIELO

❖ Disolución o absorción de gases en gotas de agua.

Los gases son removidos por disolución o absorción en gotas de nube, donde son transformados por reacciones químicas en fase acuosa. Este mecanismo de remoción se conoce como remoción dentro de las nubes o Rain-out. El contaminante absorbido puede reaccionar dentro de la nube para formar productos secundarios que también pueden ser removidos por precipitación (Jaeschke, 1986).

❖ Incorporación de gases a partículas de hielo.

En nubes de fase mezclada, donde el agua precipitable experimenta una fase de hielo, los cristales de hielo pueden crecer a través del proceso de deposición (difusión de vapor de agua a cristales de hielo), agregación (choque entre dos cristales de hielo para formar nieve) o acreción (captura y congelamiento de gotas de agua super-enfriada por cristales de hielo) (Poulida *et al*, 1998).

▪ Deposición.

Diehl *et al* (1995) reportan que la incorporación de HNO_3 y HCl en cristales que crecen por difusión de vapor de agua es proporcional a la masa de vapor de agua que es convertida en hielo; mientras que Valdez *et al* (1989) reportan que la cantidad de azufre total $[\text{S(IV)}+\text{S(VI)}]$ incorporado en el hielo aumenta linealmente con la cantidad de hielo depositado. Por otro lado, Mitra *et al* (1990) encontraron que durante el crecimiento difusional de cristales de hielo, el SO_2 es removido eficientemente, y una vez que el cristal ha detenido su crecimiento, es capaz de incorporar más SO_2 por adsorción (en particular, si su superficie se encuentra a una temperatura cercana a los 0°C).

▪ Adsorción y congelamiento.

Se asume que en la superficie del hielo existe una capa casi-líquida que juega un papel muy importante en la incorporación de los gases, Valdez *et al* (1989) sugieren que el espesor de esta capa casi-acuosa depende de la temperatura.

Diehl *et al*, (1995) reportan que la cantidad de HCl incorporada en una superficie de hielo por adsorción y congelamiento es mayor que por deposición, y que está determinada por la capa casi líquida en la superficie del hielo; también demostraron que el grado de incorporación es menor conforme disminuye la temperatura, es decir, la incorporación de gases muestra un máximo a temperaturas cercanas a 0°C , donde el espesor de la capa casi-líquida es mayor. Esto implica que la capa casi-líquida es capaz de disolver el gas de un modo similar al agua; Valdez *et al* (1989) reportan que el SO_2 se disuelve en la capa casi-líquida en cantidades cercanas al equilibrio acuoso $\text{SO}_2/\text{S(IV)}$, y concluyen que la capa casi-líquida se espesa conforme se incrementa la temperatura.

Por otro lado, Diehl *et al* (1998) reportan a partir de un diagrama de equilibrio de fases para HCl, que a una temperatura dada existe una presión parcial crítica del gas, arriba de la cual, el líquido estará en fase estable. A esta presión, la capa casi-líquida se espesará continuamente con el tiempo, permitiendo que gas adicional sea disuelto y permitiendo al mismo tiempo que el gas induzca más fusión. Por otro lado, a una temperatura y presión parcial del gas en la cual el hielo es la fase estable, la fusión no será inducida por el gas disuelto, y la capa casi-líquida tendrá el espesor de la capa casi-líquida intrínseca, por lo tanto, bajo estas condiciones, significativamente menos gas será incorporado.

▪ Acreción.

Además de la incorporación directa desde la fase gas, las partículas de hielo pueden remover gases indirectamente por colisión con gotas de agua superenfriadas que contienen gases adsorbidos. Este proceso de barrido acrecional de gotas de agua super-enfriada conduce a la formación de partículas de granizo y graupel.

Las nubes que experimentan formación de precipitación por barrido acrecional de gotas de nube superenfriadas, ocurren cerca del nivel de -10°C , y se espera que de un 7 a 8 % del SO_2 disuelto permanezca en la partícula de hielo hasta que se fusione o experimente una metamorfosis a partícula de nieve (Lamb y Blumenstein, 1987).

Existen pocos estudios de laboratorio y en general se tienen discrepancias en la fracción de gas atrapada por las partículas de hielo. Santachiara *et al* (1995) reportan que la fracción de SO_2 transferido a partículas de hielo durante el proceso de acreción es más alta que durante el crecimiento de cristales de hielo por deposición de vapor, y concluyen que a concentraciones típicas de SO_2 en la atmósfera, todo el SO_2 es transferido de la fase líquida a la sólida durante el proceso de acreción.

El coeficiente de retención (Γ) se define como la razón entre la concentración de la especie retenida en la partícula de hielo y la concentración original de la especie presente en las gotas de agua. Iribarne *et al* (1990) reportan un coeficiente de retención para SO_2 de $\Gamma=0.62$; mientras que para HCl , H_2O_2 , y HNO_3 , reportan un coeficiente de retención cercano a la unidad. Santachiara *et al* (1995) concluyen que se tiene una transferencia completa de HCl de la fase líquida a la sólida. Desafortunadamente, hasta el momento sólo se tienen estudios de laboratorio, y no existen formulaciones teóricas disponibles para describir la incorporación de gases a partículas de hielo por estos mecanismos (Pruppacher, 1997).

En nubes convectivas, los cristales de hielo crecen en virtud del vapor de agua disponible más que a expensas de las gotas presentes en las nubes, y por lo tanto el proceso Wegener-Bergeron-Findeisen (acrección) no contribuye significativamente al crecimiento de cristales de hielo en este tipo de nubes; mientras que en nubes estratificadas este mecanismo procede eficientemente (Pruppacher y Klett, 1997). Por lo tanto, se espera que la adsorción de gases en partículas de hielo sea de mayor importancia en nubes estratificadas, tanto directa como indirectamente.

En la presente investigación se debe tener en cuenta la importancia relativa de estos procesos, dependiendo del tipo de nube que dió origen a las muestras de precipitación. Es decir, se espera que en nubes estratificadas, la importancia relativa del mecanismo de remoción de gases por partículas de hielo sea mayor, en comparación a las nubes convectivas, donde probablemente el mecanismo dominante de remoción de gases sea el "Rain-out". Desafortunadamente, no siempre es posible determinar especies químicas en granizo, ya sea por que no se tuvo la ocurrencia de granizo en ninguno de los eventos muestreados, o bien, como en este caso, porque el objetivo principal de la investigación es determinar únicamente la composición química del agua de lluvia en un sitio determinado.

Como parte complementaria de los estudios de química de lluvia, a partir de muestreos secuenciales, generalmente se trata de inferir la importancia de los procesos de remoción en virtud de la naturaleza física y química de cada una de las especies, observando el comportamiento de los diferentes constituyentes iónicos del agua de lluvia durante el desarrollo de un evento de precipitación. Sin embargo, inferir la importancia relativa de la incorporación de gases a partículas de hielo con respecto a los otros dos mecanismos de remoción (*Wash-out* y *Rain-out*) requiere determinar la concentración de una especie dada en el aire (fase gas o partícula), en agua de lluvia y granizo, tanto a nivel del suelo como en las nubes. Desafortunadamente, a partir de la información disponible en los estudios de química de lluvia, donde se tienen únicamente datos de precipitación a nivel de superficie, resulta muy difícil estimar cuantitativamente la importancia de la incorporación de gases a partículas de hielo.

Sin embargo, es posible inferir de un modo cualitativo la importancia de este mecanismo, considerando las especies gaseosas presentes en la atmósfera marina, y sobre todo el tipo de nube, si se trata de una nube convectiva o estratificada, o si se tiene un proceso de lluvia fría o lluvia caliente. Desafortunadamente, no siempre se tiene la ocurrencia de eventos extraordinarios como huracanes, y cuando los periodos de muestreo son relativamente cortos o tienen lugar únicamente durante la estación lluviosa, no se tiene la oportunidad de evaluar la estacionalidad, o el efecto de fenómenos como frentes fríos sobre la composición química de la precipitación.

2.5. CONTRIBUCION DEL AEROSOL MARINO A LA MINERALIZACION DE LA PRECIPITACION

❖ Composición química del agua de mar.

Se ha encontrado que sólo 9 iones (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Br^- , F^-) se encuentran presentes en concentraciones lo suficientemente altas como para ser considerados los principales componentes del océano. La composición química del agua de mar se expresa comúnmente como la razón entre la concentración de cada constituyente y la del ión Cl^- . En la tabla 2.1 se presentan los valores reportados por Culkin y Cox (1966) y por Morris y Riley (1966):

Tabla 2.1. Composición química del agua de mar.

Elemento	Razón	Elemento	Razón
K^+	$\text{K}^+/\text{Cl}^- = 0.0206$	Ca^{2+}	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.0212$
Na^+	$\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.5555$	Br^-	$\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 0.0034$
Mg^{2+}	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.0669$	SO_4^{2-}	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- = 0.14$

❖ Principales componentes del aerosol marino.

▪ Aerosol de sal de mar.

La formación de burbujas que atrapan aire durante el rompimiento de las olas en la superficie del mar, es el principal mecanismo para la formación de materia particulada en la atmósfera marina; sin embargo, el spray de mar producido por la separación de gotas en la parte superior de las olas, constituye también un proceso importante en la generación del aerosol marino.

▪ Aerosol Sulfato.

Generalmente se utiliza la razón $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ en agua de mar (0.14) para estimar el sulfato asociado a la sal de mar en el aerosol marino, de modo que en el caso de razones que exceden este valor, el componente sulfato que no es de la sal de mar, se conoce como **exceso de sulfato** (SO_4^{2-})_{XS}.

Las partículas de sulfato asociadas al aerosol marino presentan tamaños $>2.5 \mu\text{m}$ (aerosoles gigantes), mientras que las partículas de sulfato en exceso tienen tamaños $<0.6 \mu\text{m}$, es decir, dentro del rango de aerosoles clasificados como de coagulación, y probablemente provienen de procesos de conversión gas-partícula; por lo tanto, es posible inferir que el exceso de sulfato en el aerosol marino tiene gases como precursores.

❖ Generación de partículas de sal de mar en la superficie del océano.

El viento que sopla en la superficie del océano causa la formación de ondas (olas) que producen gotas de spray en sus crestas. Las gotas más finas permanecen suspendidas en el ambiente y eventualmente se evaporan para formar partículas. Sin embargo, la fuente más importante de partículas de aerosol resulta del rompimiento de burbujas producido por la entrada de aire en la cresta de las ondas.

Estudios experimentales (Pruppacher y Klett, 1997) han demostrado que cada burbuja de aire que alcanza la superficie del océano desarrolla una película esférica que se estira, se adelgaza y finalmente se rompe (Figuras 2.1a y 2.1b). Después de que la película esférica se ha roto, algunos fragmentos de la película son lanzados hacia arriba por la acción del aire que escapa por el orificio de la burbuja (Figura 2.1 c). Consecuentemente, la burbuja se llena con agua que entra por la parte inferior de la cavidad y emerge desde el centro en forma de un pequeño jet. Conforme el jet se eleva, se vuelve inestable y se desintegra en algunas gotas grandes y en varias pequeñas. (Figura 2.1 d). Dependiendo de la humedad relativa y de la turbulencia del aire, algunas de las gotas formadas se incorporan de nuevo a la superficie del océano; el resto de las gotas quedan suspendidas en el aire y se evaporan, dejando una pequeña partícula de sal de mar lo suficientemente ligera para ser acarreada por el viento (aerosol marino).

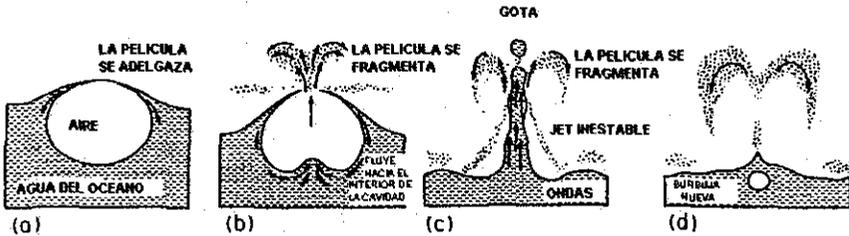


Figura 2.1. Producción de partículas de sal de mar mediante el mecanismo de rompimiento de burbujas (Tomada de Pruppacher y Klett, 1997).

❖ **Interfase aire-mar y la microcapa en la superficie del mar.**

Desde el punto de vista de la química de los aerosoles, el reciclaje de componentes, es tal vez, el proceso más importante que tiene lugar en la interfase aire-mar; esta interfase (microcapa) constituye un ambiente marino muy complejo donde ocurre un gran número de procesos geoquímicos importantes. La microcapa es el sitio a través del cual, el sistema atmósfera-océano interactúa, y posee propiedades físicas, químicas y biológicas únicas y diferentes a las del agua de mar; su espesor varía desde una capa monomolecular hasta varios cientos de μm , y por esta razón, resulta muy difícil tomar muestras de ella para determinar su composición.

Chester (1990) reporta una composición de la microcapa de 33% de carbohidratos orgánicos disueltos, 13% de proteínas, 3% de lípidos; y 51% de sustancias húmicas condensadas; y sugiere que estas sustancias son transportadas por advección, mezcladas y adsorbidas en la interfase aire-mar, donde forman una microcapa que puede ser colonizada por bacterias. Es decir, la microcapa presenta un enriquecimiento en relación al agua de mar, que incluye sólidos suspendidos totales, partículas, carbono orgánico disuelto, fósforo orgánico e inorgánico, bacterias, microorganismos, contaminantes y metales traza.

De este modo, los diferentes componentes en la microcapa, están disponibles para un intercambio a través de la interfase aire-mar, y en particular, para el enriquecimiento de metales traza en la microcapa, que tiene un efecto importante en la química del aerosol marino, y consecuentemente de la precipitación.

❖ **Procesos de enriquecimiento del aerosol marino.**

Se espera que la proporción relativa de elementos tales como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- y Br^- en el aerosol marino y en el agua de lluvia en regiones costeras sea similar a la del agua de mar. Sin embargo, en zonas marinas y costeras, la razón de estos constituyentes químicos en aerosoles y agua de lluvia difiere significativamente de su razón en agua de mar, a pesar de que se cree que la sal de mar es la principal fuente de estos componentes traza. Para tratar de explicar esta discrepancia, se han propuesto numerosas teorías en términos del proceso de enriquecimiento debido al fraccionamiento químico de la sal de mar.

Para evaluar la importancia de la superficie del mar como una fuente de aerosoles, comúnmente se utiliza el ión Cl^- como elemento trazador, donde se considera que la fuente específica de referencia es el agua de mar. De este modo, el factor de enriquecimiento se calcula a partir de la ecuación:

$$EF = (M/Cl)_{\text{lluvia}} / (M/Cl)_{\text{Agua de mar}} \dots (2.1)$$

donde:

$(M/Cl)_{\text{lluvia}} =$ la razón entre la concentración del constituyente (M) y la del ión cloruro (Cl^-) presentes en la muestra de agua de lluvia;

y $(M/Cl)_{\text{Agua de mar}} =$ la razón de sus concentraciones en la fuente específica de referencia, en este caso, el agua de mar (Culkin y Cox, 1966; Morris y Riley, 1966).

Un factor de Enriquecimiento (EF) cercano a la unidad indica que el elemento tiene su origen en la sal de mar (elementos no enriquecidos), mientras que un $(EF) > 1$ indica que una porción significativa del elemento tiene su origen en una fuente diferente a la sal de mar (elementos enriquecidos). Sin embargo, en el caso de la atmósfera marina, el cálculo de (EF) no es suficiente para explicar el origen de un elemento, a causa de la complejidad del mecanismo de generación de sal de mar.

❖ **Contribución del aerosol marino, fracción de sal de mar (SSF).**

Es posible determinar la cantidad de un constituyente (M) que se origina a partir del aerosol marino; Ahmed *et al* (1990) proponen calcular la fracción de la sal de mar (SSF) para cada uno de los constituyentes químicos presentes en el agua de lluvia:

$$SSF = (Cl)_{\text{lluvia}} \cdot (M/Cl)_{\text{Agua de mar}} \cdot 100 / (M)_{\text{lluvia}} \dots (2.2)$$

Esta fracción constituye un indicador de la contribución del aerosol marino a la mineralización del agua de lluvia.

donde:

- $(Cl^-)_{lluvia} =$ Concentración del ión cloruro presente en la muestra de agua de lluvia;
- $(M/Cl^-)_{Agua\ de\ mar} =$ La razón de sus concentraciones en la fuente específica de referencia, en este caso, el agua de mar (Culkin y Cox, 1966; Morris y Riley, 1966);
- y $(M)_{lluvia} =$ Concentración del constituyente M presente en la muestra de agua de lluvia.

❖ **Contribución de fuentes diferentes al aerosol marino, exceso de un constituyente en agua de lluvia.**

Cuando la producción de aerosol marino aumenta, los niveles de constituyentes atribuibles a la sal de mar en el agua de nubes y de lluvia se incrementan también. Al mismo tiempo, la proporción de elementos en el agua de nubes y de lluvia, que no derivan del aerosol marino (elementos enriquecidos o en exceso), no presenta el mismo incremento. El exceso de un constituyente en una muestra de agua de lluvia representa el incremento de ese elemento químico por arriba de los niveles normales esperados a partir del agua de mar, y puede calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$(M)_{xs} = (M)_{lluvia} - (M/Cl^-)_{Agua\ de\ mar} \cdot (Cl^-)_{lluvia} \quad \dots(2.3)$$

donde:

- $(M)_{xs} =$ Concentración en exceso del constituyente M en la muestra de agua de lluvia;
- $(M)_{lluvia} =$ Concentración del constituyente M presente en la muestra de agua de lluvia;
- $(M/Cl^-)_{Agua\ de\ mar} =$ Razón entre la concentración del constituyente M y la del ión Cl^- en agua de mar (Culkin y Cox, 1966; Morris y Riley, 1966);
- y $(Cl^-)_{lluvia} =$ Concentración del ión Cl^- presente en la muestra de agua de lluvia.

El uso de la ecuación (2.3) para determinar el exceso de un constituyente, se justifica sólo en el caso de que el cloruro observado se derive únicamente del aerosol marino, considerando que no ha sido agotado selectivamente por procesos subsecuentes.

❖ **Exceso de sulfato en sitios costeros y marinos remotos, contribución del dimetil sulfuro (DMS).**

El sulfato es uno de los principales componentes presentes en el aerosol atmosférico, y en el agua de nubes y de lluvia en áreas oceánicas remotas; y en general, su presencia es atribuida a la sal de mar. Sin embargo, la fracción correspondiente a la sal de mar parece ser más pequeña, de modo que existe una cantidad adicional de sulfato independiente, que puede resultar del transporte a gran escala de sulfato antropogénico desde el continente, o bien, tener su origen en la superficie del mar (Gravenhorst, 1978).

Sin embargo, aun en áreas oceánicas remotas donde se tiene una influencia mínima tanto industrial como de la corteza, se ha encontrado un exceso de sulfato. Los niveles de exceso de sulfato reportados en agua de lluvia de sitios remotos en su mayoría son muy bajos y son comparables al valor de fondo ($10 \mu\text{Eq/l}$) propuesto por Galloway *et al* (1983). Cuando los niveles de exceso de sulfato en agua de lluvia exceden este valor de fondo; el aerosol continental y la advección de SO_2 (transporte a gran escala) pueden contribuir parcialmente a este exceso, sin embargo, existe una fuente alterna: la emisión natural debido a la actividad biogénica en la superficie del océano.

Datos para SO_2 en sitios marinos remotos indican una relativamente constante concentración de fondo de SO_2 (30-100 pptv) (Dak y Ko, 1980). Por otro lado, numerosas investigaciones en áreas oceánicas remotas (Granat *et al*, 1978; Panther y Penzhorn, 1980) reportan una buena correlación entre los niveles de SO_2 y el exceso de sulfato en el aerosol marino y en el agua de lluvia; y concluyen que ambas especies pueden tener un origen marino. Se ha demostrado también, que los niveles de SO_2 en la atmósfera marina se incrementan con la producción primaria de las aguas superficiales, lo cual implica que los procesos biológicos pueden ser importantes para explicar el origen del exceso de sulfato; sin embargo, aún no se ha llegado a una conclusión definitiva sobre el origen del sulfato biogénico.

Andreae y Raemdonck (1983) reportan una correlación entre la productividad primaria (estimada a partir de la biomasa del fitoplancton), el dimetilsulfuro (DMS) y el exceso de sulfato en agua de lluvia. Sin embargo, a pesar de que varias investigaciones (Andreae *et al* (1983); Cline y Bates (1983)) aportan suficiente evidencia para afirmar que el DMS es la principal fuente de exceso de sulfato en sitios marinos remotos; la transformación de DMS a aerosol sulfato, incluyendo las vías de oxidación y los factores que controlan los productos de oxidación; aún no han sido entendidos completamente (Fitzgerald, 1991).

Hitchcock y Black (1984) proponen que el azufre biogénico en la atmósfera se deriva del DMS a partir de la descomposición bacteriana del azufre orgánico presente en plantas y animales tanto en condiciones óxicas como anóxicas, produciendo además H_2S , CS_2 , COS y una gran variedad de mercaptanos. Sin embargo, Andreae (1980) ha demostrado que existe una fuente biogénica marina no bacteriana de DMS en las excreciones orgánicas del fitoplancton. Por otro lado, Watts (2000) reporta que cierto tipo de algas marinas, para proteger sus células contra la deshidratación producen propionato de dimetil sulfonio (DMSP) que a su vez es convertido a DMS mediante un proceso bioquímico aún incierto. El DMS es muy insoluble en el agua de mar y por lo tanto, es rápidamente incorporado a la atmósfera mediante procesos de desgasificación donde es foto-oxidado.

Fitzgerald (1991) afirma que el principal sumidero del DMS es la oxidación con el radical OH durante el día (95-90%). La foto-oxidación (radical OH) procede por dos vías paralelas que compiten: la adición de OH al átomo de azufre que resulta en la formación de un complejo DMS-OH; o la substracción de un átomo de hidrógeno del grupo metilo. Ambas vías conducen a la formación de SO_2 , ácido metilsulfónico, ácido sulfúrico y otros compuestos. El SO_2 y el ácido metilsulfónico han sido identificados como los principales productos finales de la foto-oxidación del DMS, sin embargo, la producción de cada uno de estos compuestos depende de la importancia relativa de los mecanismos de adición o abstracción que tienen lugar durante la foto-oxidación.

2.6. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA COMPOSICION QUIMICA DEL AGUA DE LLUVIA

❖ Acidez de aerosoles.

Generalmente, las fracciones ácidas son más altas en agua de lluvia que en aerosoles, de modo que, si una partícula de aerosol se activa para formar una gota de nube y el agua condensa en ella, las concentraciones de la solución diluida cambiarán (Figura 2.2). La incorporación de moléculas de agua adicionales en gotas de nubes no puede incrementar la fracción ácida a causa de que el balance iónico no puede ser alterado debido al proceso de condensación. Por lo tanto, la acidez adicional en gotas de lluvia sólo puede explicarse en términos de las reacciones en fase líquida dentro de la gota.

Se ha observado también que las fracciones ácidas en niebla son más altas que las de los aerosoles, pero más bajas que las de precipitación, es decir, los componentes traza varían de modo inverso al contenido de agua líquida, y este incremento de la acidez relativo al contenido de agua líquida puede atribuirse a la oxidación en fase acuosa.

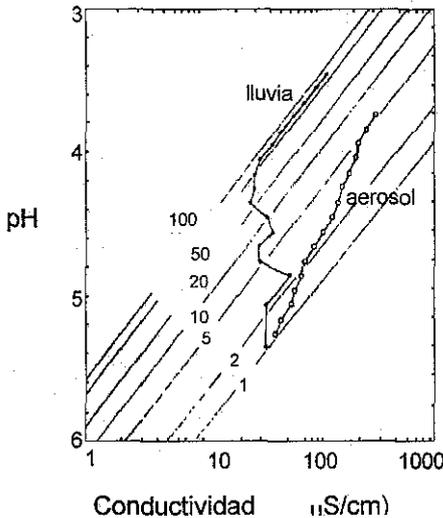


Figura 2.2. Variación de la fracción ácida en agua de lluvia y en aerosoles (Tomada de Winkler, 1986).

❖ Acidez del agua de lluvia.

La acidez en la precipitación está determinada dinámicamente por la neutralización de compuestos ácidos (CO_2 , SO_2 , H_2SO_4 , HNO_3 , y HCOOH) con componentes básicos (NH_3 , CaCO_3 , etc). Sin embargo, no sólo se debe examinar la variación espacial y estacional del pH en la precipitación, sino también se debe determinar el parámetro químico que constituye el principal indicador de los cambios relativos a los efectos ecológicos potenciales causados por la deposición ácida. Este indicador debe ser un parámetro conservativo, es decir, no debe ser afectado por procesos ajenos al fenómeno de acidificación y, además, debe tener significancia ecológica.

No resulta conveniente utilizar H^+ a causa de que, en áreas remotas, se tiene una mezcla muy diferente de ácidos y bases en comparación con sitios que tienen influencia antropogénica; por lo tanto, el ión H^+ no es un trazador conservativo. Por otro lado, el NO_3^- , debido a su rápida incorporación a la biota de los ecosistemas terrestres y acuáticos, no promueve una acidificación a largo plazo en comparación con el SO_4^{2-} . El ión sulfato es conservativo y no varía de un modo significativo entre sitios remotos, por lo tanto, constituye el mejor indicador del cambio en la composición de la precipitación tanto en áreas remotas como en sitios contaminados.

Es posible determinar la contribución de SO_4^{2-} y NO_3^- a la acidez libre, utilizando las razones equivalentes $\text{SO}_4^{2-} / \text{H}^+$ y $\text{NO}_3^- / \text{H}^+$ (Galloway *et al* , 1982). Si esta razón es mucho menor a 1, significa que no existe una fuerte contribución de ácidos fuertes a la acidez libre; por otro lado, si la razón es mayor o igual a la unidad, quiere decir que los ácidos fuertes son una fuente importante que contribuye a la acidez.

Se ha encontrado que el SO_4^{2-} contribuye en mayor proporción a la acidez en comparación con NO_3^- y NO_2^- , lo cual está de acuerdo con los patrones regionales de formación de H_2SO_4 y HNO_3 , con las velocidades relativas de su oxidación en la atmósfera a productos secundarios, y con las eficiencias de remoción atmosférica de compuestos de nitrógeno y azufre por la precipitación.

❖ Interacciones ácido-base.

Para determinar la relación entre iones específicos se deben calcular los coeficientes de correlación para todos los posibles pares de iones (Matriz de correlación de Pearson). Adicionalmente, para identificar cuáles son los iones que contribuyen a la acidez se realiza un análisis de regresión múltiple, utilizando la concentración de H^+ como variable dependiente y la concentración de los diferentes aniones como variable independiente (Saylor *et al* , 1992).

Hales y Dana (1979) encontraron una correlación positiva entre NH_4^+ y (SO_4^{2-} y NO_3^-), lo cual es de esperarse debido a la relación ácido-base existente entre estas especies. Del mismo modo, para el caso de sitios con influencia antropogénica, encontraron una fuerte correlación entre SO_4^{2-} y NO_3^- , sugiriendo que ambas especies son removidas por mecanismos similares o que tienen su origen en fuentes comunes. La correlación entre Ca^{2+} y (SO_4^{2-} y NO_3^-) resulta de la neutralización de estos ácidos con compuestos alcalinos que contienen calcio. Por otro lado, las sustancias alcalinas como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ y NH_4^+ presentan una correlación negativa con H^+ ; indicando que estas sustancias actúan neutralizando la acidez.

❖ Influencia de las condiciones meteorológicas .

Varios autores (Singh *et al* , 1987; Raynor y Hayes, 1982; y Savoie *et al* , 1987) han relacionado la acidez del agua de lluvia con las condiciones meteorológicas, y se ha evaluado la influencia que factores ambientales tales como intensidad de precipitación, velocidad y dirección del viento, ejercen sobre la composición química de la precipitación. Por lo tanto, es necesario explicar la variabilidad de la concentración de los componentes iónicos del agua de lluvia en un sitio específico con la ayuda de datos meteorológicos (Asman y Stanina, 1981). A continuación, se describen algunos parámetros meteorológicos que influyen en la composición del agua de lluvia.

▪ Estación del año.

La concentración de las principales especies iónicas en el agua de lluvia presenta patrones estacionales asociados a las condiciones meteorológicas prevalecientes. De este modo, la deposición de Cl^- y Na^+ es más alta durante el invierno y presenta sus niveles más bajos en los meses de verano; mientras que la concentración de H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ presenta un patrón estacional opuesto, con niveles más altos en el verano y concentraciones más bajas durante los meses de invierno (Savoie *et al*, 1987).

Por otro lado, durante los meses secos, la concentración de Ca^{2+} , Mg^{2+} , y K^+ se incrementa de un modo significativo; mientras que el NH_4^+ también presenta un patrón estacional, teniendo su máximo durante la primavera, posiblemente debido al incremento en el uso de fertilizantes en esa temporada del año (Saylor *et al*, 1992).

Se ha encontrado también que durante el verano (niveles altos de radiación solar, temperatura, compuestos orgánicos volátiles y vapor de agua en el aire), se favorece la formación de H_2O_2 , lo cual conduce a altas concentraciones de este oxidante en agua de nubes y de lluvia (Deng y Zuo, 1999).

Por otro lado, existe una variación estacional pronunciada del pH, presentando sus niveles más bajos en verano y sus niveles más altos durante los meses de invierno; sin embargo, se ha comprobado que durante eventos extraordinarios como los huracanes, el pH presenta valores extremadamente altos.

Desafortunadamente, para poder evaluar la influencia de la estacionalidad sobre la composición química del agua de lluvia, se requiere realizar muestreos continuos a lo largo del año, durante un periodo mínimo de 3 o 4 años. En el caso de la presente investigación, a causa de que las campañas de muestreo únicamente se realizaron durante el segundo máximo de la estación lluviosa del año, no fue posible evaluar la influencia estacional sobre la composición química del agua de lluvia.

▪ Intensidad de precipitación.

La intensidad de precipitación constituye un factor que implica una variación en la composición química de las muestras de agua de lluvia. Ahmed *et al* (1990) y Hales y Dana (1979) estudiaron la composición química del agua de lluvia y encontraron que, con excepción de H^+ , todos los iones disueltos mostraron una relación inversa con la intensidad de lluvia. De este modo, las lluvias más ligeras contienen las concentraciones iónicas más altas, mientras que las lluvias intensas están asociadas con bajas concentraciones; es decir, se tiene un evidente efecto de dilución.

Adicionalmente, se ha reportado que grandes cantidades de lluvia resultan en concentraciones más bajas de algunos oxidantes como H_2O_2 (Deng y Zuo, 1999; Willey et al, 1996).

▪ **Ubicación geográfica.**

La cercanía de fuentes específicas, tanto locales como regionales, controla de modo importante la composición del agua de lluvia en un sitio determinado. Se ha observado que los niveles de Cl^- en la precipitación de regiones costeras tienden a disminuir rápidamente con la distancia a la costa, lo cual sugiere que la influencia del mar es muy limitada; como consecuencia, la precipitación en sitios más continentales (tierra adentro) es influida por otras fuentes, incluyendo las actividades humanas.

También se ha observado que las concentraciones de H_2O_2 en lluvias continentales son más bajas que las observadas en lluvias marinas (Zika et al, 1982), lo cual indica que los contaminantes presentes en el aire agotan significativamente la concentración de H_2O_2 en el aire, nubes y agua de lluvia (Deng y Zuo, 1999). El aire marino contiene menos NO y SO_2 , y es relativamente más limpio que el aire continental, por lo tanto, se esperan concentraciones más altas de peróxido de hidrógeno en lluvias de origen marino, a causa de que menos radicales HO_2 y H_2O_2 son agotados por NO y SO_2 .

▪ **Dirección y Velocidad del viento.**

La dirección y velocidad del viento constituyen factores importantes que permiten evaluar la influencia que fuentes locales y regionales continentales (naturales, geoquímicas, antropogénicas, etc) y/o fuentes marítimas (sal de mar) ejercen sobre la composición química de la precipitación. En el caso de componentes que provienen de fuentes continentales, la concentración se incrementa conforme la velocidad del viento disminuye; mientras que para componentes de origen marítimo se tiene el patrón opuesto, su concentración se incrementa con la velocidad del viento, probablemente debido a que existe una mayor producción de aerosol marino bajo estas condiciones.

Asman y Slanina (1981) basándose en el origen de las masas de aire encontraron que componentes tales como H^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , y Ca^{2+} , son emitidos por fuentes continentales, mientras que el Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} y Br^- , provienen del aerosol marino. Por otro lado, a partir de los factores de enriquecimiento, la fracción de sal de mar, y el exceso de cada constituyente iónico presente en la precipitación, Ahmed et al (1990) concluyen que el Na^+ y Cl^- son los principales componentes de origen marino, y que el exceso de Ca^{2+} se debe principalmente a sedimentos carbónicos de la corteza.

Sin embargo, en algunas ocasiones el escenario meteorológico puede tornarse muy complejo, en el sentido de que el aire en la tropósfera baja puede ser de origen continental, mientras que en niveles más altos puede ser de origen marítimo.

Desafortunadamente, la meteorología de superficie en la mayoría de los casos no es suficiente para explicar el origen de los contaminantes, en este caso, se requiere de datos de altura (radiosondeos) para poder realizar una evaluación completa de las fuentes, sin embargo, resulta muy difícil contar con este tipo de información. Una alternativa muy útil consiste en obtener las trayectorias de las masas de aire (de varios días atrás) utilizando datos de reanálisis, a diferentes niveles de altitud en un sitio dado.

▪ ***Hora del día.***

En agua de lluvia, un incremento en la concentración de oxidantes como el H_2O_2 , constituye un indicador de la actividad fotoquímica. Así mismo, la radiación solar, la temperatura y el vapor de agua presente en la atmósfera, influyen de modo significativo en los niveles de peróxido de hidrógeno en agua de lluvia. De este modo, las concentraciones más altas se presentan en eventos que tienen lugar durante la tarde y noche; mientras que las concentraciones más bajas tienen lugar en la madrugada y son atribuidas a la actividad eléctrica de tormentas (Yuan y Shiller, 2000; Ayers *et al*, 1996; Jacob y Klockow, 1992; Martin *et al*, 1997; Claiborn y Aneja, 1991; Sakugawa *et al*, 1993; y Cooper *et al*, 1987).

CAPITULO 3: METODOLOGIA

3.1. TECNICAS DE MUESTREO

En la presente investigación, las campañas de muestreo fueron realizadas en sitios con influencia antropogénica mínima, por lo tanto, es posible anticipar que los niveles de exceso de sulfato en la precipitación deben ser bajos y comparables a los niveles de fondo reportados por varios autores para sitios remotos. Por lo tanto, a pesar de que existen varias alternativas para determinar la fracción biogénica de sulfato en el agua de lluvia de sitios costeros y marinos (mediciones isotópicas de azufre, y correlación de los niveles de DMS en la superficie del mar con los niveles de sulfato en agua de lluvia); debido a que no se dispone de la infraestructura necesaria para llevar a cabo los análisis, estos métodos no fueron considerados dentro de los alcances de este trabajo. En el este estudio únicamente se colectó agua de lluvia y no se considera la influencia de la deposición seca sobre la composición química de la lluvia, ya que además de incrementar la complejidad de la investigación, no se dispone de la infraestructura de muestreo necesaria.

❖ *Selección del sitio.*

La ubicación del colector constituye el problema fundamental en cualquier estudio de la química de la precipitación. A pesar de la dificultad que representa la obtención de muestras representativas de la precipitación que cae en una zona determinada, se han unificado ciertos criterios para seleccionar un sitio que garantice la representatividad y disminuya la probabilidad de contaminación de las muestras de agua de lluvia. A continuación se mencionan algunos criterios recomendados por Galloway y Likens (1978) y que fueron aplicados en las campañas de muestreo del presente estudio.

- En primer lugar, deben seleccionarse sitios de muestreo en regiones costeras libres de la influencia de fuentes potenciales locales y de contaminación antropogénica. En el caso de la identificación de una fuente local, es necesario que el sitio seleccionado se encuentre viento arriba de la fuente, o en su defecto, se debe verificar la dirección del viento durante los eventos de precipitación. Los sitios con actividad volcánica, en terrenos elevados o con desarrollo de actividades agrícolas, no deben ser considerados.
- Se debe seleccionar una ubicación específica en un espacio abierto con terreno plano cubierto de pasto y protegido de corrientes.

❖ Sistema de colección.

La naturaleza intermitente de los eventos de precipitación, necesita de un colector práctico y funcional cuya operación no tenga que ser supervisada frecuentemente por personal en el campo. A continuación se presentan algunas de las especificaciones recomendadas por Galloway y Likens (1978) con las que cumple el sistema de colección utilizado en las campañas de muestreo del presente estudio.

- El sistema de colección debe ser simple, barato y de fácil operación y mantenimiento.
- En la determinación de componentes inorgánicos, todo el material que tenga contacto directo con la muestra (no sólo el utilizado en el sistema de colección sino también las botellas de almacenamiento) debe ser de polietileno; el vidrio no se recomienda, ya que favorece el intercambio de iones y puede alterar la composición de la muestra.
- Por otro lado, en la determinación de peróxido de hidrógeno, se recomienda que la muestra sea colectada en un vaso de precipitado de vidrio de 2 litros, y se requiere además, que las botellas de almacenamiento también sean de vidrio y de color ámbar para prevenir su descomposición foto-química.
- El dispositivo de muestreo utilizado fue un colector de precipitación que consiste en un embudo de polietileno de 27 cm de diámetro, cuyo contenido se colecta en botellas de polietileno HDPE de 2 litros (Figura 3.1). Tanto el embudo como la botella de colección están sujetos por medio de anillos metálicos a un soporte universal. A continuación, se muestra un diagrama del sistema de muestreo.

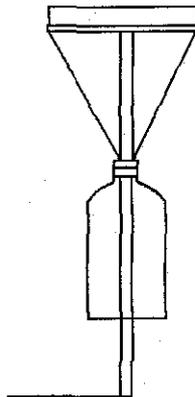


Figura 3.1. Diagrama del colector de precipitación.

- El sistema de muestreo debe localizarse a una altura mínima de 1 m del suelo para prevenir la contaminación del sistema por salpicaduras.
- En el presente estudio, el colector opera de modo manual, por lo tanto, para recoger la muestra se quita la botella de colección, y se transvasa su contenido a una botella de almacenamiento.
- Entre eventos de precipitación, el colector debe permanecer cubierto para prevenir la contaminación del sistema por deposición seca y otros materiales.
- Antes de cada evento, es necesario remover la cubierta del colector, y enjuagar el sistema con agua desionizada (botella de colección y embudo).

❖ **Características de las muestras.**

En lo que se refiere a las características que deben reunir las muestras, el estudio se basó en los siguientes criterios:

- Las muestras compuestas incrementan la probabilidad de contaminación, evaporación, y cambios químicos o biológicos; por lo tanto, deben colectarse muestras simples.
- El volumen mínimo de muestra para la determinación de componentes inorgánicos y pH, es de 250 ml , ya que este volumen permite determinar todos los parámetros considerados en la presente investigación.
- Por otro lado, el volumen mínimo de muestra para la determinación de peróxido de hidrógeno es de 1.8 ml (Kelly *et al*, 1985; Sakugawa y Kaplan, 1987).
- En caso de que alguna muestra presente una contaminación visible, ésta debe desecharse.

❖ **Preservación de las muestras para la determinación de pH, cationes y aniones.**

- En lo que se refiere a la preservación de las muestras, un método estándar consiste en añadir biocida a las botellas de almacenamiento, sin embargo, este método tiene algunas desventajas a causa de que el biocida puede alterar la composición de la muestra, o puede causar interferencias con algunas técnicas analíticas.
- Existen algunas técnicas alternativas para la preservación de las muestras y que no incluyen la adición de reactivos, como puede ser el almacenamiento de la muestra en refrigeración y en la oscuridad.

- Este método permite obtener muestras estables por un periodo no mayor a seis meses (Peden y Skowron, 1978). En las campañas de muestreo del presente estudio, se utilizó este método de preservación.
- La mayoría de los biocidas tienen un efecto negativo sobre la composición de la muestra; sin embargo, el cloroformo no ejerce efectos adversos sobre las muestras, y presenta la ventaja de que las muestras se pueden almacenar a la temperatura ambiente (hasta por siete meses), ya sea en la luz o en la obscuridad. En las campañas de muestreo del presente estudio, se utilizó este método de preservación.
- En todos los casos, las muestras fueron analizadas al final del periodo de muestreo en el Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

❖ **Preservación de las muestras para la determinación de peróxido de hidrógeno.**

Debido a que los peróxidos naturales colectados en agua de lluvia se descomponen fácilmente durante el periodo de tiempo comprendido entre la colección de las muestras y su análisis, resulta difícil estimar sus concentraciones en tiempo real. Ortiz *et al* (2000) reportan un rápido decaimiento al inicio, seguido por una descomposición más lenta hasta alcanzar un valor constante.

Por esta razón, en la mayoría de los métodos propuestos para el análisis de H_2O_2 , las muestras deben analizarse inmediatamente después de su colección, sin embargo, algunos autores afirman que utilizando la detección fluorescente, las muestras estabilizadas con el ácido para-hidroxifenilacético pueden conservarse durante varios días; desafortunadamente aún no ha sido posible uniformizar las condiciones y el tiempo de preservación (Keuken *et al*, 1988; Olszyna *et al*, 1988; Kelly *et al*, 1985; Lazrus *et al*, 1985; Lazrus *et al*, 1986; Kok *et al*, 1986).

De este modo, la detección fluorescente, además de permitir el análisis de H_2O_2 tanto en fase gas como en agua de lluvia, tiene la ventaja, de poder utilizarse potencialmente para muestreos en sitios remotos. Sin embargo, a pesar de que existe una gran variedad de métodos de preservación de peróxido de hidrógeno reportados en la literatura, ninguno de ellos garantiza la mínima descomposición de los peróxidos presentes en muestras de agua de lluvia.

A causa de que todos los sitios de muestreo en este estudio son considerados como remotos (en función de la distancia al laboratorio donde son procesadas y analizadas las muestras).

Como una contribución adicional a la presente investigación, fue necesario realizar pruebas bajo diferentes condiciones que permitieran establecer un protocolo de preservación y un tiempo límite entre la colección y el análisis que garantizara la mínima descomposición del peróxido de hidrógeno colectado en agua de lluvia.

Se realizó un estudio del decaimiento de los niveles de H_2O_2 en estándares y en muestras después de varios días de su preparación o colección, usando diferentes métodos de preservación: Formación del dímero fluorescente inmediatamente después de colectada la muestra y su almacenamiento en refrigeración o congelación; adición de estanato de sodio; almacenamiento de la muestra en refrigeración; congelamiento, filtración o acidificación de las muestras.

La descomposición fue en todos los casos, más lenta en estándares que en muestras. (Para consultar detalles y resultados específicos, ver Anexo 1). Los resultados muestran que de todos los métodos evaluados, la formación del dímero fluorescente inmediatamente después de colectada la muestra, su almacenamiento en refrigeración y en la obscuridad, proporcionan un margen de 5 a 6 días para realizar el análisis, garantizando la mínima descomposición del H_2O_2 presente en la muestra (aproximadamente de 2 a 10%) y permitiendo realizar muestreos en sitios remotos. Este mismo porcentaje de descomposición fue observado por Kok *et al* (1986) en muestras analizadas siete días después de su colección. El resto de los métodos evaluados no ejerce ningún efecto de preservación de peróxido de hidrógeno en la muestra.

En todos los casos, las muestras fueron analizadas al final del periodo de muestreo en el Laboratorio de Química Atmosférica del Centro de Ciencias de la Atmósfera de la UNAM.

❖ **Periodo de muestreo.**

En lo que se refiere al periodo de muestreo, se consideraron los siguientes criterios:

- Existen varios factores que determinan la duración del periodo de muestreo, sin embargo, la estabilidad de la muestra es el más importante. En el caso de la presente investigación, se van a determinar parámetros reactivos en la precipitación, por lo tanto, se requiere que el muestreo sea por evento. (Asman y Slanina, 1981).
- Se debe realizar un muestreo por evento, ya que si el periodo de muestreo es mayor a una semana, la contaminación o la alteración potencial de la muestra, se incrementa de un modo significativo.

- Para la determinación de componentes inorgánicos y de pH, donde sea posible, se debe realizar un muestreo secuencial que permita obtener muestras simples de fracciones (con un volumen mínimo de 250 ml, o bien cada 4 mm de lluvia) durante un evento (esto está en función de la duración e intensidad del evento). Este tipo de muestreo permite evaluar cual es el comportamiento de cada uno de los componentes durante el transcurso de un evento de precipitación, y a partir de esto, es posible inferir de un modo cualitativo los procesos *rain-out* y *wash-out* involucrados en la remoción de gases y aerosoles (Báez *et al*, 1993).
- En la determinación de peróxido de hidrógeno, una contribución adicional al presente estudio, consistió en determinar el tiempo mínimo de colección entre fracciones de un mismo evento, y asegurar la mínima degradación posible de los niveles de H₂O₂ presentes en el agua de lluvia.

Se realizó una prueba adicional a partir de una misma muestra, formando el dímero fluorescente a diferentes tiempos después de su colección. Los resultados muestran una variación de 11, 19.8 y 46.37% si los dímeros son formados 0.5, 1 y 4 horas después de colectada la muestra. Por lo tanto, para asegurar una variación menor al 10% durante el muestreo, se deben tomar fracciones de lluvia cada 15 minutos, formando inmediatamente el dímero fluorescente y almacenándolo en refrigeración y en la obscuridad. (Para consultar detalles y resultados específicos, ver Anexo 1).

❖ **Información meteorológica.**

Se debe contar con información sobre la meteorología regional prevaleciente en el momento del muestreo. A causa de que las campañas de muestreo se realizaron en el verano, durante el segundo máximo de la estación lluviosa, no pudieron ser evaluados los patrones estacionales para cada componente iónico de la precipitación.

La dirección y velocidad del viento constituyen factores importantes que determinan la composición química del agua de lluvia, de este modo, dependiendo de la dirección del viento, se tiene la influencia de fuentes continentales locales y regionales ubicadas viento arriba o la influencia de fuentes marítimas. A excepción de la campaña 1 en Cancún y Tapachula, en el resto de los sitios de muestreo, fue posible tener acceso a un pluviómetro para determinar la cantidad de lluvia (mm), así como la intensidad de precipitación (mm/min) de las muestras de lluvia colectadas, tanto por evento como por fracciones. Desafortunadamente, no en todos los sitios se tuvo la oportunidad de tener una estación meteorológica cercana para obtener datos meteorológicos de superficie, y en ninguno de los casos se tuvo acceso a datos de altura (radiosondeos).

Por lo tanto, para poder determinar el origen del viento durante el periodo de muestreo, se calcularon las trayectorias de las masas de aire (de 72 horas antes) para cada uno de los sitios de muestreo, a diferentes altitudes (tanto a nivel superficial como a 1000 y 2000 m).

El software utilizado fue el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) versión 4.0 (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>). Los mapas de trayectoria del modelo HYSPLIT muestran una vista aérea de la ruta que toma una parcela de aire, así como también, una vista vertical de su movimiento a diferentes altitudes. El modelo HYSPLIT dispone de un archivo de datos de re-análisis (de los años 1948 a 2002) en formato ARL a través del programa READY (Real-time Environment Applications and Display sYstem)

En el caso de las campañas de muestreo C2 y C5 de los años 2000 y 2001 realizadas en Puerto Morelos, Quintana Roo; los datos meteorológicos de superficie fueron obtenidos de la estación meteorológica que opera en la Unidad Académica Puerto Morelos del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM. De este modo, los datos de vientos superficiales fueron analizados para eventos individuales de lluvia con el fin de identificar las posibles fuentes de contaminación.

3.2. TECNICAS DE ANALISIS

❖ *Determinación de aniones.*

El método utilizado para la determinación de aniones ya había sido implantado con anterioridad al presente estudio. Para la determinación de SO_4^{2-} , Cl^- , y NO_3^- se utilizó una columna Hamilton PRP-X100, un cromatógrafo de iones equipado con una bomba isocrática PERKIN ELMER modelo 250, un conductímetro LDC Analytical y una interfase PE NELSON 900. Se emplearon dos métodos de análisis, uno con una solución de Ac.P-hidroxibenzoico en agua y metanol, y otro con una solución de Ac.Ftálico en agua y acetona como eluyentes. El volumen de inyección fue de 100 μl de muestra. Los límites de detección en mg/l de este método para SO_4^{2-} , Cl^- , y NO_3^- son de 0.22, 0.04 y 0.17 respectivamente. Los detalles de este método son reportados por Hamilton (1997) y Báez *et al* (1997).

La cromatografía de iones proporciona una técnica instrumental de gran utilidad debido a que requiere un volumen mínimo de muestra para analizar varios iones por cada inyección y elimina el uso de reactivos peligrosos.

Principio de Operación: Se inyecta una muestra de agua a una corriente de eluyente y posteriormente pasa a una serie de intercambiadores de iones. Los aniones de interés se separan en base a sus afinidades relativas, son medidos por conductividad, y son identificados en base al tiempo de retención.

La concentración de los aniones se calcula a partir de estándares externos midiendo el área o la altura de los picos del cromatograma (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

❖ **Determinación de cationes.**

El método utilizado para la determinación de cationes ya había sido implantado con anterioridad al presente estudio. Para la determinación de metales alcalino térreos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) se utilizó un espectrómetro de absorción atómica marca GBC-932-AA. Los límites de detección en mg/l de este método para Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} son 0.002, 0.006, 0.01 y 0.002 respectivamente. La espectrometría de absorción atómica involucra el uso de solventes orgánicos acoplados con flama oxiacetileno o de óxido nitroso-acetileno, y permite determinar metales que forman óxidos refractarios.

Principio de Operación: La muestra es aspirada y atomizada dentro de una flama. Se dirige un haz de luz a través de la flama dentro de un monocromador, y un detector mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado en la flama. Esta cantidad de energía en la longitud de onda característica que se absorbe en la flama, es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

Un espectrómetro de absorción atómica consiste de una fuente de luz (lámpara) que emite la línea de espectro de un elemento, de un aparato para vaporizar la muestra (usualmente una flama), de un medio para aislar una línea de absorción (filtro o monocromador) y de un detector fotoeléctrico. Cuenta con un mecanismo digital para desplegar la lectura (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

❖ **Determinación de Nitrógeno Amoniacal (N-NH_3).**

El método utilizado para la determinación de N-NH_3 ya había sido implantado con anterioridad al presente estudio. Para determinar N-NH_3 , en el caso de muestras con pequeño volumen, se utilizó una columna Hamilton PRP-X200 y el mismo equipo utilizado para los aniones, incluyendo un módulo de supresión Alltech 335SPCS. Se empleó una solución de ácido nítrico en agua y metanol como eluyente, y el volumen de inyección fue de 50 μl de muestra. El límite de detección en mg/l de este método es de 0.042. Los detalles de operación del método se encuentran reportados en el manual de operación de la columna (Hamilton, 1997). El principio de operación de este método es el mismo que para el caso de aniones.

Para determinar N-NH_3 , en el caso de muestras con suficiente volumen, se prefiere el método del fenato (colorimetría), mediante un espectrofotómetro UV-VISIBLE marca PERKIN ELMER Lambda Bio20.

Principio de Operación: Fenol alcalino e hipoclorito reaccionan con NH_3 para formar indofenol azul, cuya intensidad de color es proporcional a la concentración de NH_3 , que se determina por colorimetría a una longitud de onda de 630 nm. Con este método se puede determinar N- NH_3 en agua en el intervalo de concentraciones de 0.02 a 0.5 mg/l. Para concentraciones más elevadas, se recomienda utilizar otros métodos, o bien, diluir las muestras (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

❖ **Determinación de pH.**

El método utilizado para la determinación de pH ya había sido implantado con anterioridad al presente estudio. Para la determinación del pH se utilizó un potenciómetro marca ORION 960. Para la calibración del equipo se utilizaron soluciones buffer con pH de 4 y 7.

Principio de Operación: La medición del pH es una de las pruebas más importantes y frecuentemente utilizadas en química del agua. El principio básico de la medición electrométrica del pH es la determinación de la actividad de los iones hidrógeno por medición potenciométrica, utilizando un electrodo estándar y otro de referencia.

El electrodo estándar consiste de un electrodo de platino a través del cual gas hidrógeno se burbujea a una presión de 101 kPa. Sin embargo, a causa del difícil uso y manejo del electrodo de hidrógeno, se usa comúnmente el electrodo de vidrio. La fuerza electromotriz producida en el sistema del electrodo de vidrio varía linealmente con el pH. Esta relación lineal se describe mediante una gráfica de la fuerza electromotriz medida vs el pH de diferentes buffers. El pH de la muestra se determina por extrapolación (APHA-AWWA-WPCF, 1989).

❖ **Determinación de peróxido de hidrógeno.**

El método utilizado para la determinación de peróxido de hidrógeno no había sido implantado con anterioridad al presente estudio; por lo tanto, la implantación de este método, incluyendo las pruebas de preservación de las muestras, constituye una aportación adicional de la presente investigación. (Para consultar detalles y resultados específicos, ver Anexo 1).

Se ha desarrollado una técnica para el análisis de compuestos acuosos de peróxidos que ha sido utilizada por varios autores (Keuken *et al*, 1988; Sakugawa y Kaplan, 1987; Olszyna *et al*, 1988; Kelly *et al*, 1985; Zika *et al*, 1982; Lazrus *et al*, 1985; Lazrus *et al*, 1986), y que combina la sensibilidad de la fluorimetría con la especificidad de las reacciones enzimáticas.

Este método proporciona la detección sensible de peróxido de hidrógeno y peróxidos orgánicos en fase acuosa, mediante la formación catalizada enzimáticamente de especies fluorescentes y la especiación de peróxido de hidrógeno y peróxidos orgánicos por una descomposición selectiva de H_2O_2 catalizada también enzimáticamente.

Se utilizó un detector fluorescente Spectra-System FL3000 (Thermoseparation products), acoplado a una bomba Spectra-System P2000 (Thermoseparation products) y a una interfase Spectra-System SN4000. Se trabajó a un flujo de 0.1 ml/min.

Principio de operación: La muestra es irradiada con un haz de luz de una lámpara que emite el espectro del elemento a ser determinado. Parte de esta radiación es absorbida por los átomos del determinando, y una fracción de la energía absorbida es re-emitida como radiación fluorescente a una longitud de onda característica del determinando. La intensidad de esta radiación fluorescente es medida en un fotomultiplicador, y es directamente proporcional a la concentración del determinando en la muestra.

Descripción del método.

El análisis se realiza mediante la detección fluorescente del dímero del ácido p-hidroxifenilacético, formado a partir de la reacción del ácido p-hidroxifenilacético con H_2O_2 , a un pH de 8.5 en presencia de peroxidasa "horseradish" (Guilbault *et al*, 1968).

El producto fluoresce con una longitud de onda de excitación de 320 nm y una longitud de onda de emisión de 410 nm. La fluorescencia de este dímero es por lo tanto, directamente proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno. La detección específica de H_2O_2 se lleva a cabo mediante la destrucción de H_2O_2 por la enzima catalasa:



El H_2O_2 es destruido más rápidamente por la catalasa que los peróxidos orgánicos, de modo que los niveles de peróxido de hidrógeno presentes en la muestra se determinan a partir de la diferencia en las señales de fluorescencia obtenidas antes (peróxidos totales) y después de añadir la catalasa (peróxidos orgánicos).

Es posible emplear un detector fluorescente de un solo canal (Kelly *et al*, 1985; Sakugawa y Kaplan, 1987), basándose en esta misma técnica de análisis; en la presente investigación, además de utilizar un detector de un solo canal, debido a que el detector de fluorescencia utilizado se encuentra acoplado a un sistema HPLC, se realizaron algunas modificaciones en el sistema de inyección del cromatógrafo, que permitieran obtener una respuesta directa en el detector.

Se prepararon los siguientes reactivos: Acondicionador (Ftáto ácido de potasio 0.1M ajustado a un pH de 5.5 con NaOH 10N + EDTA 0.001M), Fluorescente (Acido para-hidroxifenil-acético 0.01M + Peroxidasa 0.0000036 M), Estabilizador (NaOH 0.2 M) y Catalasa (0.0037 mg por cada aliqota).

Implementación del método.

Las pruebas con estándares y muestras indican que los peróxidos totales están constituidos en su mayoría por peróxido de hidrógeno, y que la fracción de peróxidos orgánicos en agua de lluvia es insignificante, ya que al agregar catalasa, la concentración obtenida está por debajo del límite de detección. El límite de detección de H_2O_2 en este método fue de $0.5 \mu M$. La curva de calibración fue preparada a partir de diluciones sucesivas de soluciones estándar 100 y 1000 μM de H_2O_2 (Ver detalles en el Anexo 1).

Debido a que el detector utilizado en la presente investigación es extremadamente sensible, a concentraciones mayores a $15 \mu M$, el tubo fotomultiplicador se satura y no es posible realizar la detección directa, por lo tanto, para ampliar el rango de concentraciones medibles por el detector, fue necesario realizar diluciones. La efectividad de este procedimiento se comprobó realizando diluciones 1:2, 1:5 y 1:10 de estándares y muestras.

Los resultados muestran que con la dilución 1:10 del dímero fluorescente, se obtienen los mejores resultados, ahorrando reactivo, y ampliando nuestra curva de calibración, permitiendo detectar de 0.5 a 100 μM de H_2O_2 . (Para consultar detalles y resultados específicos, ver Anexo 1).

Lazrus *et al* (1986) recomiendan que todas las soluciones utilizadas en la detección fluorescente de peróxido de hidrógeno sean preparadas con agua libre de bacterias y de impurezas iónicas. A pesar de cumplir con tales recomendaciones, durante la elaboración de las curvas de calibración se obtuvo una gran variabilidad en los blancos (0.35 a $7.3 \mu M$) y consecuentemente en el límite de detección del método. Este mismo problema también fue observado por Kok *et al* (1986), quienes recomiendan la adición de catalasa para corregir el valor del blanco. Sin embargo, en este caso, el disponer de cantidades limitadas de reactivo catalasa, obligó a realizar un análisis de otras posibles alternativas para mejorar los blancos; entre ellos, el uso de agua destilada hervida, agua recién desionizada, agua desionizada almacenada en la oscuridad y agua desionizada almacenada en refrigeración y en la oscuridad; siendo estas dos últimas alternativas con las que se obtuvieron blancos más bajos y las mejores curvas de calibración.

❖ **Calidad de los resultados.**

El balance iónico y las diferencias en la conductividad de los datos fueron usados para asegurar la calidad de los resultados, de acuerdo a los criterios establecidos por Peden *et al* (1986).

La conductividad fue determinada con un conductímetro YSI 3200. Este método consiste en multiplicar la conductividad específica de cada ión por su concentración, los productos se suman para obtener la conductividad predictiva, y ésta se compara con la conductividad medida; si la desviación entre ambas es mayor a 10%, los análisis deben ser revisados (Galloway y Likens, 1978). Por otro lado, se analizaron blancos para garantizar la limpieza del material de muestreo.

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. AREA DE ESTUDIO

El presente estudio comprende cinco campañas de muestreo en Acapulco, Gro; Cancún, QRoo; Océano Pacifico; Puerto Morelos, QRoo; y Tapachula, Chis.

Localización.

A continuación se describe la ubicación específica de cada uno de los sitios de muestreo, así como las actividades agrícolas e industriales de mayor importancia que se desarrollan en cada uno de ellos.

- ❖ El municipio de Acapulco se localiza al sur de la capital del estado de Guerrero, a 133 km de la ciudad de Chilpancingo. Se ubica entre los paralelos 16°41' y 17°13' de latitud norte, y los 99°32' y 99°58' de longitud oeste. Se desarrollan actividades agrícolas (tomate, maíz, sandía, frijol, chile verde y melón), y actividades industriales entre las que destacan fábricas de cemento, de aceite, jabón, refresco, hielo, y plantas generadoras de energía eléctrica (Secretaría de Gobernación, 1988 a).
- ❖ Cancún está comprendido dentro del municipio de Benito Juárez que se localiza en el norte del estado de Quintana Roo. Tiene como coordenadas extremas los 21°11' y 20°32' de latitud norte, y los 86°43' y 87°07' de longitud oeste, con una altitud máxima de 10 m sobre el nivel del mar. No se desarrollan actividades agrícolas y entre las actividades industriales destacan la de construcción, así como también la explotación de yacimientos de roca caliza (Secretaría de Gobernación, 1987).
- ❖ La estación de muestreo en el Océano Pacifico Tropical, se encuentra en el área limitada por las coordenadas geográficas 98°-100° de longitud oeste y 12°-14° de latitud norte, y el trayecto entre ésta y Cabo Corrientes (20° de latitud norte y 106° de longitud oeste). Las muestras fueron colectadas a bordo del Buque Oceanográfico (B/O) "PUMA".
- ❖ Puerto Morelos está localizado en la costa noreste de la Península de Yucatán, a 86° 54' de longitud oeste y 20° 50' de latitud norte. A causa de su latitud, se encuentra expuesto a masas de aire marítimo del mar Caribe, la mayor parte del año.

- ❖ El municipio de Tapachula está ubicado en la parte meridional del estado de Chiapas, a $14^{\circ}54'$ de latitud norte y $92^{\circ}16'$ de longitud oeste, a una altitud de 160 m sobre el nivel del mar. Se desarrollan actividades agrícolas (café, soya, maíz, cacao, cacahuete, coco, girasol, plátano, limón, tamarindo, sandía, melón, mango, aguacate, mamey, naranja y algodón); así como también actividades industriales entre las que destacan empacadoras de algodón, beneficios y procesadoras de café y cacao, e industrias procesadoras de productos del mar (Secretaría de Gobernación, 1988 b).

La ubicación específica de los sitios de muestreo se presenta en la Figura 4.1.



Figura 4.1. Mapa de localización de los sitios de muestreo.

4.2. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 4.1 se presentan las fechas de las campañas realizadas en los sitios de muestreo, así como también, el número total de muestras de agua de lluvia obtenidas en cada una.

Tabla 4.1. Campañas de muestreo realizadas en la presente investigación.

Sitio de muestreo	No. de Campaña	Fecha de muestreo	No. Total de muestras de agua de lluvia
Acapulco, Gro	C1	24 al 26 de Agosto de 1999	16
Cancún, QRoo	C1	1 al 2 de Octubre de 1999	10
Tapachula, Chis	C1	25 al 28 de Agosto de 1999; y 24 a 25 de Septiembre de 1999	15
Puerto Morelos, QRoo	C2	27 de Agosto al 27 de Septiembre del 2000	40
Océano Pacifico B/O "PUMA"	C3 y C4	18 al 28 de Mayo del 2001, y del 1 al 6 de Septiembre del 2001	21
Puerto Morelos, QRoo	C5	13 de Septiembre al 4 de Octubre del 2001	43

❖ *Características iónicas.*

Tabla 4.2. Concentraciones promedio ($\mu\text{Eq/l}$) obtenidas en el presente estudio.

Sitio de Muestreo	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	(SO ₄ ²⁻) _{ca}	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	pH
Acapulco C1	26.09	0.92	3.91	6.58	3.0	7.23	3.68	3.2	34.31	5.96
Cancún C1	57.68	2.69	26.8	11.6	3.66	11.78	5.34	1.86	62.31	6.14
Tapachula C1	8.49	1.6	5.0	2.11	14.5	12.90	11.09	6.7	17.46	5.28
Puerto Morelos C2	118.61	3.13	12.89	26.01	6.76	28.14	13.5	67.88	140.91	4.16
Océano Pacifico C3 y C4	102.93	2.7	4.24	24.06	8.53	18.35	2.36	3.98	96.04	5.56
Puerto Morelos C5	116.21	1.51	2.33	25.87	2.52	20.43	2.66	4.24	133.07	5.59

En la Tabla 4.2 se presentan las concentraciones promedio obtenidas ($\mu\text{Eq/l}$) en las campañas realizadas en los diferentes sitios de muestreo. Las concentraciones para las muestras individuales de lluvia en cada sitio específico se presentan en las Tablas A.2.2-A.2.7 del Anexo 2; y la estadística descriptiva para cada sitio se presenta en las Tablas A.2.8-A.2.13 del Anexo 2.

Las concentraciones de los iones de origen netamente marino como Na^+ , Cl^- y Mg^{2+} , están de acuerdo con las reportadas por varios autores para sitios marinos y costeros (Bravo *et al*, 2000; Clark *et al*, 1998; Eklund *et al*, 1997; Galloway *et al*, 1982; Galloway *et al*, 1983; Galloway *et al*, 1989; Hendry *et al*, 1984; McDowell *et al*, 1990). A partir de un análisis no paramétrico de varianza (prueba de Kruskal Wallis) se observó que las concentraciones de Na^+ y Cl^- en Acapulco y Tapachula varían significativamente a las encontradas en Cancún, Puerto Morelos y el Océano Pacífico, probablemente debido a que la contribución del aerosol marino está limitada por la distancia a la costa, la altitud, y la influencia de las condiciones meteorológicas que favorecen la entrada de aire marítimo en cada sitio específico de muestreo. A partir de la Tabla 4.2 se puede observar que la concentración de estos iones es más alta en sitios mayormente expuestos a la entrada de aire marítimo como Cancún, Puerto Morelos y el Océano Pacífico. Por otro lado, en el caso de Acapulco y Tapachula, se puede observar que a pesar de tratarse de sitios costeros, las concentraciones son más bajas, probablemente debido a que la complejidad de su ubicación geográfica limita la influencia del aerosol marino (Ver Tablas A.2.2 y A.2.4 del Anexo 2).

Los niveles de K^+ reportados por varios autores para sitios marinos y costeros (Bravo *et al*, 2000; Clark *et al*, 1998; Eklund *et al*, 1997; Galloway *et al*, 1982; Galloway *et al*, 1983; Galloway *et al*, 1989; Hendry *et al*, 1984; McDowell *et al*, 1990) están de acuerdo con los encontrados en todos los sitios de muestreo. A partir de un análisis no paramétrico de varianza (prueba de Kruskal-Wallis) no se observaron diferencias significativas. La concentración del ión Ca^{2+} fue muy baja, y no se encontraron diferencias significativas entre los sitios, a excepción de los relativamente altos niveles de Ca^{2+} encontrados en Cancún y en Puerto Morelos (Ver Tablas A.2.3, A.2.5 y A.2.7 del Anexo 2), donde abundan los suelos calizos. Las bajas concentraciones de Ca^{2+} en Acapulco, Tapachula y el Océano Pacífico, pueden tener dos explicaciones: que los niveles de estos iones presentes en el aerosol marino o en las partículas de suelo sean muy bajos, o bien, que debido a las altas intensidades de precipitación, el alto contenido de humedad del suelo evitó la incorporación de partículas de la corteza al agua de lluvia.

En lo que se refiere a SO_4^{2-} , sus concentraciones son muy bajas comparadas con sitios que tienen influencia antropogénica y están de acuerdo con las reportadas para sitios costeros y marinos con influencia antropogénica mínima (Bravo *et al*, 2000; Clark *et al*, 1998; Eklund *et al*, 1997; Galloway *et al*, 1982; Galloway *et al*, 1983; Galloway *et al*, 1989; Hendry *et al*, 1984; McDowell *et al*, 1990). Sin embargo, se sabe que aún en sitios marinos y costeros remotos, una fracción significativa se encuentra en exceso $[(\text{SO}_4^{2-})_{xs}]$, y tiene un origen diferente al aerosol marino. A partir de un análisis no paramétrico de varianza (prueba de Kruskal-Wallis) se observó que no existen diferencias significativas entre las concentraciones de sulfato de los diferentes sitios de muestreo.

El exceso de sulfato puede ser atribuido a la emisión local de ácidos, al transporte a gran escala de emisiones de fuentes antropogénicas, o bien, a la producción biogénica de sulfato a partir del sulfuro de dimetilo (DMS).

Numerosas investigaciones (Granat *et al*, 1978; Panthern y Penzhorn, 1980) en sitios marinos remotos han reportado una buena correlación entre el exceso de sulfato y el SO_2 , y concluyen que ambas especies tienen un origen marino. Se ha demostrado también, que los niveles de SO_2 en la atmósfera marina incrementan con la producción primaria de las aguas superficiales, sugiriendo la importancia de los procesos biológicos (oxidación del DMS a SO_2 y conversión a SO_4^{2-}) para explicar el exceso de sulfato presente en el agua de lluvia. En sitios marinos remotos se ha reportado la existencia de un exceso de sulfato, cuyo origen generalmente se atribuye a la actividad biogénica en el océano. Galloway *et al* (1983) reportan una concentración atmosférica de fondo para $(\text{SO}_4^{2-})_{xs}$ en sitios marinos remotos en el Océano Atlántico de $10 \mu\text{Eq/l}$; de este modo, podemos asumir que cuando la concentración de exceso de sulfato excede este valor, se tiene la influencia de otras fuentes diferentes al aerosol marino y a la actividad biogénica.

A excepción de los niveles de exceso de sulfato obtenidos en Tapachula y Puerto Morelos durante las campañas 1 y 2, donde las concentraciones obtenidas exceden muy ligeramente este valor de fondo (Ver Tabla 4.2), los niveles obtenidos se encuentran dentro de los reportados por varios autores para sitios marinos y costeros con influencia antropogénica mínima (Bravo *et al*, 2000; Clark *et al*, 1998; Eklund *et al*, 1997; Galloway *et al*, 1982; Galloway *et al*, 1983; Galloway *et al*, 1989; Hendry *et al*, 1984; McDowell *et al*, 1990).

Por otro lado, la ausencia de NH_4^+ y NO_3^- en la fracción marina de la precipitación confirma su origen antropogénico, y los niveles reportados por varios autores para sitios marinos y costeros remotos son muy bajos (Bravo *et al*, 2000; Clark *et al*, 1998; Eklund *et al*, 1997; Galloway *et al*, 1982; Galloway *et al*, 1983; Galloway *et al*, 1989; Hendry *et al*, 1984; McDowell *et al*, 1990). Sin embargo, conforme el sitio se vuelve menos remoto, dependiendo de la influencia de fuentes antropogénicas locales, del uso del suelo, o de incendios de biomasa en la periferia del sitio de muestreo, los niveles de estos iones se pueden incrementar.

Casimiro *et al* (1991) proponen un valor atmosférico de fondo para NO_3^- en sitios marinos remotos en el Océano Atlántico de $2.8 \mu\text{Eq/l}$. Por otro lado, varios autores reportan concentraciones promedio de NH_4^+ de 2.8 a $8.9 \mu\text{Eq/l}$ en sitios marinos y costeros con influencia antropogénica mínima (Bravo *et al*, 2000; Clark *et al*, 1998; Eklund *et al*, 1997; Galloway *et al*, 1982; Galloway *et al*, 1983; Galloway *et al*, 1989; Hendry *et al*, 1984; McDowell *et al*, 1990).

A partir de un análisis no paramétrico de varianza (prueba de Kruskal-Wallis) se observó que, a excepción de los niveles de amonio obtenidos en Tapachula durante la campaña de muestreo 1 (Ver Tabla 4.2), que sugieren una evidente pero poco significativa influencia del continente (probablemente debido al uso agrícola del suelo), no existen diferencias significativas entre los sitios de muestreo, y las concentraciones promedio de este ión no exceden los valores reportados para sitios marinos, de modo que podemos afirmar que no se tuvo la contribución de fuentes antropogénicas que aportaran cantidades apreciables de amonio. Por otro lado, a partir de la prueba de Kruskal-Wallis, se pudo observar que a excepción de los altos niveles de nitrato encontrados en Puerto Morelos durante la campaña 2, las concentraciones promedio obtenidas en los sitios de muestreo no difieren significativamente y además, no exceden por mucho el valor hemisférico de fondo, haciendo evidente que a excepción de Puerto Morelos en el año 2000, no se tuvo la contribución de fuentes antropogénicas.

Tabla 4.3. Concentraciones de H_2O_2 (μM) obtenidas en las campañas de muestreo 3 y 4.

Fecha	H_2O_2 (μM)
23-MAYO-2001	18.60
23-MAYO-2001	4.04
23-MAYO-2001	2.45
23-MAYO-2001	2.58
24-25 MAYO-2001	21.7
25 MAYO-2001	23.87
25 MAYO-2001	35.02
25 MAYO-2001	30.4
25 MAYO-2001	17.69
25 MAYO-2001	32.46
25 MAYO-2001	11.22
25 MAYO-2001	11.87
25 MAYO-2001	9.69
25 MAYO-2001	14.44
25 MAYO-2001	14.21
25 MAYO-2001	19.38
25 MAYO-2001	10.18
25 MAYO-2001	---
25 MAYO-2001	---
6-SEP-2001	6.43
6-SEP-2001	18.09

--- Constituyente no determinado.

En las campañas de muestreo 1 y 2, no fue posible realizar la determinación de peróxido de hidrógeno, a causa de que en esos momentos se estaba trabajando en la implantación y pruebas del método de preservación y análisis.

Desafortunadamente, en la campaña 5 realizada en Puerto Morelos, no se pudieron obtener muestras para H_2O_2 debido a problemas logísticos con los reactivos. Por lo tanto, únicamente fue posible realizar la determinación de este parámetro en las campañas 3 y 4, en el Océano Pacífico. En la Tabla 4.3 se presentan las concentraciones de H_2O_2 (μM) obtenidas en estas campañas de muestreo.

Las concentraciones de H_2O_2 en el Océano Pacífico presentaron un valor máximo de 35.02 μM , un valor mínimo de 2.45 μM , y un valor promedio de 15.52 μM ; estos valores están de acuerdo con los reportados por varios autores para sitios marinos (Kok *et al*, 1980; Zika *et al*, 1982; Cooper *et al*, 1987; Sakugawa *et al*, 1993; Miller y Kester, 1994; Willey *et al*, 1996; Sauer *et al*, 1997; Deng y Zuo, 1999; Yuan y Shiller, 2000).

En general, se obtuvo un buen balance de masa entre cationes y aniones para todos los sitios de muestreo (Ver detalles en las Tablas A.2.14-A.2.19 del Anexo 2).

En la Tabla 4.4 se presenta la abundancia iónica obtenida en los diferentes sitios de muestreo.

A excepción de los datos obtenidos en Tapachula durante la primera campaña de muestreo (donde el ión NH_4^+ es más abundante que el ión Na^+), se puede observar que los iones más abundantes son Na^+ y Cl^- , seguidos por el ión Mg^{2+} . Al tratarse de sitios costeros con influencia antropogénica mínima y suelos calizos, se espera que las concentraciones de K^+ y NO_3^- sean muy bajas; y efectivamente como puede observarse en la Tabla 4.4, los iones menos abundantes en la mayoría de los sitios de muestreo fueron K^+ y NO_3^- .

Tabla 4.4. Abundancia iónica obtenida en los diferentes sitios de muestreo.

Sitio de Muestreo	Cationes	Aniones
Acapulco C1	$Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+ > H^+ > K^+$	$Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$
Cancún C1	$Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > H^+$	$Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$
Tapachula C1	$NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+$	$Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$
Puerto Morelos C2	$Na^+ > H^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} > NH_4^+ > K^+$	$Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-}$
Océano Pacífico C3 y C4	$Na^+ > Mg^{2+} > NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+ > H^+$	$Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$
Puerto Morelos C5	$Na^+ > Mg^{2+} > H^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > K^+$	$Cl^- > SO_4^{2-} > NO_3^-$

Por otro lado, a excepción de los datos obtenidos en Puerto Morelos durante la segunda campaña de muestreo (donde los niveles de NO_3^- son más altos que los de SO_4^{2-} y exceden el valor hemisférico de fondo), la abundancia iónica de aniones es la misma en todos los sitios de muestreo. Puede observarse también, que la abundancia de los iones Ca^{2+} , NH_4^+ y del ión H^+ , varía significativamente de un sitio a otro, dependiendo de la influencia relativa de fuentes específicas, así como de la contribución de elementos alcalinos al proceso de neutralización.

Tabla 4.5. Correlaciones significativas entre pares de iones obtenidas en los diferentes sitios de muestreo.

Sitio de Muestreo	Correlación positiva	Correlación negativa
Acapulco C1	$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$, y $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$; $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$.	
Cancún C1	$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$, y $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$; $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$; $\text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$; $\text{NO}_3^- - \text{Na}^+$, $\text{NO}_3^- - \text{Mg}^{2+}$, $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$;	
Tapachula C1	$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$, $\text{Na}^+ - \text{K}^+$, $\text{K}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{K}^+$; $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-}$; $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$;	
Puerto Morelos C2	$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$, $\text{Na}^+ - \text{K}^+$, $\text{K}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} - \text{K}^+$; $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$; $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$;	$\text{NO}_3^- - \text{pH}$;
Océano Pacífico C3 y C4	$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{K}^+$, $\text{K}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{K}^+$; $\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$; $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-}$; $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{xs}} - \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{NO}_3^- - \text{K}^+$, $\text{NO}_3^- - \text{Mg}^{2+}$;	$\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}^+$;
Puerto Morelos C5	$\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$, $\text{Na}^+ - \text{K}^+$, $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{K}^+$; $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$; $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$; $\text{NO}_3^- - \text{H}^+$; $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$, $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$;	$\text{NO}_3^- - \text{pH}$;

En la tabla 4.5 se presentan los pares de iones que correlacionaron de un modo significativo, y que fueron obtenidos a partir del cálculo de la matriz de correlación inter-elemental o matriz de Pearson ($p < 0.005$). Las matrices obtenidas en cada sitio específico se presentan en las Tablas A.2.20-A.2.25 del Anexo 2.

En este caso se consideraron coeficientes de correlación significativos aquellos con $r > |0.60|$.

Los altos coeficientes de correlación entre $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$, $\text{Na}^+ - \text{K}^+$, $\text{K}^+ - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+} - \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} - \text{K}^+$, y $\text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^-$; indican que estos iones tienen una fuente en común; mientras que la buena correlación entre $\text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{Mg}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NO}_3^- - \text{Na}^+$, $\text{NO}_3^- - \text{K}^+$, $\text{NO}_3^- - \text{Mg}^{2+}$, y $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$ es resultado del proceso de neutralización de ácidos fuertes con especies alcalinas presentes en la precipitación.

La correlación significativa $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{xs}} - \text{H}_2\text{O}_2$ durante las campañas 3 y 4, resalta la importancia de este oxidante en la producción acuosa de sulfato. Así mismo, se observan correlaciones inversas entre $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}^+$. Este comportamiento sugiere una importante contribución de H_2O_2 a la oxidación de S(IV) en fase acuosa; mientras que la correlación inversa entre $\text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2$, pone en evidencia la competencia por el radical HO_2 , durante la producción de H_2O_2 y NO_2 .

Así mismo, el alto coeficiente de correlación entre $\text{NH}_4^+ - \text{H}^+$, sugiere la importancia de esta especie en el proceso de neutralización; mientras que, la correlación significativa $\text{NO}_3^- - \text{H}^+$, y la correlación significativa inversa entre $\text{NO}_3^- - \text{pH}$ durante las campañas 2 y 5 en Puerto Morelos, puede ser resultado de la contribución del ión NO_3^- a la acidez del agua de lluvia.

Por otro lado, la correlación entre $\text{NO}_3^- - \text{Cl}^-$ durante la campaña de muestreo 1 en Cancún y Tapachula, indica que los componentes fueron removidos a velocidades comparables, o bien, que los precursores de los componentes pudieron haber reaccionado entre sí (posible formación de cloruro de nitrosilo).

❖ *Acidez de la precipitación.*

En la Tabla 4.6 se presentan los valores máximo, mínimo y promedio del pH observado en los sitios de muestreo. Los valores de pH para las muestras individuales de lluvia de cada sitio específico y la estadística descriptiva, se presentan en las Tablas A2.2-A.2.7 y A.2.13 del Anexo 2. Aún en áreas totalmente libres de emisiones antropogénicas, se tiene un pH de 5.6 en agua de lluvia, debido al equilibrio del agua pura con el CO_2 atmosférico, por lo tanto, un $\text{pH} > 5.6$ indica que el sitio no ha sido influido por el hombre y que se tiene una capacidad buffer suficiente, de modo que la acidificación no puede ocurrir.

Tabla 4.6. Valores de pH máximo, mínimo y promedio obtenidos en los sitios de muestreo.

Sitio de Muestreo	Mínimo	Máximo	Promedio
Acapulco C1	5.75	6.24	5.96
Cancún C1	5.95	6.84	6.14
Tapachula C1	4.67	6.27	5.28
Puerto Morelos C2	3.48	5.96	4.16
Océano Pacífico C3 y C4	5.45	6.22	5.56
Puerto Morelos C5	5.06	6.02	5.59

En el caso de un pH entre 5 y 5.6, se considera que el agua de lluvia tiene una capacidad buffer natural, mientras que con un $\text{pH} < 5$, se tiene una evidente influencia antropogénica, y se tiene lluvia ácida.

A partir de un análisis no paramétrico de varianza (prueba de Kruskal-Wallis) y de la tabla 4.6, se pudo observar, que a excepción del pH obtenido en la campaña de muestreo 2 realizada en Puerto Morelos, los niveles de pH no presentan diferencias significativas y se encuentran dentro de los reportados por varios autores para sitios marinos y costeros con influencia antropogénica mínima (Bravo *et al*, 2000; Clark *et al*, 1998; Eklund *et al*, 1997; Galloway *et al*, 1982; Galloway *et al*, 1983; Galloway *et al*, 1989; Hendry *et al*, 1984; McDowell *et al*, 1990). La explicación de los bajos niveles de pH obtenidos en la campaña 2 en Puerto Morelos requiere de un análisis meteorológico detallado, y se presenta más adelante.

La contribución a la acidez se determinó a partir de las razones equivalentes $(\text{SO}_4^{2-})_{\text{xs}} / \text{H}^+$ y $\text{NO}_3^- / \text{H}^+$, la aplicación de este método se justifica considerando que todo el NO_3^- presente se encuentra en exceso, y que no hay exceso de Cl^- (Galloway *et al*, 1982). Si la razón es menor a la unidad no hay contribución de ácidos fuertes a la acidez, mientras que si la razón es ≥ 1 , existe una fuerte contribución a la acidez del agua de lluvia. Las razones obtenidas en cada uno de los sitios de muestreo se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Contribución relativa de ácidos fuertes a la acidez de la precipitación en los sitios de muestreo.

Sitio de Muestreo	$(\text{SO}_4^{2-})_{\text{xs}} / \text{H}^+$	$\text{NO}_3^- / \text{H}^+$
Acapulco C1	3.34	1.68
Cancún C1	7.5	4.5
Tapachula C1	2.12	1.29
Puerto Morelos C2	0.19	≤ 1
Océano Pacífico C3 y C4	1.62	2.74
Puerto Morelos C5	0.86	1.37

La contribución de ácidos fuertes a la acidez del agua de lluvia varía significativamente de un sitio a otro. Se puede observar que en Acapulco, Cancún y Tapachula, ambos ácidos contribuyen a la acidez, contribuyendo en mayor proporción el sulfato. Por otro lado, a pesar de no tener fuentes antropogénicas de nitrato, durante las campañas 3, 4 y 5, realizadas en el Océano Pacífico y en Puerto Morelos, el NO_3^- domina la acidez, probablemente debido a que los niveles de exceso de sulfato fueron muy bajos para contribuir de un modo significativo (Tabla 4.2). En el caso de la campaña de muestreo 2, se observa que el ión NO_3^- es el único que contribuye a la acidez, probablemente a causa de los altos niveles de nitrato encontrados en el sitio durante esa campaña, y cuyo origen se discute más adelante.

❖ Muestreo secuencial.

Se determinó la composición iónica en cada una de las muestras colectadas secuencialmente durante eventos prolongados de precipitación.

En las Figuras 4.2-4.5, se muestra el comportamiento de los diferentes iones durante el desarrollo de los eventos de precipitación.

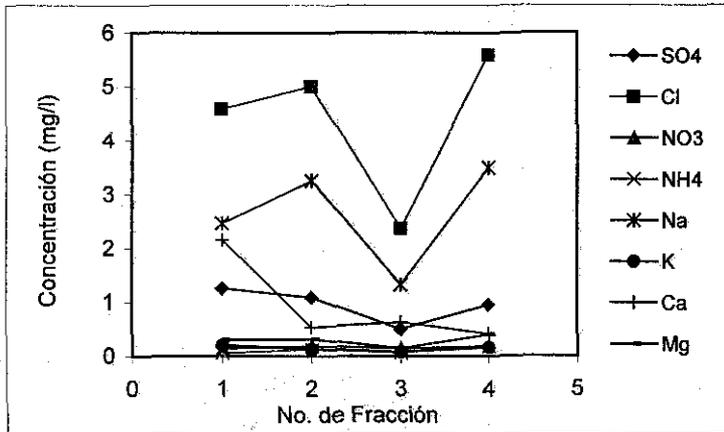


Figura 4.2. Comportamiento iónico durante el evento del 1 de Octubre de 1999 en Cancún, Q Roo (C1).

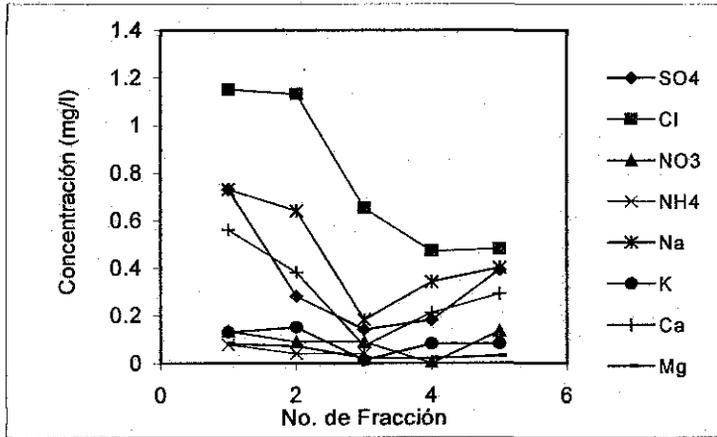


Figura 4.3. Comportamiento iónico del evento del 2 de Octubre de 1999 en Cancún, QRoo (C1).

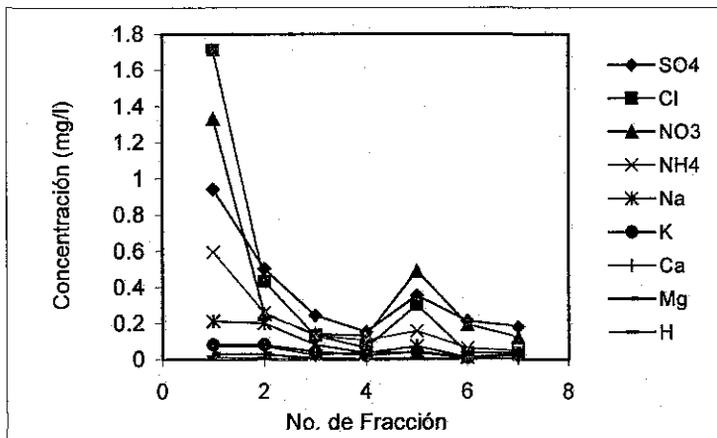


Figura 4.4. Comportamiento iónico del evento del 27 de Agosto de 1999 en Tapachula, Chis (C1).

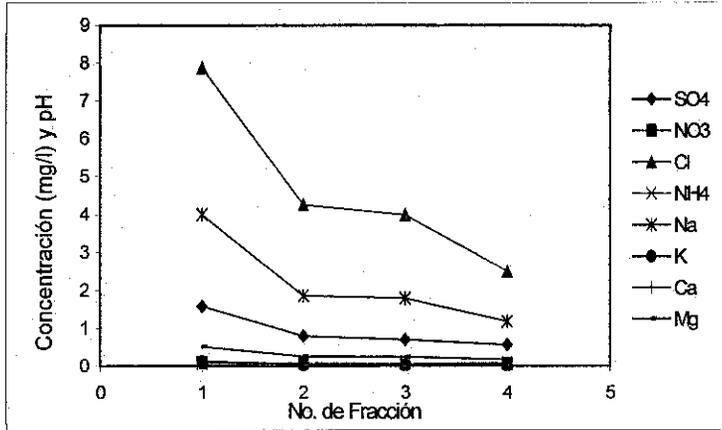


Figura 4.5. Comportamiento iónico del evento del 21 de Septiembre del 2001 en Puerto Morelos, Q Roo (C5).

A partir de las Figuras 4.2-4.5, se puede observar que en la primera fracción de lluvia, las concentraciones iónicas disminuyen, la razón de esto es que al inicio del evento, las concentraciones de contaminantes en el aire son relativamente altas (Nucleación y Proceso Rain-out); conforme el evento de lluvia progresa, la evaporación de las gotas y la cantidad de contaminantes disponibles para la remoción disminuyen (Proceso Wash-out); mientras que al final del evento, las concentraciones iónicas incrementan o permanecen sin cambio (Proceso Rain-out); esto se debe a un decremento en la humedad relativa. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Báez *et al* (1993), quienes realizaron un muestreo secuencial de agua de lluvia en la Ciudad de México para inferir los diferentes procesos que intervienen en la remoción de gases y aerosoles durante la precipitación.

La importancia del proceso Wash-out de partículas alcalinas es evidente en todos los estudios secuenciales de química de lluvia, pues generalmente a pesar de que el pH es más ácido al inicio del evento (Nucleación y Proceso Rain-out); el lavado atmosférico de partículas alcalinas como Ca^{2+} y Mg^{2+} por gotas de lluvia, contribuye a neutralizar la acidez durante la etapa intermedia del evento de precipitación (Proceso Wash-out); sin embargo, una vez que dichas partículas han sido agotadas, la importancia del proceso Rain-out en la última porción del evento incrementa de nuevo la acidez.

Por otro lado, se analizó la variación de la concentración de H_2O_2 con el tiempo durante dos eventos prolongados de lluvia en el Océano Pacífico durante la campaña 3, con el fin de identificar los procesos de remoción de H_2O_2 . En el evento 1 del 25 de mayo del 2001 (Figura 4.6), se observa un decremento en la concentración de peróxido de hidrógeno conforme transcurre el evento, reflejando la importancia del proceso Wash-out.

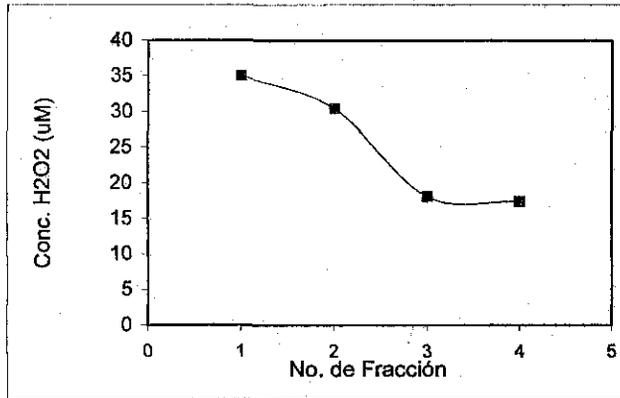


Figura 4.6. Comportamiento de H_2O_2 durante el evento 1 del 25 de Mayo del 2001 en el Océano Pacífico (C3).

❖ **Meteorología.**

Varios autores (Singh *et al*, 1987; Raynor y Hayes, 1982; y Savoie *et al*, 1987) han evaluado la influencia que factores ambientales tales como intensidad de precipitación, velocidad y dirección del viento, ejercen sobre la composición química de la precipitación; por lo tanto, se requiere explicar la variabilidad de la concentración de los componentes iónicos del agua de lluvia en un sitio específico con la ayuda de datos meteorológicos (Asman y Slanina, 1981).

A causa de que las campañas de muestreo se realizaron únicamente durante el verano no pudieron evaluarse los patrones estacionales para cada componente iónico de la precipitación.

La dirección y velocidad del viento constituyen factores importantes que determinan la composición de la lluvia, de este modo; dependiendo de la dirección del viento, se tiene la influencia de fuentes continentales locales y regionales ubicadas viento arriba o la influencia de fuentes marítimas.

Desafortunadamente, no en todos los sitios de muestreo fue posible contar con una estación meteorológica; ya que únicamente se tuvo acceso a esta información en las campañas 2 y 5. Los datos meteorológicos de superficie fueron obtenidos de la estación ubicada en la Unidad Académica Puerto Morelos del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (ICMyL) de la UNAM, en Puerto Morelos, QRoo. Como se presenta más adelante, a partir de un análisis de vientos superficiales durante eventos individuales de precipitación con un alto contenido de nitrato durante la campaña de muestreo 2, esta información permitió identificar a los incendios forestales que ocurrieron durante la sequía de medio verano como la principal fuente. Sin embargo, a pesar de contar con una estación meteorológica en este sitio de muestreo, durante la campaña 5, debido a problemas de saturación de la memoria del equipo de adquisición de datos, no fue posible contar con toda la información meteorológica de superficie.

Mapas de trayectorias de masas de aire.

Para identificar las posibles fuentes diferentes al aerosol marino que pueden contribuir a la mineralización de la precipitación en sitios marinos y costeros, la meteorología de superficie no es suficiente en la mayoría de los casos.

Para esto se requiere el cálculo de las trayectorias de las masas de aire (72 horas antes de cada evento de precipitación) con el fin de determinar el origen de la masa de aire durante el periodo de muestreo, tanto a nivel superficial como a una altitud de 1000 y 2000 m.

El software utilizado fue el modelo HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) versión 4.0 (<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>). Los mapas de trayectoria del modelo HYSPLIT muestran una vista aérea de la ruta que toma una parcela de aire, así como también, una vista vertical de su movimiento a diferentes altitudes. El modelo HYSPLIT dispone de un archivo de datos de re-análisis (1948-2002) en formato ARL a través del programa READY (Real-time Environment Applications and Display sYstem).

Los mapas de trayectoria de las masas de aire obtenidos en los diferentes sitios de muestreo se presentan en las Figuras A.2.1-A.2.23 del Anexo 2.

Las trayectorias para las campañas 1, 2 y 5, realizadas en Cancún y Puerto Morelos QRoo, muestran que durante estos periodos de muestreo, tanto a nivel superficial como a una altitud de 1000 y 2000 m, los sitios presentaron la entrada de aire marítimo del Mar Caribe, lo cual es de esperarse, dado que las campañas se realizaron durante el segundo máximo de la estación lluviosa, cuando estos sitios estaban bajo la influencia de los vientos alisios.

Esto sugiere que la química de la precipitación en estos sitios es de origen netamente marino y en caso de tener alguna influencia antropogénica o continental, como es el caso de la precipitación colectada en la campaña de muestreo 2, probablemente se trata de una fuente local cuyo radio de influencia es a nivel de microescala, y por esta razón, no se ve reflejado en el modelo de trayectorias. Sin embargo, para demostrar esto, es necesario revisar la meteorología de superficie.

Por otro lado, las trayectorias para las campañas 1, 3 y 4, realizadas en Acapulco, Tapachula y el Océano Pacífico, muestran que durante estos periodos de muestreo, tanto a nivel superficial como a una altitud de 1000 y 2000 m, los sitios están sujetos a la entrada de aire marítimo, y se puede decir que se tiene una precipitación netamente marina; sin embargo, a causa de la complejidad de su ubicación geográfica, en algunos casos se observa que cuando se tiene la influencia de los vientos alisios, se puede tener también la contribución de algunas fuentes continentales.

Efecto de Dilución.

Muchos autores han descrito los diferentes patrones estacionales en la química de la lluvia en sitios costeros (Savoie *et al*, 1987; Saylor *et al*, 1992; Báez *et al*, 1997 a), asociados principalmente con periodos secos y húmedos, y se ha observado que la dilución contribuye al menos en una parte a estos patrones (Eklund *et al*, 1997).

Se obtuvo una correlación significativa inversa entre la concentración iónica (mg/l) de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} y Cl^- y la cantidad de precipitación (mm); por lo tanto, se tiene una mayor concentración de constituyentes con lluvias ligeras, y una tendencia hacia concentraciones más bajas conforme la cantidad de precipitación incrementa, es decir, se observa un ligero efecto de lavado atmosférico o dilución.

En lo que se refiere a los iones H^+ y NO_3^- , durante las campañas C1, C3, C4 y C5 no presentaron un efecto de dilución, probablemente debido a que fueron muy bajas. Por otro lado, las concentraciones de H^+ y NO_3^- durante la campaña C2 en Puerto Morelos son significativamente altas en comparación con los resultados obtenidos en las otras campañas y presentan un ligero efecto de dilución (correlación inversa no significativa).

Por otro lado, durante las campañas de muestreo C3 y C4 en el Océano Pacífico, se analizó la influencia de las condiciones meteorológicas sobre los niveles de H_2O_2 , y se obtuvieron los siguientes resultados:

- No se observó influencia de la actividad eléctrica.
- No se observó una variación diurna muy clara.

- Las concentraciones más bajas se observaron muy temprano por la mañana (6-8 hrs) y por la tarde (después de las 15 hrs); teniendo concentraciones más altas en el transcurso de la mañana. Sin embargo, se observaron concentraciones bajas a mediodía, cuando se trata de eventos muy largos.
- No hubo influencia de la radiación en la superficie.
- No se tuvo un efecto de dilución claro, sin embargo, se puede observar una tendencia a concentraciones altas en el caso de lluvias ligeras, y hacia concentraciones más bajas cuando se tienen lluvias intensas; lo cual se confirma con un coeficiente de correlación negativo entre la intensidad de la precipitación y los niveles de H_2O_2 presentes en el agua de lluvia.

Meteorología de superficie.

Además de la dilución y la contribución del aerosol marino; la influencia de fuentes antropogénicas locales, el transporte a gran escala, y la ocurrencia de eventos extraordinarios como huracanes, fumarolas volcánicas e incendios forestales, pueden modificar la composición química de la precipitación en zonas costeras. En este caso, además de los mapas de trayectoria, y de la correlación que pueda existir entre los constituyentes del agua de lluvia; el análisis de vientos superficiales durante eventos individuales de precipitación con un alto contenido de nitrato o exceso de sulfato, puede ser muy útil para determinar su fuente.

Análisis de vientos superficiales para la campaña C2 en Puerto Morelos.

A causa de que el periodo de muestreo de la campaña C2 fue relativamente largo (45 días) y comprendió parte de la sequía de medio verano (segunda mitad del mes de agosto) y todo el mes de septiembre; se puede observar una diferencia marcada en la composición química del agua de lluvia. En la tabla 4.8 se presentan los datos meteorológicos medidos en el sitio (estación meteorológica perteneciente a la Unidad Académica de Puerto Morelos del ICMYL de la UNAM) y las concentraciones iónicas (mg/l) de constituyentes con un origen netamente marino como Na^+ y Cl^- , y de constituyentes que pueden tener un origen antropogénico como NO_3^- y SO_4^{2-} .

A partir de la tabla 4.8 se puede observar que las condiciones meteorológicas y las concentraciones obtenidas fueron muy variadas: la concentración de NO_3^- fue relativamente alta al inicio del periodo de muestreo (inmediatamente después de la sequía intraestival, segunda mitad del mes de agosto y principio de septiembre), cuando los vientos superficiales provenían de tierra. Posteriormente en la plenitud de la estación lluviosa (segunda mitad del mes de septiembre), las concentraciones de NO_3^- fueron disminuyendo progresivamente, mientras la dirección del viento superficial fue cambiando y provenía del océano.

Tabla 4.8. Resultados obtenidos durante la campaña de muestreo C2 en Puerto Morelos, Q Roo.

Fecha	Intensidad de Precipitación (mm/min)	Velocidad del viento (m/seg)	Dirección del viento (°)	NO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Na ⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)
27-Ago	0.076	4.90	122	1.15	1.94	6.57	11.00
28-Ago	0.118	4.75	157.5	1.33	0.79	2.76	3.52
29-Ago	0.182	1.95	321	2.35	1.32	---	6.68
30-Ago	0.027	2.90	248	19.98	1.38	---	3.85
30-Ago	0.057	2.30	273	7.84	1.61	5.77	8.83
30-Ago	0.042	2.40	281	14.04	0.88	---	3.50
06-Sep	0.254	1.20	283	1.73	1.46	2.93	4.82
06-Sep	0.254	5.70	177.5	3.59	0.93	1.86	2.43
06-Sep	0.123	5.70	198	18.12	0.80	1.37	1.55
06-Sep	0.181	6.35	195	13.16	0.64	1.09	1.87
06-Sep	0.024	5.45	190	18.96	0.80	---	4.58
07-Sep	0.453	2.20	142	5.05	0.41	1.27	2.18
07-Sep	0.566	2.20	142	5.09	0.45	0.85	1.32
07-Sep	0.354	3.10	118	3.77	0.31	0.57	1.10
07-Sep	0.287	3.10	118	3.01	0.59	0.85	1.61
07-Sep	0.086	4.00	94	4.18	0.69	1.73	2.67
07-Sep	0.121	8.25	144	0.66	1.80	7.05	10.30
08-Sep	0.040	6.45	187	8.33	3.84	---	22.60
11-Sep	0.104	4.30	108.5	1.51	1.51	4.09	6.74
11-Sep	0.021	4.40	99	0.89	0.76	1.78	3.31
11-Sep	0.060	2.00	101.5	0.84	1.36	4.58	7.55
11-Sep	0.036	2.00	101.5	1.24	0.84	2.49	4.56
11-Sep	0.413	3.25	208.5	0.62	0.60	0.84	1.72
11-Sep	0.103	1.80	254	0.80	0.40	0.36	0.64
13-Sep	0.229	2.45	242	0.62	0.79	1.68	2.93
13-Sep	0.953	3.10	198	0.18	0.22	0.24	0.38
13-Sep	0.096	4.40	84	0.49	1.26	3.47	5.88
18-Sep	0.046	3.25	201	2.44	1.33	---	5.82
19-Sep	0.087	6.00	147	4.74	2.18	6.86	10.17
19-Sep	0.302	5.15	143	1.64	0.80	2.01	3.75
23-Sep	0.635	4.80	78.5	0.21	0.59	1.06	2.04
23-Sep	0.380	5.20	65	0.42	1.02	1.03	1.90
23-Sep	0.393	4.80	78.5	0.53	3.74	5.37	5.86
24-Sep	0.149	5.00	68.5	0.75	2.79	5.70	6.60
24-Sep	---	5.10	77	0.97	3.20	---	5.56
25-Sep	0.087	2.70	89	1.46	4.17	---	11.61
27-Sep	---	4.25	54	3.06	2.21	---	3.80

--- Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

Tomando todos los datos en su conjunto, no se observa una correlación clara entre la dirección del viento y las concentraciones iónicas de los constituyentes del agua de lluvia. Lo anterior obliga a analizar la información tomando en cuenta intervalos de concentraciones de iones, con especial énfasis en los niveles de NO₃⁻.

Por lo tanto, para analizar la influencia de la sequía intraestival así como de algunos incendios forestales (que tuvieron lugar durante esas fechas) sobre la composición química de la lluvia en Puerto Morelos, se consideraron dos periodos: Las muestras colectadas inmediatamente después del periodo de sequía (del 27 de Agosto al 6 de Septiembre del 2000) y las muestras colectadas en plena estación lluviosa (del 7 al 27 de Septiembre del 2000).

A excepción del ión nitrato y del ión H^+ (prueba no paramétrica de Kruskal-Wallis), no existen diferencias significativas en las concentraciones iónicas de los constituyentes obtenidos en ambos periodos; y los niveles encontrados en Puerto Morelos están de acuerdo con los niveles observados en diferentes sitios del Caribe (Jickells *et al*, 1982; Dikaiakos *et al*, 1990; McDowell *et al*, 1990; Parungo *et al*, 1990; Eklund *et al*, 1997; y Bravo *et al*, 2000).

En el caso del ión sulfato, tampoco se encontraron diferencias significativas entre la etapa inmediatamente después de la sequía (primera etapa de muestreo) y la etapa correspondiente a la plenitud de la estación lluviosa (última etapa de muestreo).

En todos los casos, los valores de sulfato obtenidos están de acuerdo a los reportados por varios autores en el Caribe (25-100 $\mu\text{Eq/l}$) (Jickells *et al*, 1982; Dikaiakos *et al*, 1990; McDowell *et al*, 1990; Parungo *et al*, 1990; Eklund *et al*, 1997; y Bravo *et al*, 2000).

Por otro lado, la concentración promedio de NO_3^- obtenida durante el periodo completo de muestreo fue de 67.88 $\mu\text{Eq/l}$; la concentración promedio obtenida en la primera etapa del periodo de muestreo fue de 149.9 $\mu\text{Eq/l}$, mientras que en la segunda etapa fue de 33.17 $\mu\text{Eq/l}$. Las concentraciones de NO_3^- obtenidas en Puerto Morelos durante la campaña de muestreo C2 exceden de un modo significativo los niveles encontrados en sitios del Caribe (6-20 $\mu\text{Eq/l}$) y la concentración de fondo (2.8 $\mu\text{Eq/l}$) reportada para sitios marinos con influencia antropogénica mínima (Jickells *et al*, 1982; Dikaiakos *et al*, 1990; McDowell *et al*, 1990; Parungo *et al*, 1990; Eklund *et al*, 1997; y Bravo *et al*, 2000), incluso durante la segunda etapa, aún cuando no se tiene la influencia de incendios forestales. Esto comprueba la existencia de un enriquecimiento de nitratos en el agua de lluvia de la Península de Yucatán que también fue observado por Bravo *et al* (2000).

En las figuras 4.7-4.14, se presentan las rosas de vientos para Na^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} , correspondientes a cada uno de los periodos considerados. A partir de las figuras 4.7 y 4.8 se puede observar que los niveles de Na^+ incrementan conforme progresa la estación lluviosa y el aire proviene del mar. En el caso del cloruro (figuras 4.9 y 4.10) a excepción de tener niveles más elevados cuando el viento proviene del mar, no se observa ninguna relación entre las concentraciones encontradas y el periodo de muestreo. A partir de las figuras 4.11 y 4.12, puede observarse que las concentraciones de nitrato son altamente dependientes del periodo de muestreo, teniéndose concentraciones más elevadas durante el primer periodo (fines de la sequía) cuando el viento superficial viene del continente, y que coincide con algunos incendios forestales que tuvieron lugar en esas fechas como resultado de la sequía intraestival.

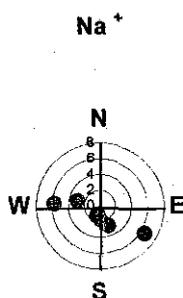


Figura 4.7. Rosa de vientos para los niveles de Na^+ encontrados en las muestras correspondientes al primer periodo de muestreo (C2: después de la sequía).

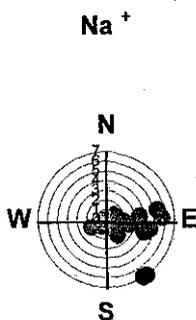


Figura 4.8. Rosa de vientos para los niveles de Na^+ encontrados en las muestras correspondientes al segundo periodo de muestreo (C2: plena estación lluviosa).

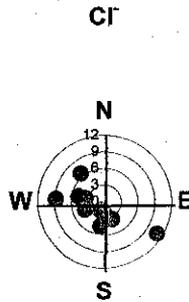


Figura 4.9. Rosa de vientos para los niveles de Cl⁻ encontrados en las muestras correspondientes al primer periodo de muestreo (C2: después de la sequía).

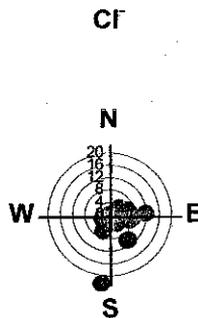
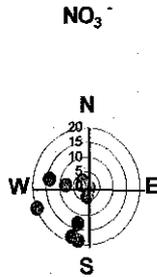


Figura 4.10. Rosa de vientos para los niveles de Cl⁻ encontrados en las muestras correspondientes al segundo periodo de muestreo (C2: plena estación lluviosa).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.11. Rosa de vientos para los niveles de NO_3^- encontrados en las muestras correspondientes al primer periodo de muestreo (C2: después de la sequía).



Figura 4.12. Rosa de vientos para los niveles de NO_3^- encontrados en las muestras correspondientes al segundo periodo de muestreo (C2: plena estación lluviosa).

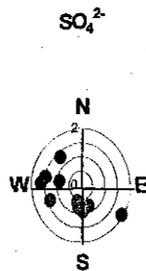


Figura 4.13. Rosa de vientos para los niveles de SO_4^{2-} encontrados en las muestras correspondientes al primer periodo de muestreo (C2: después de la sequía).

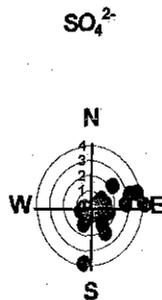


Figura 4.14. Rosa de vientos para los niveles de SO_4^{2-} encontrados en las muestras correspondientes al segundo periodo de muestreo (C2: plena estación lluviosa).

Como puede observarse en las figuras 4.13 y 4.14, se tienen niveles de sulfato más altos cuando el aire viene del mar. Por lo tanto, se puede anticipar que los iones NO_3^- y SO_4^{2-} tuvieron su origen en fuentes diferentes.

❖ **Contribución del aerosol marino y origen de los iones.**

Fuentes de iones disueltos en la precipitación.

Para determinar las posibles fuentes geoquímicas y antropogénicas de los compuestos disueltos en la precipitación, se calcularon los factores de enriquecimiento (EF) para cada ión relativos a la sal de mar, así como las fracciones de sal de mar (SSF) y la fracción no marina (NSSF o exceso) para cada constituyente (Tabla 4.9). Los cálculos fueron realizados de acuerdo a la metodología propuesta por Ahmed et al (1990), descrita en la sección 2.4 del capítulo 2 del presente trabajo (Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3).

NO_3^- y NH_4^+ no son de origen marino, no existen fuentes antropogénicas locales evidentes que aporten cantidades significativas de NO_3^- , y la producción de NO_x durante las tormentas eléctricas tampoco es importante. De acuerdo a lo anterior y puesto que los niveles de NO_3^- y NH_4^+ presentes en el agua de lluvia en sitios marinos son bajos, se asume que provienen de fuentes continentales y que la contribución del océano no es significativa, por lo tanto su origen se discute por separado (Capítulo 5).

Como puede observarse en la Tabla 4.9 el ión sodio tuvo un origen netamente marino en todos los sitios de muestreo, y no se observó un exceso de sodio. Se puede observar también, que en Acapulco, Océano Pacífico y Puerto Morelos, el potasio tuvo un origen marino; mientras que el exceso de potasio en Cancún y Tapachula es independiente del aerosol marino y se infiere que tuvo un origen continental.

Por otro lado, la concentración de calcio fue muy baja y el exceso de calcio tuvo un origen continental. A partir de la Tabla 4.9 se puede observar que el ión magnesio tuvo un origen netamente marino, y que no presentó exceso.

Así mismo, puede observarse que la fracción marina (aprox. 50%) de sulfato es altamente dependiente del ión cloruro; mientras que el exceso de sulfato es independiente de la sal de mar.

Finalmente, a partir de la Tabla 4.9 se observa que la concentración de cloruro tiene un origen netamente marino, y no se observó exceso de cloruro.

Tabla 4.9. Factores de enriquecimiento (EF), fracción de sal de mar(SSF), fracción de origen no marino (NSSF), exceso atribuible al fraccionamiento químico de la sal de mar (EAFQ), y contribución de las partículas continentales de suelo (CPCS) para cada sitio de muestreo.

Iones (mg/l)	Acapulco C1	Cancún C1	Tapachula C1	Puerto Morelos C2	Océano Pacífico C3 y C4	Puerto Morelos C5
Na⁺						
SSF	100	100	100	90.2	100	100
NSSF	0	0	0	9.8	0	0
EAFQ	0	0	0	9.8	0	0
CPCS	0	0	0	0	0	0
EF	0.91	1.09	0.76	1.14	1.1	0.91
Origen	Marino	Marino	Marino	Marino	Marino	Marino
K⁺						
SSF	87	48	18	88	100	100
NSSF	13	52	82	12	0	0
EAFQ	13	0	0	0	0	0
CPCS	0	52	82	12	0	0
EF	1.37	3.81	9.2	1.32	0.64	0.40
Origen	Marino	Continental	Continental	Marino	Marino	Marino
Ca²⁺						
SSF	49	11	17	73	100	100
NSSF	51	89	83	27	0	0
EAFQ	0	0	0	0	0	0
CPCS	51	89	83	27	0	0
EF	2.66	14.63	10.4	2.65	1.05	0.90
Origen	Continental	Continental	Continental	Continental	Marino	Marino
Mg²⁺						
SSF	100	100	100	95	100	100
NSSF	0	0	0	5	0	0
EAFQ	0	0	0	5	0	0
CPCS	0	0	0	0	0	0
EF	0.97	0.87	1.96	1.14	0.71	0.92
Origen	Marino	Marino	Marino	Marino	Marino	Marino
SO₄²⁻						
SSF	54	52	12	53	48.5	68
NSSF	46	48	88	47	51.5	32
EAFQ	0	0	0	0	0	0
CPCS	0	0	0	0	0	0
EF	2.2	2.43	14.7	2.26	1.61	1.74
Origen	No Marino	No Marino	No Marino	No Marino	Marino	No Marino
Cl⁻						
SSF	91	100	76	100	100	100
NSSF	9	0	24	0	0	0
EAFQ	9	0	24	0	0	0
CPCS	0	0	0	0	0	0
EF	1.12	0.99	1.7	0.90	0.84	1.01
Origen	Marino	Marino	Marino	Marino	Marino	Marino

CAPITULO 5: CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

Con base a lo expuesto en este trabajo de investigación, se pueden establecer las siguientes conclusiones:

- ❖ El aerosol de sal de mar contribuye en un 100% a la mineralización del agua de lluvia para el caso de los iones Na^+ , Cl^- y Mg^{2+} , por lo tanto, podemos afirmar que tuvieron un origen netamente marino en todos los sitios de muestreo.
- ❖ En el caso del ión K^+ su origen varía significativamente de un sitio a otro, ya que en algunos casos presentó un origen diferente al aerosol marino (Cancún y Tapachula), y probablemente tuvo una fuente continental (aportación de la corteza).
- ❖ En la mayoría de los sitios, el ión calcio presentó una fracción no marina que tuvo su origen en la aportación de la corteza. Sin embargo, pudo observarse que la contribución de partículas continentales por transporte eólico al contenido total de potasio y calcio en agua de lluvia fue insignificante en el caso de las muestras colectadas en el Océano Pacífico durante las campañas C3 y C4, así como también, en las muestras colectadas en Puerto Morelos durante la campaña C5, probablemente debido a que la aportación de la corteza no es significativa en medio del océano, y a que en Puerto Morelos se tuvieron eventos de precipitación intensos que previnieron la incorporación de partículas del suelo a la precipitación.
- ❖ En el caso del SO_4^{2-} , en todos los casos se observa una fracción que depende del aerosol marino. Sin embargo, su concentración es frecuentemente expresada como un exceso $[(\text{SO}_4^{2-})_{xs}]$, es decir, que una fracción significativa tiene un origen diferente al aerosol marino y presenta factores de enriquecimiento (EF) mayores a 1. Este exceso puede ser atribuido a la emisión local de ácidos, al transporte a gran escala de emisiones de fuentes antropogénicas, o bien, a la producción biogénica de sulfato a partir del sulfuro de dimetilo (DMS).

- ❖ Los niveles de exceso de sulfato están de acuerdo con los niveles de fondo reportados por varios autores para sitios marinos remotos; por lo tanto, podemos tener plena confianza en que el ión sulfato en todos los sitios de muestreo tuvo su origen tanto directa (aerosol marino) como indirectamente (actividad biogénica) en el océano, y que no se tuvieron fuentes antropogénicas que aportaran cantidades apreciables de este ión.
- ❖ La ausencia de NH_4^+ y NO_3^- en la fracción marina de la lluvia confirma su origen antropogénico, y los niveles reportados por varios autores son muy bajos. Sin embargo, en el caso de Puerto Morelos durante la campaña C2 y Tapachula durante la campaña C1, se pudo observar que conforme el sitio se vuelve menos remoto, dependiendo de la influencia de fuentes locales como pueden ser el uso del suelo o los incendios de biomasa, los niveles de estos iones se pueden incrementar.
- ❖ A excepción de los niveles de nitrato obtenidos durante la campaña de muestreo 2 en Puerto Morelos, las concentraciones promedio de amonio y nitrato obtenidas en todos los sitios de muestreo no exceden por mucho los valores hemisféricos de fondo reportados para sitios marinos remotos, de modo que podemos afirmar que no se tuvo la contribución de fuentes antropogénicas, lo cual se confirma con los mapas de trayectorias, que muestran que los sitios estuvieron todo el tiempo bajo la influencia de aire marítimo.
- ❖ En lo que se refiere al NH_4^+ , dadas las características y uso del suelo en los sitios de muestreo, se tuvo poca o nula influencia de actividades agrícolas, ya que éstas se practican en sitios tierra adentro. Sin embargo, durante la campaña de muestreo C1 en Tapachula, se tuvieron concentraciones relativamente altas de amonio, probablemente debido a la aportación de fuentes continentales ubicadas tierra adentro (uso agrícola del suelo), lo cual se confirma con los mapas de trayectoria, que muestran que a pesar de tenerse la entrada de aire marítimo, al estar bajo la influencia de los vientos alisios, se puede tener la contribución de fuentes continentales.
- ❖ A pesar de que existen importantes fuentes antropogénicas como las plataformas petroleras en la Sonda de Campeche cerca de la costa oeste de la Península de Yucatán, estas fuentes de contaminantes al parecer no afectaron la química de la lluvia colectada en Puerto Morelos durante la campaña de muestreo C2.

A partir del cálculo de los mapas de trayectoria para la campaña de muestreo C2, que muestran que el sitio estuvo todo el tiempo bajo la influencia de aire marítimo (vientos alisios) se comprobó que las emisiones de estas fuentes no influyen en la química de la precipitación de Puerto Morelos. Al mismo tiempo, la falta de correlación entre el exceso de sulfato y el nitrato, sugiere que tienen origen en fuentes diferentes, y que probablemente, un fenómeno local como los incendios forestales fue la principal fuente de nitratos en este sitio. Si las masas de aire sobre el Golfo de México hubieran viajado hasta la costa del Caribe, la concentración de exceso de sulfato hubiera sido también alta y posiblemente hubiera correlacionado significativamente con el ión nitrato; por lo tanto, se puede concluir que los iones sulfato y nitrato tuvieron una fuente diferente.

- ❖ La fijación de nitrógeno por relámpagos ha estado sujeta a numerosas investigaciones, sin embargo, probablemente el nitrato detectado durante la campaña C2 no tenga su origen en las tormentas eléctricas. Si los relámpagos hubieran sido importantes, la concentración de nitrato en el agua de lluvia se hubiera incrementado notablemente durante la ocurrencia de tormentas, y tal correlación no fue observada durante la presente investigación.
- ❖ Durante la campaña de muestreo C2, puede observarse a partir de las rosas de viento, que el NO_3^- en el agua de lluvia presentó niveles significativamente elevados al inicio del periodo de muestreo (inmediatamente después de la sequía de medio verano) durante eventos bajo la influencia de aire proveniente de la Península de Yucatán. Sin embargo, no existen fuentes antropogénicas locales que aporten cantidades importantes de este ión; a excepción, de los incendios forestales localizados al oeste-suroeste del sitio de muestreo y que tuvieron lugar precisamente en el mes de agosto del año 2000, durante la sequía intraestival. Durante esta misma campaña se pudo observar también que en plena estación lluviosa, cuando el viento provenía del mar, los niveles de nitrato fueron bajando progresivamente. Por otro lado, los niveles de nitrato encontrados en el agua de lluvia colectada en Puerto Morelos durante la campaña de muestreo C5, están de acuerdo con los niveles de fondo reportados para sitios marinos remotos, lo cual sugiere que debido a que el muestreo se realizó en plena estación lluviosa, no se tuvo la influencia de incendios sobre la química de la precipitación; por lo tanto, se puede tener plena confianza en que la fuente local de nitratos durante la campaña de muestreo C2, fueron los incendios forestales.

- ❖ Una cantidad importante de NO_x es emitida a la atmósfera durante incendios forestales, y a causa de la alta reactividad de la atmósfera tropical durante incendios de biomasa, los NO_x son convertidos rápidamente a HNO_3 , produciendo concentraciones más altas de este ácido durante la sequía. Por otro lado, durante los incendios forestales, son emitidas grandes cantidades de partículas que favorecen la rápida formación de aerosoles de NO_3^- mediante la reacción de HNO_3 con aerosoles alcalinos (Ca^{2+} y Mg^{2+}). Puesto que la concentración de NH_3 es relativamente baja, no existe la cantidad necesaria de este componente para formar suficiente NH_4NO_3 (cantidades apreciables), y por lo tanto, los aerosoles de nitrato de amonio no son importantes en atmósferas tropicales, incluso durante periodos de incendios forestales, de aquí que la correlación obtenida en Puerto Morelos durante la campaña de muestreo C2, entre nitrato y amonio no sea significativa.
- ❖ En todos los sitios de muestreo es evidente la importancia del proceso "wash-out" de partículas alcalinas en la neutralización de la acidez del agua de lluvia. A excepción de la lluvia colectada en Puerto Morelos durante la campaña C2, en todos los sitios de muestreo se obtuvieron valores de pH de acuerdo a los reportados por varios autores para sitios marinos con influencia antropogénica mínima.
- ❖ En general, a excepción de la influencia de los incendios forestales en los niveles de nitrato en Puerto Morelos durante la campaña de muestreo C2, únicamente se tiene la influencia del aerosol marino y de la dilución sobre la composición química de la lluvia en todos los sitios de muestreo.
- ❖ Por lo tanto, podemos concluir que a excepción de la campaña de muestreo C2 en Puerto Morelos, no se tuvo la influencia de fuentes antropogénicas, y que los resultados obtenidos en las campañas de muestreo C1, C3, C4 y C5 son representativos de sitios marinos y costeros con influencia antropogénica mínima.

5.2 RECOMENDACIONES Y FUTURAS INVESTIGACIONES

A pesar de que se cumplió con el objetivo del trabajo, aún falta mucho por investigar, ya que los periodos de muestreo fueron relativamente cortos y comprendieron únicamente el segundo máximo de la estación lluviosa. Por esta razón, sería recomendable continuar con este trabajo de investigación, considerando tanto la estación seca como la estación húmeda, esto permitiría evaluar los patrones estacionales de cada constituyente iónico presente en el agua de lluvia, así como también evaluar el efecto de dilución sobre cada constituyente durante periodos secos y húmedos.

Desafortunadamente, durante la presente investigación no ocurrieron eventos extraordinarios como tormentas tropicales o huracanes. Adicionalmente, también sería recomendable tomar muestras durante la estación relativamente seca (noviembre-abril), con el objeto de evaluar la influencia de los frentes fríos ("nortes") sobre la composición química del agua de lluvia. De este modo, sería posible determinar la diferencia en la composición química de la lluvia en presencia de diferentes fenómenos meteorológicos.

Por otro lado, sería recomendable enfocarse a un sitio de muestreo específico, con el fin de obtener muestras durante el tiempo mínimo necesario para determinar patrones o tendencias entre las variables. Al mismo tiempo, sería posible determinar las concentraciones de cada constituyente iónico tanto en fase partícula como en agua de lluvia, permitiendo determinar las razones "Wash-out" en un sitio dado.

En la presente investigación únicamente se tuvo oportunidad de realizar mediciones de peróxido de hidrógeno en agua de lluvia en el Océano Pacífico durante las campañas de muestreo C3 y C4. Puesto que el método fluorescente para la determinación de peróxido de hidrógeno fue implementado satisfactoriamente, y que de acuerdo a las pruebas de preservación, el protocolo propuesto permite su determinación en tiempo real, sería recomendable continuar con este trabajo de investigación para coleccionar una mayor cantidad de datos tanto en fase gas como en agua de lluvia tanto en sitios costeros como continentales.

REFERENCIAS

Ahmed, A.F.M; Singh, R.P. y Elmubarak, A.H. (1990). *Chemistry of Atmospheric Precipitation at the Western Arabian Gulf Coast*. Atmospheric Environment. Vol. 24 A. No. 12. Páginas 2927-2934.

Andraca, A.G.L. (1997). *Determinación de Aldehídos, Aniones y Peróxido de Hidrógeno en Fase Gaseosa en Tres Puntos de la Ciudad de México*. Tesis de Grado de Maestría en Ingeniería. UNAM.

Andreae, M.O. (1980). *Dimethylsulfoxide in marine and freshwater*. Limnol. Oceanogr. Vol. 25. Páginas: 1054-1063.

Andreae, M.O; y Raemdonck, H. (1983). *Dimethyl Sulfide in the surface ocean and the marine atmosphere: A global view*. Science. Vol. 221. Páginas: 744-747.

Andreae, M.O; Barnard, W.R; y Ammons, J.M. (1983). *The biological production of dimethylsulfide in the ocean and its role in the global atmospheric sulfur budget*. Ecol. Bull. Vol. 35. Páginas: 167-177.

APHA-AWWA-WPCF. (1989). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 17 th Edition.

Asman, W.A.H; y Stanina, J. (1981). *Meteorological Interpretation of the Chemical Composition of Rainwater at One Measuring Site*. Water, Air and Soil Pollution. Vol. 16. Páginas 159-175.

Ayers, G.P; Ivey, J.P; y Goodman, H.S. (1986). *Sulfate and methanesulfonate in the maritime aerosol at Cape Grim, Tasmania*. Journal of Atmospheric Chemistry. Vol. 4. Páginas: 173-185.

Báez, A.P. y Belmont, R. (1987). *Comparative study of the chemical composition of rain of three different zones in Mexico*. Contaminación Ambiental. Vol. 3. Páginas:25-36.

Báez, A.P; Belmont, R.D; y Padilla, H.G. (1993). *Variation of Chemical Composition of Wet Precipitation, Using a Sequential Sampling: Urban-Rural Areas Comparison*. Atmósfera. No. 6. Páginas: 163-174.

- Báez, A.P; Belmont, R; y Padilla, H.G. (1997 a). *Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-year study*. Atmospheric Environment. Vol. 31. Páginas: 915-925.
- Báez, A.P; Padilla, H.G; Cervantes, J; Pereyra, D; y Belmont, R. (1997 b). *Rainwater Chemistry at the Eastern Flanks of the Sierra Madre Oriental, Veracruz, México*. Journal of Geophysical Research. Vol. 102. No. D19. Páginas: 23,329-23,336.
- Bravo, H.A; Saavedra, M.I; Sánchez, P.A; Torres, R.J; y Granada, L.M. (2000). *Chemical Composition of Precipitation in a Mexican Maya Region*. Atmospheric Environment. Vol. 34B. Páginas 1197-1204.
- Casimiro, A.P; Salgueiro, M.L; y Nunez, V.T. (1991). *Seasonal and Air-mass Trajectory Effects on Rainwater Quality at the Southwestern European Border*. Atmospheric Environment. Vol. 25 A. No. 10. Páginas: 2259-2266.
- Chester, R. (1990). *Marine Geochemistry*. London. UNWIN HYMAN.
- Claiborn, C.S; y Aneja, V. (1991). *Measurements of Atmospheric Hydrogen Peroxide in the Gas Phase and in Cloud Water at Mt. Mitchell, North Caroline*. Journal of Geophysical Research. Vol. 96. Páginas: 18,771-18,787.
- Clark, K.L; Nadkarni, N.M; Schaefer, D; y Gholz, H.L. (1998). *Cloud Water and Precipitation Chemistry in a Tropical Montane Forest, Monteverde, Costa Rica*. Atmospheric Environment. Vol. 32. No. 9. Páginas: 1595-1603.
- Cline, J.D; y Bates, T.S. (1983). *Dimethyl sulfide in the Equatorial Pacific Ocean: a natural source of sulfur to the atmosphere*. Chem. Phys. Lett. Vol. 130. Páginas: 463-466.
- Cooper, W.J; Saltzman, E.S; y Zika, R.G. (1987). *The Contribution of Rainwater to Variability in Surface Ocean Hydrogen Peroxide*. Journal of Geophysical Research. Vol. 92. No. C3. Páginas: 2970-2980.
- Culkin, F. y Cox, R.A. (1966). *Sodium, Potassium, Magnesium, Calcium and Strontium in Sea Water*. Deep Sea Research. Vol. 13. Páginas 789-804.
- Dak, N.S; y Ko, M.K.W. (1980). *Photochemistry of COS, CS₂, CH₃SCH₃, and H₂S: Implications for the Atmospheric Sulfur Cycle*. Atmospheric Environment. Vol. 14. Páginas: 1223-1239.
- Deng, Y. y Zuo, Y. (1999). *Factors Affecting the Levels of Hydrogen Peroxide in Rainwater*. Atmospheric Environment. Vol. 33. Páginas 1469-1478.

- Diehl, K; Mitra, S.K; y Pruppacher, H.R. (1995). *A Laboratory Study of the Uptake of HNO₃ and HCl Vapor by Snow Crystals and Ice Spheres at Temperatures between 0 and -40°C*. Atmospheric Environment. Vol. 29. No. 9. Páginas: 975-981.
- Diehl, K; Mitra, S.K; y Pruppacher, H.R. (1998). *A Laboratory Study on the Uptake of HCl, HNO₃, and SO₂ Gas by Ice Crystals and the Effect of These Gases on the Evaporation Rate of the Crystals*. Atmospheric Research. Vol. 47-48. Páginas: 235-244.
- Dikaiakos, J.G; Tsitourisios, C.G; Siskos, P.A; Melissos, D.A; y Nastos, P. (1990). *Rainwater Composition in Athens, Greece*. Atmospheric Environment. Vol. 24B. Páginas 171-176.
- Dufour, L; y Defay, R. (1963). *Thermodynamics of Clouds*. Academic Press. N.Y.
- Eklund, T.J; McDowell, W.H; y Pringle, C.M. (1997). *Seasonal Variation of Tropical Precipitation Chemistry: La Selva, Costa Rica*. Atmospheric Environment. Vol. 31. No. 23. Páginas: 3903-3910.
- Farmer, J.C; y Dawson, G.A. (1982). *Condensation Sampling of Soluble Atmospheric Trace Gases*. Journal of Geophysical Research. Vol. 87. Páginas 8931-8942.
- Fitzgerald, J.W. (1991). *Marine Aerosols: A Review*. Atmospheric Environment. Vol. 25 A. Páginas: 533-545.
- Galloway, J.N. y Likens, G.E. (1978). *The Collection of Precipitation for Chemical Analysis*. Tellus. No. 30. Páginas 71-82.
- Galloway, J.N; Likens, G.E; Keene, W.C; y Miller, J.M. (1982). *The Composition of Precipitation in Remote Areas of the World*. Journal of Geophysical Research. Vol. 87. No. 11. Páginas 8771-8776.
- Galloway, J.N; Knap, A.H; y Church, T.M. (1983). *The composition of Western Atlantic precipitation using shipboard collectors*. Journal of Geophysical Research. Vol. 88. Páginas: 10,859-10,864.
- Galloway, J.N; Keene, W.C; Artz, R.S; Miller, J.M; Church, T.M; y Knap, A.H. (1989). *Process Controlling the Concentrations of SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, H⁺, HCOO_T and CH₃COO_T in Precipitation on Bermuda*. Tellus. Vol. 41 B. Páginas: 427-443.

Granat, L; Hallberg, R.O; y Rodhe, H. (1978). *Maritime sulfate over the North Atlantic*. Atmospheric Environment. Vol. 12. Páginas: 707-713.

Gravenhorst, G. (1978). *Maritime sulfate over the North Atlantic*. Atmospheric Environment. Vol. 12 . Páginas: 707-713.

Guilbault, G.G; Brignac, P.J; y Juneau, M. (1968). *New Substrates for the Fluorometric Determination of Oxidation Enzymes*. Analytical Chemistry. Vol. 40. Páginas 1256-1263.

Hales, J.M; y Dana, M.T. (1979). *Precipitation Scavenging of Urban Pollutants by Convective Storms Systems*. American Meteorological Society. Vol. 18. Páginas 294-315.

Hamilton (1997). *HPLC Column Performance Report*. Hamilton Company, Reno, Nevada.

Hartkamp, H. Y Bachhausen, P. (1987). *A Method for the Determination of Hydrogen Peroxide in Air*. Atmospheric Environment. Vol. 21. Páginas 2207-2213.

Hegg, D.A, y Hobbs, P.V. (1982). *Cloud Water Chemistry and the Production of Sulfate in Clouds*. Atmospheric Environment. Vol. 15. Páginas: 1597-1604.

Heikes, B.G; Lazrus, A.L; Kok, G.L; y Kunen, S.M. (1982). *Evidence for Aqueous Phase Hydrogen Peroxide Synthesis in the Troposphere*. Journal of Geophysical Research. Vol. 87. Páginas 3045-3051.

Hendry, C.D; Berish, C.W; y Edgerton, E.S. (1984). *Precipitation Chemistry at Turrialba, Costa Rica*. Water Resources Research. Vol. 20. No. 11. Páginas: 1677-1684.

Hitchcock, D.R; y Black, M.S. (1984). $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ Evidence of biogenic sulfur oxides in a salt marsh atmosphere. Atmospheric Environment. Vol. 18. Páginas: 1-17.

<http://www.arl.noaa.gov/ready.html>.

Ibusuki, T. (1983). *Influence of Trace Metal Ions on the Determination of Hydrogen Peroxide in Rainwater by Using a Chemiluminescent Technique*. Atmospheric Environment. Vol. 18. Páginas 395-401.

Iribarne, J.V; Barrie, L.A; y Iribarne, A. (1990). *Effect of Freezing on Sulfur Dioxide Dissolved in Supercooled Droplets*. Atmospheric. Environment. Vol. 17. No. 5. Páginas: 1047-1050.

Jacob, P; y Klockow, D. (1992). *Hydrogen Peroxide Measurements in the Marine Atmosphere*. Journal of Atmospheric Chemistry. Vol. 15. Páginas: 353-360.

Jaeschke, W. (1986). *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems*. NATO ASI Series. Springer-Verlag.

Jickells, T; Knap, A; Church, T; Galloway, J; y Miller, J. (1982). *Acid Rain on Bermuda*. Nature. Vol. 297. No. 6. Páginas 55-57.

Junge, C.E; Chagnon, C.W; y Manson, J.E. (1963). J. Meteor. Vol. 18. Página: 81. En Pruppacher, H.R. (1978). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. D. Reidel Publishing Company.

Kelly, T.J; Daum, P.H; y Schwartz, S.E. (1985). *Measurements of Peroxides in Cloudwater and Rain*. Journal of Geophysical Research. Vol. 90. Páginas 7861-7871.

Keuken, M.P; Schoonebeek, C.A.M; Wensveen-Louter, A.V; y Slanina, J. (1988). *Simultaneous Sampling of NH₃, HNO₃, HCl, SO₂ y H₂O₂ in Ambient Air by a Wet Annular Denuder System*. Atmospheric Environment. Vol. 22. Páginas 2541-2548.

Kok, G.L; Darnall, K.R; Winer, A.M; Pitts, J.N; y Gay, B.W. (1978). *Ambient air measurements of hydrogen peroxide and formaldehyde in the California south coast air basin*. Environmental Science and Technology. Vol. 12. Páginas: 1077-1080.

Kok, G.L. (1980). *Measurements of Hydrogen Peroxide in Rainwater*. Atmospheric Environment. Vol. 14. Páginas: 653-656.

Kok, G.L; Thompson, K; and Lazrus, A.L. (1986). *Derivatization technique for the determination of peroxides in precipitation*. Analytical Chemistry. Vol. 58. Pages: 1192-1194.

Lamb, D; y Blumenstein, R. (1987). *Measurement of the Entrapment of Sulfur Dioxide by Rime Ice*. Atmospheric Environment. Vol. 21. No. 8. Páginas: 1765-1772.

Lazrus, A.L; Kok,G.L; Gittlin, S.N; Lind, J.A; and McLaren, S.E. (1985). *Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in atmospheric precipitation*. Analytical Chemistry. Vol. 57. Páginas: 917-922.

- Lazrus, A.L; Kok, G.L; Lind, J.A; Glitin, S.N; Heikes, B.G; and Shetter, R.E. (1986). *Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air*. Analytical Chemistry. Vol. 58. Páginas: 594-597.
- Magaña, V; Amador, J.A; y Medina, S. (1999). *The Midsummer Drought over Mexico and Central America*. Journal of Climate. Vol. 12. Páginas 1577-1588.
- Martin, D; Tsivou, M; Bonsang, B; Abbonel, C; Carsey, T; Springer-Young, M; Pszenny, A; y Suhre, K. (1997). *Hydrogen Peroxide in the Marine Atmospheric Boundary Layer during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange Experiment in the Eastern Subtropical North Atlantic*. Journal of Geophysical Research. Vol. 102. No. D5. Páginas: 6003-6015.
- McDowell, W.H; Ginés, S.C; Asbury, C.E; y Ramos, P.C. (1990). *Influence of Sea Salt Aerosols and Long Range Transport on Precipitation Chemistry at El Verde, Puerto Rico*. Atmospheric Environment. Vol. 24 A. No. 11. Páginas: 2813-2821.
- Miller, W.L. y Kester, D.R. (1994). *Peroxide Variation in the Sargasso Sea*. Marine Chemistry. Vol. 48. Páginas 17-29.
- Mitra, S.K; Barth, S; y Pruppacher, H.R. (1990). *A Laboratory Study on the Scavenging of SO₂ by Snow Crystals*. Atmospheric Environment. Vol. 24 A. No. 9. Páginas: 2307-2312.
- Morris, A.W; y Riley, J.P. (1966). *The Bromide/chlorinity and Sulphate/chlorinity Ratio in Sea Water*. Deep Sea Research. Vol. 13. Páginas 699-705.
- Olszyna, K.J; Meagher, J.F; y Bailey, E.M. (1988). *Gas Phase, Cloud and Rainwater Measurements of Hydrogen Peroxide at a High Elevation Site*. Atmospheric Environment. Vol. 22. Páginas 1699-1706.
- Ortiz, V; Rubio, M.A; y Lissi, E.A. (2000). *Hydrogen Peroxide Deposition and Decomposition in Rain and Dew Waters*. Atmospheric Environment. Vol. 34. Páginas 1139-1146.
- Pandis, S.N; Wexler, A.S; y Seinfeld, J.H. (1995). *Dynamics of Tropospheric Aerosols*. Journal of Physical Chemistry. Vol. 99. Páginas: 9646-9659.
- Panthern, R; y Penzhorn, R. (1980). *Alkyl sulfonic acids in the atmosphere*. Atmospheric Environment. Vol. 14. Páginas: 149-151.

Parungo, F; Nagamoto, C; Hoyt, S; y Bravo, H. (1990). *The Investigation of Air Quality and Acid Rain over the Gulf of Mexico*. Atmospheric Environment. Vol. 24 A. No. 1. Páginas: 109-123.

Peden, E.M; y Skowron, L.M. (1978). *Ionic Stability of Precipitation Samples*. Atmospheric Environment. Vol. 12. Páginas 2343-2349.

Peden, E.M; Bachman, S.R; Brennan, C.J; Demir, B; James, K.D; Kaiser, B.W; Lockard, J.M; Rothert, J.E; Sauer, J; Skowron, L.M; Slater, M.J. (1986). *Development of standard methods for the collection and analysis of precipitation*. Contract CR810780-01. Analytical Chemistry Unit 111. State Water Survey, Champaign, IL.

Possanzini, M; Di Palo, V; y Liberti, A. (1988). *Annular Denuder Method for Determination of H₂O₂ in the Ambient Atmosphere*. The Science of the Total Environment. Vol. 77. Páginas 203-214.

Poulida, O; Schwikowski, M; Baltensperger, U; Staehelin, J; y Gaeggeler, H.W. (1998). *Scavenging of Atmospheric Constituents in Mixed Phase Clouds at the High-Alpine Site Jungfrauoch-Part II. Influence of Riming on the Scavenging of Particulate and Gaseous Chemical Species*. Atmospheric Environment. Vol. 32. No. 23. Páginas: 3985-4000.

Pruppacher, H.R. (1978). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. D. Reidel Publishing Company.

Pruppacher, H.R; y Klett, J.D. (1997). *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Kluwer Academic Publishers.

Raedke, L.F; Hobbs, P.V; y Eltgroth, M.W. (1980). *Scavenging of Aerosol Particles by Precipitation*. J. Appl. Meteor. Vol 19. Páginas: 715-722.

Raynor, G.S; y Hayes, J.V. (1982). *Variation in Chemical Wet Deposition with Meteorological Conditions*. Atmospheric Environment. Vol. 16. No.7. Páginas 1647-1656.

Robinson, E; y Robbins, R.C. (1970). *Gaseous Nitrogen Compound Pollutants from Urban and Natural Sources*. Journal of the Air Pollution Control Association. Vol. 20. No. 5. Páginas: 303-306.

Rondon, A; y Sanhueza, E. (1990). *Seasonal Variation of Gaseous Nitrogen Compounds at a Tropical Savannah Site*. Journal of Atmospheric Chemistry. No. 11. Páginas: 245-254.

Sakugawa, H; y Kaplan, I.R. (1987). *Atmospheric H₂O₂ Measurement: Comparison of Cold Trap Method with Impinger Bubbling Method*. Atmospheric Environment. Vol. 21. Páginas 1791-1798.

Sakugawa, H; Kaplan, I; y Shepard, L.S. (1993). *Measurements of H₂O₂, Aldehydes and Organic Acids in Los Angeles Rainwater: Their Sources and Deposition Rates*. Atmospheric Environment. Vol. 27 B. Páginas 203-219.

Santachiara, G; Prodi, F; y Vivarelli, F. (1995). *Scavenging of SO₂ and HCl During Growth of Ice Crystals by Vapour Diffusion*. Atmospheric Environment. Vol. 29. No. 9. Páginas: 983-987.

Sauer, F; Limbach, S; y Moortgat, G.E. (1997). *Measurements of Hydrogen Peroxide and Individual Organic Peroxides in the Marine Troposphere*. Atmospheric Environment. Vol. 31. No. 8. Páginas: 1173-1184.

Savoie, L.D; Prospero, J.M; y Nees, R.T. (1987). *Washout Ratios of Nitrate, Non-sea-salt Sulfate and Sea-salt on Virginia Key, Florida and on American Samoa*. Atmospheric Environment. Vol. 21. No. 1. Páginas 103-112.

Saylor, R.D; Butt, K.M; y Peters, L.K. (1992). *Chemical Characterization of Precipitation from a Monitoring Network in the Lower Ohio River Valley*. Atmospheric Environment. Vol. 26 A. No. 6. Páginas 1147-1156.

Secretaría de Gobernación y Gobierno del Estado de Quintana Roo. (1987). *Los municipios de Quintana Roo*. Colección: Enciclopedia de los municipios de México. Páginas: 12-16.

Secretaría de Gobernación y Gobierno del Estado de Guerrero. (1988 a). *Los municipios de Guerrero*. Colección: Enciclopedia de los municipios de México. Páginas: 32-39.

Secretaría de Gobernación y Gobierno del Estado de Chiapas. (1988 b). *Los municipios de Chiapas*. Colección: Enciclopedia de los municipios de México. Páginas: 486-492.

Seinfeld, J.H. (1986). *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. John Wiley & Sons, Inc.

Seinfeld, J.H. (1998). *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Inc.

Singh, B; Norbert, M; y Zwack, P. (1987). *Rainfall Acidity as Related to Meteorological Parameters in Northern Quebec*. Atmospheric Environment. Vol. 21. No. 4. Páginas 825-842.

- Twomey, S. (1977). *Atmospheric Aerosols*. Elsevier Scientific Publishing Company.
- Valdez, M.P; y Dawson, G.A. (1989). *Sulfur Dioxide Incorporation into Ice Depositing from the Vapor*. Journal of Geophysical Research. Vol. 94. No. D1. Páginas: 1095-1103.
- Vong, R.J. (1990). *Mid-latitude Northern Hemisphere Background Sulfate Concentration in Rainwater*. Atmospheric Environment. Vol. 24 A. No. 5. Páginas 1007-1018.
- Watts, S.F. (2000). *The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide*. Atmospheric Environment. Vol. 34. Páginas: 761-779.
- Willey, J.D; Kieber, R.J; y Lancaster, R.D. (1996). *Coastal Rainwater Hydrogen Peroxide: Concentration and Deposition*. Journal of Atmospheric Chemistry. Vol. 25. Páginas 149-165.
- Winkler, P. (1986). *Relations between aerosol acidity and ion balance*. In Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems. Edited by W. Jaeschke. Springer-Verlag Berlín Heidelberg. Páginas 269-295.
- Yoshizumi, K; Kazuyuki, A; y Nouchi, I. (1984). *Measurements of the Concentration in Rainwater and of the Henry's Law Constant of Hydrogen Peroxide*. Atmospheric Environment. Vol. 18. Páginas 395-401.
- Yuan, J. Y Shiller, A.M. (2000). *The Variation of Hydrogen Peroxide in Rainwater over the South and Central Atlantic Ocean*. Atmospheric Environment. Vol. 34. Páginas 3973-3980.
- Zika, R; Saltzman, E; Chameides, W.L; y Davis, D.D. (1982). *H₂O₂ Levels in Rainwater Collected in South Florida and the Bahama Islands*. Journal of Geophysical Research. Vol. 87. No. C7. Páginas 5015-5017.
- Zika, R.G; y Saltzman, E. (1982). *Interaction of Ozone and Hydrogen Peroxide in Water: Implications for Analysis of H₂O₂ in Air*. Geophysical Research Letters. Vol. 9. Páginas 231-234.

IMPLEMENTACION DEL METODO FLUORESCENTE PARA LA DETERMINACION DE H₂O₂ EN AGUA DE LLUVIA

El limitado número de mediciones de H₂O₂ en agua de lluvia y la ausencia de mediciones confiables en fase gas, ha resultado en que la mayoría de los datos reportados sean de carácter cualitativo. Por esta razón, para realizar una evaluación cuantitativa de los procesos que controlan los niveles de H₂O₂ atmosférico tanto en fase gas como en fase acuosa, se requiere de un mayor número de mediciones de H₂O₂ en agua de lluvia bajo una gran variedad de condiciones que aseguren su determinación en tiempo real (Zika *et al*, 1982).

❖ METODOS DE COLECCIÓN Y ANALISIS DE PEROXIDO DE HIDROGENO

Colección de H₂O₂ en agua de lluvia.

A causa de las dificultades para el muestreo de H₂O₂ gaseoso, y de la importancia del H₂O₂ disuelto como un oxidante en el agua de nubes, una alternativa propuesta por Kelly *et al* (1985), consiste en medir su concentración acuosa en precipitación o en agua de nubes, de este modo, es posible obtener información cuantitativa de la concentración de H₂O₂. Se han realizado varios estudios para determinar H₂O₂ en muestras de precipitación (Kok, 1980, Kok *et al*, 1986; Zika y Saltzman, 1982; Yoshizumi *et al*, 1984) y las concentraciones reportadas varían de 0.1 μM a 150 μM ($1 \mu\text{M} = 10^{-6} \text{ mol/l}$)

Las muestras de agua de lluvia por lo general son colectadas manualmente en embudos de vidrio, y analizadas de inmediato, sin embargo, algunos autores sugieren que las muestras estabilizadas con ácido para-hidroxifenilacético para su análisis por fluorescencia pueden permanecer estables varios días después de tomada la muestra. (Olszyna *et al*, 1988; Kelly *et al*, 1985).

Determinación de H₂O₂ en agua de lluvia.

Además de las dificultades asociadas con el muestreo en fase gas de H₂O₂, se han encontrado numerosos problemas en las técnicas usadas para su determinación en fase acuosa, incluyendo interferencias con el método del luminol (Kok *et al*, 1978; Ibusuki, 1983). Por esta razón, se han realizado varios esfuerzos para mejorar los métodos existentes (Farmer y Dawson, 1982; Yoshizumi *et al*, 1984), así como también para desarrollar otros métodos de medición de peróxido de hidrógeno (Zika *et al*, 1982).

Tabla A.1.1. Comparación de los diferentes métodos de análisis de H₂O₂ reportados en la literatura.

Método	Ventajas	Desventajas	Referencias
Detección fluorescente del dímero del Ac. P-hidroxifenilacético.	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Determinación de H₂O₂ tanto en fase gas como en fase acuosa. ❖ Alta especificidad. ❖ Estabilidad de las muestras durante varios días. ❖ Es posible realizar muestreos en sitios remotos. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ninguna. 	Keujen <i>et al</i> , 1988; Sakugawa y Kaplan, 1987; Olszyna <i>et al</i> , 1988; Kelly <i>et al</i> , 1985; Zika <i>et al</i> , 1982; Lazrus <i>et al</i> , 1985; Lazrus <i>et al</i> , 1986; Ibusuki <i>et al</i> , 1983; Guilbault <i>et al</i> , 1968.
Determinación colorimétrica de un complejo coloreado de titanio (IV).	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Coloración inmediatamente estable. ❖ Alta especificidad. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Baja sensibilidad. ❖ Límite de detección alto. ❖ Las muestras son muy inestables. ❖ No es posible realizar muestreos en sitios remotos. 	Cohen <i>et al</i> , 1967; Bufalini <i>et al</i> , 1972.
Oxidación de luminol catalizada por Cu (II) o hemin, y detección por luminiscencia.	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Buena linealidad. ❖ Límite de detección bajo. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ El pH de la solución absorbente debe mantenerse arriba de 10 para prevenir interferencias con SO₂. ❖ Se tienen interferencias con ozono. ❖ Las muestras son muy inestables. ❖ No es posible realizar muestreos en sitios remotos. 	Kok <i>et al</i> , 1978; Heikes <i>et al</i> , 1982; Yoshizumi <i>et al</i> , 1984; Hartkamp y Bachhausen, 1987.
Determinación colorimétrica de una solución de KI neutra.	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Se trata de una técnica de análisis muy sencilla. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Se tiene un desarrollo muy lento del color. ❖ Las muestras son muy inestables. ❖ No es posible realizar muestreos en sitios remotos. 	Cohen <i>et al</i> , 1967.
Determinación colorimétrica de una solución de KI catalizada con molibdato.	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Se trata de una técnica de análisis muy sencilla. ❖ Se obtiene un color inmediatamente estable. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Las muestras son muy inestables. ❖ No es posible realizar muestreos en sitios remotos. 	Cohen <i>et al</i> , 1967.
Determinación colorimétrica de un complejo coloreado de tiocianato ferroso.	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Se obtiene un color inmediatamente estable. ❖ Se tiene buena sensibilidad. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Límite de detección alto. ❖ Baja especificidad que puede mejorarse absorbiendo la muestra en sulfato de titanio. ❖ Las muestras son muy inestables. ❖ No es posible realizar muestreos en sitios remotos. 	Cohen <i>et al</i> , 1967; Possanzini <i>et al</i> , 1988; Andraca, 1997.

Como puede observarse a partir de la Tabla A.1.1, en la mayoría de los métodos propuestos para el análisis de H₂O₂, las muestras deben analizarse inmediatamente después de su colección; sin embargo, con el método fluorescente, las muestras estabilizadas con el ácido p-hidroxifenilacético, pueden conservarse durante varios días, permitiendo realizar muestreos en sitios remotos.

En este caso, además de tener la disponibilidad de un equipo de fluorescencia en el laboratorio, todos los sitios de muestreo son considerados como remotos, en función de la distancia al laboratorio; por lo tanto, este método presenta muchas ventajas en comparación con el resto de los métodos reportados, y fue seleccionado como el más apropiado para utilizarse en el presente estudio.

❖ METODOLOGIA

Descripción del método.

Se ha desarrollado una técnica para compuestos acuosos de peróxido que ha sido utilizada por varios autores (Keuken *et al*, 1988; Sakugawa y Kaplan, 1987; Olszyna *et al*, 1988; Kelly *et al*, 1985; Zika *et al*, 1982; Lazrus *et al*, 1985; Ibusuki, 1983), y que combina la sensibilidad de la fluorometría, con la especificidad de las reacciones enzimáticas. Este método proporciona la detección sensible de peróxido de hidrógeno acuoso y peróxidos orgánicos, mediante la formación catalizada enzimáticamente de especies fluorescentes (el dímero del ácido p-hidroxifenilacético) y la especiación de peróxido de hidrógeno y peróxidos orgánicos por una descomposición selectiva de H₂O₂ catalizada enzimáticamente (Guilbault *et al*, 1968; Lazrus *et al*, 1985).

El análisis se realiza mediante la detección fluorescente del dímero del ácido p-hidroxifenilacético, formado a partir de la reacción del ácido p-hidroxifenilacético con H₂O₂ a un pH de 8.5 en presencia de peroxidasa "horseradish" (Guilbault *et al*, 1968). La detección específica de H₂O₂ se lleva a cabo por la destrucción de H₂O₂ por la enzima catalasa, antes de mezclar el reactivo ácido p-hidroxifenilacético. El H₂O₂ es destruido más rápidamente por la catalasa que los peróxidos orgánicos, de modo que, el peróxido de hidrógeno se determina a partir de la diferencia en las señales de fluorescencia obtenidas antes y después de añadir la catalasa.

Generalmente se utiliza un detector de peróxidos de doble canal (Lazrus *et al*, 1985). El instrumento requiere de dos soluciones reactantes: un reactivo fluorescente que contiene 1.6×10^{-3} M de ácido p-hidroxifenilacético, 5×10^{-6} M de peroxidasa "horseradish", y una solución 8.4×10^{-4} M de EDTA en 0.175 M de buffer tris-(hidroximetil)-amino-metano ajustando a un pH de 8.5 con HCl concentrado. Las muestras se inyectan en una corriente de agua desionizada utilizando un loop de 0.5 ml; la adición de la solución de catalasa (0.05 mg de proteína/ml) a la corriente, se realiza automáticamente, y los dos canales, por diferencia, proporcionan la medición directa de H₂O₂. Sin embargo, es posible emplear un detector de peróxidos de un solo canal (Kelly *et al*, 1985; Sakugawa y Kaplan, 1987), basándose en esta misma técnica de análisis. El instrumento requiere de una solución reactante que consiste de 3.3×10^{-3} M de ácido p-hidroxifenilacético, 1.2×10^{-6} M de peroxidasa "horseradish", y 2.1×10^{-4} M de EDTA, en 0.0875 M de buffer tris-(hidroximetil)-amino-metano.

Las muestras se inyectan a una corriente de agua desionizada del mismo modo que con el detector de doble canal. La medición específica del contenido de H₂O₂ en la muestra requiere del análisis de una segunda alícuota de muestra tratada con catalasa (0.01 mg de proteína/ml), seguida de un enjuague de la bomba del detector y de la celda fluorescente para remover cualquier residuo de catalasa, antes del análisis de la segunda muestra. Sin embargo, la adición manual de catalasa, consume más volumen de muestra y tiempo de análisis.

Equipo utilizado.

Se utilizó un detector fluorescente Spectra-System FL3000 (Thermoseparation products), acoplado a una bomba Spectra-System P2000 (Thermoseparation products) y a una interfase Spectra-System SN4000.

Preparación de reactivos.

A continuación se presentan los procedimientos para la preparación de reactivos:

Reactivo Acondicionador.

- Pesar 1.02115 g de Ftálato ácido de potasio y aforar con agua desionizada a 50 ml.
- Pasar la solución anterior a un vaso de precipitado de 100 ml y ajustar el pH a 5.5 utilizando NaOH 10 N (20 g en 50 ml).
- Agregar al vaso de precipitado de 100 ml, 0.01861 g de EDTA.
- Transferir a un matraz de 50 ml para su almacenamiento en refrigeración.

Reactivo Fluorescente.

- Pesar 0.01521 g de ácido para-hidroxi-fenil-acético y 0.0016 g de peroxidasa, aforar con agua desionizada a 10 ml, y almacenar en congelador.

Reactivo Estabilizador.

- Pesar 0.4 g de NaOH y aforar con agua desionizada a 50 ml, y almacenar en refrigerador.

Catalasa.

- Pesar 0.0037 mg de catalasa.

Preparación de estándares.

A continuación se presenta el procedimiento para la preparación de estándares:

1. Estándar de 10,000 µM. Tomar 1.02 ml de H₂O₂ y aforar con agua desionizada a 1000 ml.

2. Estándar de 100 µM. De 1, tomar 2 ml y aforar con agua desionizada a 200 ml.
3. Estándar de 0.15 µM. De 2, tomar 1.5 ml y aforar con agua desionizada a 1000 ml.
4. Estándar de 0.5 µM. De 2, tomar 0.5 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
5. Estándar de 1 µM. De 2, tomar 1 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
6. Estándar de 1.5 µM. De 2, tomar 1.5 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
7. Estándar de 2 µM. De 2, tomar 2 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
8. Estándar de 3 µM. De 2, tomar 3 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
9. Estándar de 5 µM. De 2, tomar 5 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
10. Estándar de 7 µM. De 2, tomar 7 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
11. Estándar de 12 µM. De 2, tomar 12 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
12. Estándar de 15 µM. De 2, tomar 15 ml y aforar con agua desionizada a 100 ml.
13. A concentraciones mayores, el tubo fotomultiplicador se satura, por lo tanto, se requiere realizar diluciones.

Procedimiento de análisis para muestras y estándares.

Forma de inyección. Se trabaja a un flujo de 0.1 ml/min y se usa agua como eluyente, se espera a que se establezca la línea base, se inyecta la muestra, y se lee la respuesta del detector en unidades de fluorescencia (UF). Para realizar la siguiente inyección, es necesario que la línea base se establezca nuevamente.

A continuación se presenta el procedimiento para el análisis de estándares y muestras:

Estándares de H₂O₂.

- Tomar una alícuota de 1.8 ml de estándar de H₂O₂.
- Añadir 0.3 ml de reactivo acondicionador.
- Añadir 0.3 ml de reactivo fluorescente, esperar un minuto.
- Añadir 0.3 ml de reactivo estabilizador.
- Detección fluorescente a un flujo de 0.2 ml/min, con $\lambda=320$ y 410 nm.

Muestras.

Determinación de peróxidos totales:

- Tomar una alícuota de 1.8 ml de muestra.
- Añadir 0.3 ml de reactivo acondicionador.
- Añadir 0.3 ml de reactivo fluorescente, esperar un minuto.
- Añadir 0.3 ml de reactivo estabilizador.
- Detección fluorescente a un flujo de 0.2 ml/min, con $\lambda=320$ y 410 nm.

Determinación de peróxidos orgánicos:

- Tomar otra alícuota de 1.8 ml de muestra.
- Añadir 0.3 ml de reactivo acondicionador.
- Añadir 0.0037 mg de catalasa.
- Añadir 0.3 ml de reactivo fluorescente, esperar un minuto.
- Añadir 0.3 ml de reactivo estabilizador.
- Detección fluorescente a un flujo de 0.1 ml/min, con $\lambda=320$ y 410 nm.

Determinación de peróxido de hidrógeno:

- La cantidad presente de H₂O₂, se determina por diferencia entre los peróxidos totales y los peróxidos orgánicos.

Curva de calibración.

En la Figura A.1.1 se presenta una de las curvas de calibración de este método.

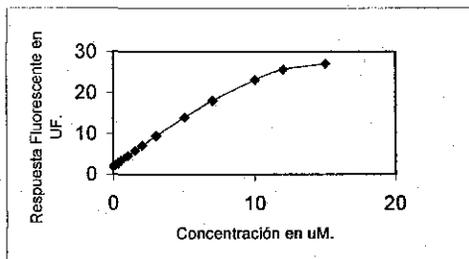


Figura A.1.1. Curva de calibración para la detección fluorescente de H₂O₂.

A partir de la Figura A.1.1 se observa que los datos tienen un comportamiento no lineal, por lo tanto, para obtener las constantes de la curva se consideró una ecuación cuadrática. La curva resultante es: $Y = -0.07958 \cdot X^2 + 2.8931 \cdot X + 1.6695$; con una $r^2=0.9993$.

❖ **RESULTADOS**

Los resultados preliminares (Tabla A.1.2) indican que los peróxidos totales están constituidos por peróxido de hidrógeno, y que la fracción de peróxidos orgánicos es insignificante. Por otro lado, se comprobó que el reactivo fluorescente se descompone después de 1 semana, ya que la respuesta del detector empieza a cambiar; por lo tanto, después de 6 días de uso, se requiere preparar reactivo fresco. Para demostrar esta hipótesis, se preparó un blanco utilizando reactivo fluorescente envejecido y nuevo, las respuestas del detector fueron 13.9 y 2.17 UF respectivamente; se obtiene una gran variabilidad en la respuesta, ya que al envejecer el reactivo fluorescente, las lecturas tienden a incrementar y a perder confiabilidad.

Así mismo, se observó que se obtienen mejores resultados utilizando agua recién desionizada para preparar tanto los estándares como el blanco.

Tabla A.1.2. Resultados preliminares de la implantación del método fluorescente.

Muestra	Conc. Peróxidos totales (µM)	Conc. Peróxidos orgánicos (con catalasa, en µM)	Conc. H ₂ O ₂ (por diferencia, en µM)
CU-18jul.	0.51	0	0.51
CU-20jul.	0.76	0	0.76
CU-24jul.	4.76	0	4.76
RV-15jul.	3.59	0	3.59
std 1 µM	0.97	0	0.97
RV-29jul. E1	10.85	0	10.85
RV-29jul. E2	13.87	0	13.87
CU-31jul.	1.52	0	1.52
CU-1Ago.	2.66	0	2.66

Los resultados obtenidos en el agua de lluvia colectada en la campaña de muestreo del año 2000 en Puerto Morelos, Q Roo, muestran que la concentración promedio de H₂O₂ fue de 7.7 µM, con un mínimo de 0.21 y un máximo de 28.13 µM. Estas concentraciones coinciden con las reportadas para atmósferas marinas por varios autores. Sin embargo, debido a que las muestras fueron preservadas únicamente por congelación inmediata al momento de su colección, y a que la formación y detección fluorescente del dímero fue realizada varias semanas después de la colección de las muestras; fue necesario verificar que los niveles de peróxido de hidrógeno encontrados fueran reales, ya que se ha reportado que los niveles de H₂O₂ sufren un decaimiento durante el periodo de tiempo comprendido entre la colección y el análisis (Ortíz *et al*, 2000).

De este modo, se realizó un seguimiento de las muestras con un alto contenido de H₂O₂ durante varios días después de la primera detección. Como se observa en la Tabla A.1.3, la muestra PM28 después de 30 días de la primera detección, sigue presentando niveles de H₂O₂ muy elevados; probablemente a pesar de su descomposición, la concentración al momento de su colección fue extremadamente alta. Por otro lado, en el caso de la muestra PM36, se observa que después de 26 días (a partir de la primera detección) los niveles de H₂O₂ continúan agotándose. Se puede inferir entonces, que no se obtuvieron estimaciones en tiempo real debido a que los niveles de H₂O₂ experimentaron un rápido decaimiento durante el periodo de tiempo comprendido entre la colección de las muestras y su análisis.

Tabla A.1.3. Seguimiento de las muestras con un alto contenido de H₂O₂ colectadas en Puerto Morelos (2000).

Fecha de colección	Fecha de análisis	Muestra	Respuesta en UF	Conc. de H ₂ O ₂ en μ M
18-Sept.	29-Sept.	PM28Dil.	20.3*3	25.09
18-Sept.	12-Oct.	PM28	>32	>15
18-Sept.	16-Oct.	PM28	>32	>15
18-Sept.	25-Oct.	PM28	>32	>15
18-Sept.	31-Oct.	PM28	>32	>15
24-Sept.	29-Sept.	PM36Dil.	15.9*3	17.59
24-Sept.	12-Oct.	PM36	20.96	8.80
24-Sept.	16-Oct.	PM36	17.61	6.77
24-Sept.	25-Oct.	PM36	10.5	3.36

Por lo tanto, antes de proseguir con las campañas de muestreo fue necesario realizar un estudio del decaimiento de los niveles de H₂O₂ en estándares y muestras después de varios días de su preparación o colección utilizando diferentes métodos de preservación. Esto permitió proponer un protocolo para preservar los niveles reales de H₂O₂ en muestras colectadas en lugares remotos.

Evaluación de los métodos de preservación de H₂O₂ en agua de lluvia reportados en la literatura.

Los métodos de preservación evaluados fueron los siguientes:

- Formación del derivado (dímero fluorescente) inmediatamente después de la colección de la muestra. Algunos autores como Keuken *et al* (1988), Olszyna *et al* (1988) y Kelly *et al* (1985); afirman que en sitios remotos, las muestras estabilizadas con el ácido p-hidroxifenilacético (formación del dímero) pueden conservarse durante varios días bajo condiciones ambiente. En la tabla A.1.4, se presentan los resultados obtenidos para el estándar de 7 μ M y para una muestra colectada en Ciudad Universitaria (CU); y en la Figura A.1.2 se presentan las correspondientes curvas de decaimiento.

A partir de la tabla A.1.4 y de la figura A.1.2, se puede observar que el dímero permanece estable hasta 5 días después de su preparación, a partir del sexto día, en muestras el decaimiento es más notorio (63.3%) que en el caso de los estándares (18.7); sin embargo, en ambos casos, los niveles de H₂O₂ tienden hacia un valor más pequeño que la concentración inicial.

Tabla A.1.4. Decaimiento en estándares y muestras (formación del dímero fluorescente).

Fecha de colección	Fecha de análisis	Muestra	Respuesta en UF	Concentración de H ₂ O ₂ en μM
11-Octubre	12-Octubre	CU11Oct.	8.76	2.64
11-Octubre	13-Octubre	CU11Oct.	8.28	2.45
11-Octubre	16-Octubre	CU11Oct.	7.71	2.22
11-Octubre	18-Octubre	CU11Oct.	4.4	0.97
11-Octubre	11-Octubre	Std 7 μM	17.19	6.54
11-Octubre	12-Octubre	Std 7 μM	17.56	6.74
11-Octubre	16-Octubre	Std 7 μM	18.41	7.22
11-Octubre	18-Octubre	Std 7 μM	14.8	5.32
11-Octubre	25-Octubre	Std 7 μM	14	4.93
11-Octubre	30-Octubre	Std 7 μM	9.1	2.78
11-Octubre	31-Octubre	Std 7 μM	8.6	2.58

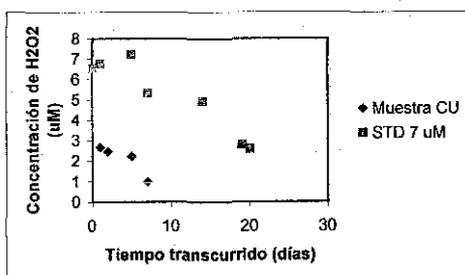


Figura A.1.2. Curva de decaimiento para la muestra CU y el estándar de 7 μM del 11 de Octubre del 2000 (Formación del dímero fluorescente).

- Almacenamiento de la muestra en congelador. Algunos autores (Kok, 1980; Deng y Zuo, 1999) han sugerido que almacenando las muestras a menos de 0°C es posible preservarlas para el análisis de H₂O₂, sin embargo, Sauer *et al* (1997) encontraron que en muestras almacenadas a -18°C, los niveles de peróxido de hidrógeno disminuyen en un 50% después de 6 horas de su colección; esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en las muestras de Puerto Morelos (2000), y se ha comprobado que este método de preservación no funciona.

En la Tabla A.1.5, se presentan los resultados para el estándar de 7 μM y para una muestra colectada en Ciudad Universitaria (CU), y en la figura A.1.3, se presentan las correspondientes curvas de decaimiento.

Tabla A.1.5. Decaimiento en estándares y muestras (congelamiento).

Fecha de colección	Fecha de análisis	Muestra	Respuesta en UF	Concentración de H ₂ O ₂ en μM
11-Octubre	12-Octubre	CU-11Oct.	8.76	2.64
11-Octubre	13-Octubre	CU-11Oct.	4.98	1.18
11-Octubre	16-Octubre	CU-11Oct.	3.21	0.54
11-Octubre	11-Octubre	Std 7 μM	17.19	6.54
11-Octubre	12-Octubre	Std 7 μM	10.56	3.39
11-Octubre	16-Octubre	Std 7 μM	10.21	3.24
11-Octubre	25-Octubre	Std 7 μM	1.9	.08

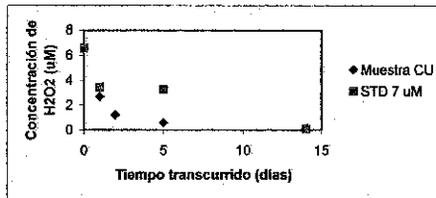


Figura A.1.3. Curva de decaimiento para la muestra de CU y el estándar de 7 μM del 11 de Octubre del 2000 (congelamiento).

A partir de la tabla A.1.5 y de la figura A.1.3, se puede observar que la preservación de muestras mediante su almacenamiento a menos de 0°C no es suficiente para preservar los niveles de H₂O₂, ya que el decaimiento de la concentración después de 5 días es muy pronunciado tanto para estándares (50.45%) como para muestras (79.55%).

- Filtración de las muestras. Deng y Zuo (1999) afirman que en las muestras filtradas los niveles de H₂O₂ no disminuyen con el tiempo. En la tabla A.1.6 y en la figura A.1.4, se presentan los resultados de las pruebas y las curvas de decaimiento del derivado y muestra filtrados; así como del derivado y la muestra sin filtrar.

Como puede observarse en la tabla A.1.6 y en las figura A.1.4, la filtración de la muestra o del derivado, no ejerce ningún efecto en la preservación de H₂O₂.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Tabla A.1.6. Decaimiento en muestras (filtración).

Fecha de colección	Fecha de análisis	Muestra	Respuesta en UF	Concentración de H ₂ O ₂ en µM
22-Octubre	23-Octubre	CH22Oct. Derivado sin Filtrar	5.7	1.45
22-Octubre	25-Octubre	CH22Oct. Derivado sin Filtrar	4.7	1.08
22-Octubre	30-Octubre	CH22Oct. Derivado sin Filtrar	0	0
22-Octubre	23-Octubre	CH22Oct. Derivado Filtrado	4.1	0.86
22-Octubre	25-Octubre	CH22Oct. Derivado Filtrado	3	0.47
22-Octubre	30-Octubre	CH22Oct. Derivado Filtrado	0	0
22-Octubre	23-Octubre	CH22Oct. Filtrada	0	0
22-Octubre	23-Octubre	CH22Oct. Sin filtrar	0	0

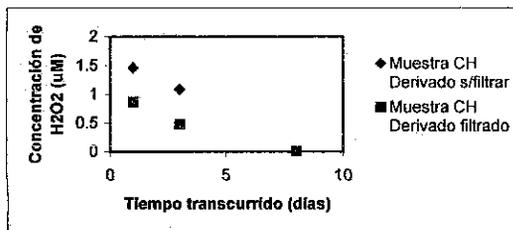


Figura A.1.4. Curva de decaimiento para la muestra CH del 22 de Octubre del 2000 (filtración).

- Acidificación. Ortiz *et al* (2000) encontraron que más del 70% de los peróxidos colectados en muestreadores de lluvia acidificados (pH<2) están presentes después de almacenar la muestra durante 40 hrs a temperatura ambiente y en la obscuridad.
- Estanato. Por otro lado, algunos autores (Sauer *et al*, 1997) proponen utilizar estanato de sodio para preservar las muestras para el análisis de peróxido de hidrógeno. En la tabla A.1.7, se presentan los resultados de la evaluación de ácido nítrico (pH<2) y estanato de sodio, como preservadores tanto en muestras como en sus derivados.

Tabla A.1.7. Decaimiento en muestras (acidificación y adición de estanato).

Fecha de colección	Fecha de análisis	Muestra	Respuesta en UF	Concentración de H ₂ O ₂ en µM
27-Octubre	30-Octubre	OZ27Oct.HNO ₃	2.3	0.22
27-Octubre	30-Octubre	OZ27Oct.Estanato	2.2	0.18
27-Octubre	30-Octubre	OZ27Oct.HNO ₃ Derivado.	0	0
27-Octubre	30-Octubre	OZ27Oct.Estanato Derivado	0	0

Como puede observarse en la tabla A.1.7, ni la adición de ácido nítrico ni la adición de estanato de sodio ejercen un efecto favorable para la preservación de peróxido de hidrógeno en las muestras y en el derivado.

Por otro lado, en la tabla A.1.8, se presenta una comparación de los resultados obtenidos almacenando la muestra y el derivado, tanto en refrigeración como a menos de 0°C.

Tabla A.1.8. Decaimiento en muestras (refrigeración y congelamiento).

Fecha de colección	Fecha de análisis	Muestra	Respuesta en UF	Concentración de H ₂ O ₂ en µM
27-Octubre	30-Octubre	OZ27Oct. Refrigerada	10	3.15
27-Octubre	31-Octubre	OZ27Oct. Refrigerada	5.4	1.34
27-Octubre	30-Octubre	OZ27Oct. Congelada	5	1.19
27-Octubre	31-Octubre	OZ27Oct. Congelada	2.7	0.36
27-Octubre	30-Octubre	OZ27Oct. Derivado Refrigerado	16	5.92
27-Octubre	31-Octubre	OZ27Oct. Derivado Refrigerado	15.8	5.81
27-Octubre	30-Octubre	OZ27Oct. Derivado Congelado	0	0
27-Octubre	31-Octubre	OZ27Oct. Derivado Congelado	0	0

Se puede observar que el congelamiento tanto de la muestra como del derivado, no ejerce ningún efecto de preservación en los niveles de H₂O₂ presentes en el agua de lluvia. El decaimiento observado en el dímero almacenado en refrigeración fue de 1.86% después de 4 días; mientras que el de la muestra preservada en refrigeración fue de 57.4% en 4 días.

Considerando que los niveles de peróxido de hidrógeno encontrados en el derivado instantáneo fueron mayores en un 47% a los de la muestra refrigerada, se infiere que la concentración real fue de 5.92 µM.

Protocolo de preservación de muestras.

La formación del dímero en el momento del muestreo y su almacenamiento inmediato en refrigeración permite la medición en tiempo real de los niveles de H₂O₂ en agua de lluvia, y garantiza su mínima descomposición con el tiempo, dando un margen de 5 a 6 días para su análisis en el laboratorio.

Variación en blancos.

Durante la elaboración de las curvas de calibración se tiene mucha variación en los blancos, con valores que fluctúan entre 0.35 y 7.3 UF, con variaciones subsecuentes en la curva de calibración. Por esta razón, se realizaron pruebas que incluyen el uso de agua destilada hervida, agua recién desionizada, formación del dímero para el blanco utilizando reactivo fluorescente usado y reactivo fluorescente recién preparado, utilizando agua desionizada expuesta a la luz solar, utilizando agua desionizada almacenada en la obscuridad, y utilizando agua desionizada almacenada en refrigeración y en la obscuridad; siendo estas dos últimas alternativas las que proporcionaron blancos relativamente más bajos y con los cuales se obtuvieron mejores curvas de calibración.

Dilución de muestras.

Debido a que a concentraciones > 15 µM, el tubo fotomultiplicador se satura, no es posible realizar la detección directa, por lo tanto, para ampliar el rango de concentraciones medibles por el detector fue necesario realizar diluciones de las muestras (Tabla A.1.9).

Como puede observarse, la dilución 1:2 funciona cuando se lleva a cabo en el sitio con la inmediata formación del dímero fluorescente (muestras del barco), sin embargo, con este método se tiene la desventaja de únicamente detectar niveles de H₂O₂ menores o iguales a 35 µM y se emplea el doble de reactivo. Para poder detectar niveles mayores a 35 µM, se deben realizar diluciones de 1:5, sin embargo, en este caso, la dilución 1:5 en el sitio no funciona muy bien para el caso de muestras. Por otro lado, cuando la dilución 1:5 se realiza en el laboratorio a partir del dímero fluorescente formado en el sitio, se tiene la ventaja de que las concentraciones obtenidas en muestras y estándares son reproducibles y se ahorra reactivo en comparación a las diluciones 1:2 y 1:5 realizadas en el sitio; sin embargo, sólo es posible detectar hasta 70 µM de H₂O₂.

ANEXO 1: IMPLEMENTACION DEL METODO FLUORESCENTE PARA LA DETERMINACION DE H₂O₂ EN AGUA DE LLUVIA

Tabla A.1.9. Dilución de muestras y estándares.

Muestra	Respuesta en UF sin diluir	Conc. de H ₂ O ₂ en µM (Sin diluir)	Respuesta en UF de la dilución	Conc. de H ₂ O ₂ en µM (de la dilución)	Conc. Final de H ₂ O ₂ en µM
CH-24 Abril E1F1	32.7	15.65	11.5 (1:5)	2.99	14.95
CH-24 Abril E1F2	19.4	6.51	7.5 (1:5)	1.42	7.1
RV-28 Abril (granizo)	30.1	16.79	8.2 (1:5)	2.93	14.65
Barco E1F1	33.3	19.12	22 (1:2)	10.55	21.12
Barco E1F2	10.5	3.87	6.1(1:2)	1.62	3.24
Barco E1F3	7.1	2.12	4.8 (1:2)	0.98	1.96
Barco E1F4	7.4	2.27	4.7(1:2)	0.93	1.86
Barco E1F5	19.3	8.86	11.1 (1:2)	4.19	8.38
Barco E6	20.2	9.42	10.6 (1:2)	3.92	7.85
Barco E8F3	32.7	18.58	19.2 (1:2)	8.8	17.60
Barco E8F4	31.9	17.88	18.7 (1:2)	8.5	17
Barco E10F2	23.6	11.61	13.6 (1:2)	5.55	11.1
Barco E10F3	24.6	12.29	14.3 (1:2)	5.94	11.88
Barco E10F4	21.1	9.98	12 (1:2)	4.67	9.35
Barco E10F5	28.3	14.97	16.1 (1:2)	6.96	13.92
Barco E10F6	28	14.74	16.5 (1:2)	7.19	14.38
Barco E10F7	29.4	15.82	18(1:2)	8.07	16.15
Barco E10F8	37.4	23.28	23.3 (1:2)	11.41	22.83
Barco E11F1	28	14.74	16.1 (1:2)	6.96	13.92
Barco E11F2	14.7	6.16	8.6 (1:2)	2.89	5.77
RV-2 Junio	17.8	9.02	9.8 (1:2)	4.5	9
RV-2 Junio	17.8	9.02	4.4 (1:5)	2.08	10.42
*Oz-8 Junio E1F1	24.6	12.52	5.6 (1:5)	2.5	12.53
*Oz-8 Junio E1F1	24.6	12.52	(1:10)	24.28	12.14

*La dilución fue realizada en el laboratorio a partir del dímero formado en el sitio, para el resto de las muestras, la dilución fue realizada en el sitio e inmediatamente se formó el dímero.

Por otro lado, al realizar diluciones 1:10 en el laboratorio a partir de los dímeros, las concentraciones obtenidas son reproducibles, se ahorra reactivo en comparación a las diluciones 1:2 y 1:5 realizadas en el sitio, y es posible detectar hasta 100 µM de H₂O₂, utilizando una misma curva de calibración para interpolar cualquier valor.

Pruebas adicionales.

Para determinar el tiempo mínimo de colección de fracciones en un mismo evento (muestreos secuenciales), de modo que se degraden lo menos posible los niveles de H₂O₂ presentes en el agua de lluvia, se realizó una prueba adicional que consistió en formar el dímero a diferentes tiempos a partir de una misma muestra. Los resultados se presentan en la tabla A.1.10.

Tabla A.1.10. Resultados de las pruebas adicionales.

Muestra	Respuesta en UF	Conc. de H ₂ O ₂ en μM
CH-13 Jun E1 (dímero formado a las 17:56 hrs)	32.3	17.62
CH-13 Jun E1 (dímero formado a las 18:30 hrs)	30.1	15.67
CH-13 Jun E1 (dímero formado a las 19:00 hrs)	28.1	14.13
CH-13 Jun E1 (dímero formado a las 22:00 hrs)	20.7	9.45

Como puede observarse en la tabla A.1.10, si el dímero se forma después de media hora de colectada la muestra, se tiene una variación de 11%, mientras que si la formación del dímero se realiza 1 y 4 hrs después, se tienen variaciones de 19.8%, y 46.37% respectivamente. Por lo tanto, para medir concentraciones en tiempo real se tiene un plazo máximo de 30 minutos después de colectada la muestra para formar el dímero fluorescente; sin embargo, para asegurar que las variaciones sean menores al 11%, se deben tomar fracciones cada 15 minutos durante el transcurso del evento.

ANEXO 2

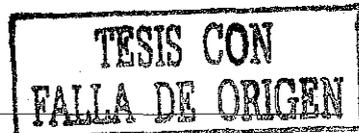
RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

En la Tabla A.2.1 se presentan los resultados reportados por otros trabajos en sitios costeros y marinos del Caribe.

Tabla A.2.1. Concentraciones promedio ($\mu\text{Eq/l}$) de los diferentes iones reportadas por otras investigaciones en el Caribe.

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃	NH ₄ ⁺	H ⁺	(SO ₄ ²⁻) _{XS}	Referencias
38.9	2.3	7.1	10.1	17.7	47.6	5.3	8.7	5.4	12.9	Eklund <i>et al</i> (1997) La Selva, Costa Rica
66	1.8	8.5	15	17	82	4.3	2.9	7.5	8.5	McDowell <i>et al</i> (1990) El Verde, Puerto Rico
75.4	4.1	6.6	8.8	-	-	7.5	8.9	19	-	Clark <i>et al</i> (1998) Monteverde, Costa Rica para $u \geq 2$ m/seg
78	2.1	3.4	1.2	-	-	3.4	3.3	13.8	-	Clark <i>et al</i> (1998) Monteverde, Costa Rica para $u < 2$ m/seg
11.3	3.84	2.99	4	8.96	14.95	1.42	4.26	3.5	7.5	Hendry <i>et al</i> (1984) Turrialba, Costa Rica
164.95	3.41	10.8	38.83	27.15	185.33	1.73	6.83	13.16	6.83	Galloway <i>et al</i> (1983) Barco SS Doric Nueva York-Bermuda
116.48	16.24	9.52	21.81	28.76	142.56	7.09	3.73	21.54	14.42	Galloway <i>et al</i> (1983) Barco SS Oceanic NY-Bermuda-Nassau
115.9	3.4	10	27.8	28.1	138.1	4.4	2.8	13.1	14.1	Galloway <i>et al</i> (1989) Bermuda
128.7	5.8	17.8	28.6	25.4	150.7	11.4	6.4	4.46	9.7	Bravo <i>et al</i> (2000) Pto Morelos
147	4.3	9.7	34.5	36.3	175	5.5	3.8	16.2	18.3	Galloway <i>et al</i> (1982) Bermuda

En la Tabla A.2.2 se presentan los resultados para muestras individuales de lluvia obtenidos en Acapulco, Gro.



ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN
CADA SITIO DE MUESTREO

Tabla A.2.2. Resultados obtenidos en la primera campaña de muestreo en Acapulco (C1).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)
24-Ago	32.19	4.09	10.48	9.05	9.97	17.91	7.14	45.42	0.60
24-Ago	16.53	0.51	1.25	4.11	3.20	8.95	4.29	21.16	1.78
24-Ago	20.88	0.51	2.40	4.94	0.00	7.70	2.93	25.39	0.89
25-Ago	70.47	2.05	9.98	14.81	0.00	9.16	2.43	73.34	0.58
25-26 Ago	28.71	0.77	3.09	7.41	3.56	4.79	0.57	40.62	0.72
26-Ago	29.14	0.64	1.90	7.41	2.14	4.58	14.29	35.54	1.02
26-Ago	21.31	0.49	1.85	5.76	2.14	5.62	3.93	30.18	0.85
26-Ago	33.06	0.84	2.89	9.05	2.14	6.25	0.99	50.78	1.05
26-Ago	14.80	0.28	1.05	3.29	1.42	2.71	0.21	18.34	0.91
26-Ago	32.62	0.90	2.35	9.05	4.95	9.16	1.94	45.42	1.05
26-Ago	25.23	0.61	2.15	6.58	5.70	6.66	1.86	32.72	1.74
26-Ago	8.26	0.18	0.95	1.65	0.00	3.12	0.64	9.87	1.41
26-Ago	5.65	0.23	0.30	0.82	0.00	1.98	1.14	6.77	1.41
24-Ago*	32.62	1.36	14.47	9.88	7.13	17.49	5.64	61.21	---
25-26 Ago*	26.53	0.82	5.00	7.41	0.00	5.00	1.43	33.85	1.38
26-Ago*	19.57	0.49	2.50	4.12	5.70	4.58	1.86	18.34	---
Promedio	26.09	0.92	3.91	6.58	3.00	7.23	3.20	34.31	1.1

* Muestras compuestas.

--- Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

En la Tabla A.2.3 se presentan los resultados para muestras individuales de lluvia obtenidos en Cancún, Q Roo.

Tabla A.2.3. Resultados obtenidos en la primera campaña de muestreo en Cancún (C1).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)	NO ₂ ⁻ (µeq/l)
1-Oct	107.00	5.12	107.29	24.70	2.84	26.03	2.14	129.20	0.14	2.14
1-Oct	141.37	3.32	26.45	25.51	6.41	22.45	2.86	141.04	---	1.43
1-Oct	57.42	1.79	30.94	11.52	2.84	10.20	2.14	66.57	---	4.28
1-Oct	151.81	4.09	20.46	32.92	---	19.78	2.86	157.40	---	3.56
2-Oct	31.75	3.32	27.94	6.58	4.27	15.20	2.14	32.44	0.48	4.28
2-Oct	27.84	3.84	18.96	5.76	---	5.83	1.43	31.88	---	4.28
2-Oct	7.83	0.28	3.49	1.65	2.14	2.92	1.43	18.34	1.12	3.56
2-Oct	14.79	2.05	10.48	1.65	2.14	3.75	0.00	13.26	---	3.56
2-Oct	17.40	2.05	14.47	2.47	---	8.12	2.14	13.54	---	3.56
2-Oct*	19.57	1.02	7.49	3.29	4.98	3.54	1.43	19.47	1.09	2.85
Promedio	57.68	2.69	26.80	11.60	3.66	11.78	1.86	62.31	0.71	3.35

* Muestras compuestas.

--- Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN
CADA SITIO DE MUESTREO

En la Tabla A.2.4 se presentan los resultados para muestras individuales de lluvia obtenidos en Tapachula, Chis.

Tabla A.2.4. Resultados obtenidos en la primera campaña de muestreo en Tapachula (C1).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)
25-Ago	16.53	2.81	16.47	4.36	17.82	19.57	13.57	19.46	7.59
25-Ago	9.57	0.61	3.59	2.47	13.54	18.11	6.57	13.54	2.63
25-Ago	8.70	0.77	1.20	1.81	8.55	10.62	3.57	8.74	2.75
26-Ago	6.09	0.90	5.49	1.65	9.97	7.70	4.14	7.62	---
26-Ago	29.14	4.86	8.98	8.23	24.23	16.45	19.29	73.06	0.54
27-Ago	9.13	2.05	3.49	2.30	32.79	19.57	21.43	48.24	11.5
27-Ago	8.70	2.05	3.49	2.30	14.25	10.41	4.00	12.13	2.4
27-Ago	3.48	1.02	1.15	0.33	7.13	5.00	2.21	3.67	0.95
27-Ago	1.35	0.51	1.85	0.08	5.70	3.12	2.07	1.72	1.82
27-Ago	3.09	1.02	1.70	0.41	8.55	7.29	7.86	8.46	1.51
27-Ago	0.30	0.20	0.25	0.00	3.21	4.37	3.07	0.87	1.74
27-Ago	1.22	0.59	0.10	0.00	2.49	3.75	1.93	0.93	1.12
28-Ago	13.48	1.30	4.79	2.80	7.84	18.74	7.14	25.11	14.8
24-Sep	12.61	3.58	14.47	3.62	36.35	28.11	1.07	27.08	21.4
25-Sep	3.91	1.79	7.98	1.32	25.66	20.61	2.57	11.28	2.24
Promedio	8.49	1.60	5.00	2.11	14.54	12.90	6.70	17.46	5.21

--- Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

En la Tabla A.2.5 se presentan los resultados para muestras individuales de lluvia obtenidos en Puerto Morelos, Q Roo durante la campaña C2.

Tabla A.2.5. Resultados obtenidos en la segunda campaña de muestreo en Puerto Morelos (C2).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)
27-Ago	285.78	6.70	25.65	59.42	---	40.39	18.58	310.29	16.22
28-Ago	120.05	2.79	11.08	21.98	5.84	16.45	21.43	99.29	8.13
29-Ago	---	---	---	---	12.83	27.48	37.87	188.43	19.05
30-Ago	---	---	---	---	14.25	28.73	322.23	108.60	331.13
30-Ago	250.98	5.55	22.26	46.75	8.55	33.52	126.46	249.08	74.13
30-Ago	---	---	---	---	10.69	18.32	226.49	98.73	181.97
06-Sep	127.45	3.15	32.14	27.98	8.55	30.39	27.86	135.97	5.89
06-Sep	80.90	1.89	7.68	16.87	7.84	19.36	57.87	68.55	38.90
06-Sep	59.59	0.79	3.99	9.88	1.99	12.49	292.22	43.72	245.47
06-Sep	47.41	1.30	3.21	10.12	3.21	13.33	212.19	52.75	208.93
06-Sep	---	---	---	---	2.14	16.66	305.79	129.19	316.23
07-Sep	55.24	0.97	3.34	10.78	7.84	8.54	81.45	61.49	51.29
07-Sep	36.97	0.49	1.75	6.42	1.78	9.37	82.16	37.24	67.61
07-Sep	24.79	0.36	1.25	5.27	1.57	6.45	60.73	31.03	54.95
07-Sep	36.97	0.64	1.75	29.71	3.92	12.28	48.58	45.42	58.88
07-Sep	75.25	1.46	11.78	23.37	2.14	14.37	67.16	75.32	53.70

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

Tabla A.2.5 (Continuación.-). Resultados obtenidos en la segunda campaña de muestreo en Puerto Morelos (C2).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)
07-Sep	306.66	5.81	12.87	59.92	---	33.31	10.72	290.55	22.91
08-Sep	---	---	---	---	---	79.95	134.32	637.52	147.91
11-Sep	177.90	5.24	13.62	37.86	5.92	31.44	24.29	190.13	11.22
11-Sep	77.43	1.51	2.79	17.20	---	15.82	14.29	93.37	20.89
11-Sep	199.22	5.01	8.38	45.43	---	28.32	13.57	212.98	22.39
11-Sep	108.31	2.81	5.09	24.12	---	17.49	20.00	128.63	19.50
11-Sep	36.54	0.79	1.25	8.15	4.63	12.4927	10.00	48.52	15.14
11-Sep	15.66	0.59	1.49	3.21	4.70	8.33	12.86	18.05	16.22
13-Sep	73.08	2.02	3.64	16.38	9.27	16.45	10.00	82.65	12.88
13-Sep	10.44	0.15	0.09	2.14	3.99	4.58	2.93	10.72	5.62
13-Sep	150.94	4.65	7.68	33.33	4.70	26.23	7.86	160.23	16.98
18-Sep	---	---	---	---	8.55	27.69	39.29	164.17	---
19-Sep	303.61	8.21	22.01	98.77	---	45.39	76.44	286.88	40.74
19-Sep	87.43	1.66	4.84	20.58	5.84	16.66	26.44	105.78	33.88
23-Sep	46.11	2.35	12.03	10.78	4.99	12.28	3.43	57.55	3.80
23-Sep	44.80	1.51	6.696	10.29	8.55	21.24	6.79	53.59	9.55
23-Sep	233.58	10.23	86.48	38.68	7.84	77.87	8.57	165.30	1.10
24-Sep	247.94	8.90	45.46	33.00	6.13	58.09	12.15	186.18	---
24-Sep	---	---	---	---	17.11	66.63	15.72	156.84	169.82
25-Sep	---	---	---	---	5.20	86.82	23.58	327.50	---
27-Sep	---	---	---	---	12.12	46.01	49.29	101.55	---
Promedio	118.61	3.13	12.89	26.01	6.76	28.14	67.88	140.91	69.80

--- Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

En la Tabla A.2.6 se presentan los resultados para muestras individuales de lluvia obtenidos en el Océano Pacífico a bordo del B/O "PUMA".

Tabla A.2.6. Resultados obtenidos en la tercera y cuarta campañas de muestreo a bordo del B/O "PUMA" en el Océano Pacífico (C3 y C4).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)
23-MAYO	345.74	13.15	33.22	122.62	14.29	49.79	8.57	480.28	2.29
23-MAYO	54.76	1.37	0.25	7.04	6.43	14.17	1.36	87.61	2.09
23-MAYO	23.60	0.08	0.25	4.54	4.29	4.79	0.64	24.79	1.32
23-MAYO	19.70	0.08	0.25	4.54	1.71	---	1.43	23.94	1.91
24-25 MAYO	266.91	6.95	0.25	42.20	19.29	43.75	4.64	269.58	0.98
25 MAYO	353.43	7.75	0.25	19.65	8.57	22.92	5.0	130.42	0.60
25 MAYO	97.70	1.61	0.25	11.56	10.0	26.21	3.07	73.24	2.04
25 MAYO	34.36	0.29	0.25	4.78	14.29	18.13	3.29	42.25	1.10
25 MAYO	34.0	0.08	0.25	5.26	7.86	14.38	2.0	44.51	3.55
25 MAYO	171.39	1.63	0.25	18.66	8.57	20.21	2.14	103.94	2.51
25 MAYO	32.62	0.08	0.25	5.27	5.64	9.17	1.0	43.10	1.02
25 MAYO	26.09	0.08	0.25	4.54	5.64	7.50	1.14	31.83	1.17
25 MAYO	17.0	0.23	0.25	12.52	5.0	6.25	2.86	26.76	1.15
25 MAYO	31.95	0.43	0.25	4.66	4.71	9.79	1.36	41.97	1.26

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

Tabla A.2.6 (Continuación.-). Resultados obtenidos en la tercera y cuarta campañas de muestreo a bordo del B/O "PUMA" en el Océano Pacífico (C3 y C4).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)
25 MAYO	24.07	0.08	0.25	6.70	13.57	7.29	3.14	52.11	0.83
25 MAYO	34.3	0.08	0.25	5.60	10.71	10.83	1.43	46.2	1.41
25 MAYO	276.43	2.38	0.25	27.76	4.29	18.54	1.0	172.96	1.41
25 MAYO	214.61	2.60	0.25	12.0	---	10.0	1.57	72.88	0.91
25 MAYO	35.40	0.19	39.01	21.57	8.57	10.21	3.0	56.62	1.07
6-SEP	42.3	11.2	9.65	52.46	19.29	55.42	19.29	---	1.23
6-SEP	25.04	6.42	3.0	111.48	6.43	32.08	15.71	---	2.09
Promedio	102.93	2.7	4.24	24.06	8.53	18.35	3.98	96.04	1.45

--- Constituyente no determinado.

En la Tabla A.2.7 se presentan los resultados para muestras individuales de lluvia obtenidos en Puerto Morelos, Q Roo durante la campaña C5.

Tabla A.2.7. Resultados obtenidos en la quinta campaña de muestreo en Puerto Morelos (C5).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)
13-SEP	15.13	0.08	9.5	4.18	---	11.25	4.36	21.97	1.02
13-SEP	2.30	0.08	2.3	0.16	1.21	4.38	4.0	7.32	2.0
13-SEP	3.74	0.08	2.15	0.49	---	4.38	5.79	9.58	1.58
21-SEP	173.85	3.15	4.95	41.15	4.0	37.21	5.86	221.69	3.31
21-SEP	80.22	0.41	0.25	19.43	5.29	16.25	4.5	119.72	1.86
21-SEP	77.35	0.08	0.25	19.26	4.21	14.38	3.93	112.11	3.31
21-SEP	56.70	0.08	0.25	13.03	3.14	11.46	4.43	70.14	3.72
22-SEP	158.43	2.63	7.3	37.38	6.29	34.79	15	196.90	8.71
23-SEP	149.87	2.15	2.75	34.92	9.29	36.88	15.71	184.51	12.02
25-SEP	88.0	0.61	1.85	21.8	6.5	24.38	14.29	124.51	8.32
25-SEP	99.48	0.28	0.25	22.95	3.0	21.04	4.64	127.61	4.79
25-SEP	41.57	0.08	0.25	10.98	2.57	13.33	6.79	59.44	8.71
26-SEP	285.30	6.45	8.15	42.13	3.93	46.67	6.64	---	1.91
26-SEP	180.43	2.89	1.70	38.85	1.93	29.58	4.21	225.92	3.24
26-SEP	119.48	0.72	0.25	28.20	1.86	16.04	1.14	141.97	1.91
26-SEP	169.78	3.17	1.10	36.56	1.14	26.04	5.64	214.61	1.66
26-SEP	178.48	3.35	2.95	38.85	4.5	27.92	5.43	206.2	2.51
26-SEP	184.13	4.17	3.6	39.51	4.71	33.13	7.86	210.99	3.55
26-SEP	152.87	4.81	5.25	35.57	4.0	35.63	5.64	279.44	2.29
27-SEP	175.0	2.46	1.75	37.54	1.14	24.79	2.29	204.79	2.45
27-SEP	153.22	1.97	1.35	33.77	1.14	21.88	1.86	199.72	1.82
27-SEP	126.83	1.10	0.25	36.25	0.86	18.54	2.57	174.65	2.04
27-SEP	87.3	0.13	0.25	21.39	0.93	14.79	1.57	124.79	2.09
27-SEP	49.61	0.08	0.25	12.38	0.43	6.88	---	67.32	1.29
27-SEP	202.57	2.97	2.85	41.8	1.43	27.92	3.0	242.82	2.29
27-SEP	164.96	1.97	1.15	38.2	1.36	24.38	3.93	199.72	2.19
27-SEP	75.26	0.08	0.25	18.77	1.29	13.33	2.50	86.76	4.79

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN
CADA SITIO DE MUESTREO

Tabla A.2.7 (Continuación.-). Resultados obtenidos en la quinta campaña de muestreo en Puerto Morelos (C5).

Fecha	Na ⁺ (µeq/l)	K ⁺ (µeq/l)	Ca ²⁺ (µeq/l)	Mg ²⁺ (µeq/l)	NH ₄ ⁺ (µeq/l)	SO ₄ ²⁻ (µeq/l)	NO ₃ ⁻ (µeq/l)	Cl ⁻ (µeq/l)	H ⁺ (µeq/l)
27-SEP	51.91	0.08	0.25	12.95	1.36	10.83	1.29	63.38	2.14
27-SEP	139.87	1.20	0.3	32.95	0.57	18.33	2.14	157.18	1.66
27-SEP	43.65	0.08	0.25	10.08	0.93	7.29	1.64	55.49	2.0
27-SEP	48.83	0.08	0.25	12.13	1.43	9.79	1.5	61.13	1.58
27-SEP	2.26	0.08	0.25	0.07	1.57	1.83	0.64	7.32	1.74
28-SEP	92.96	0.20	0.25	22.21	1.43	17.92	1.41	111.83	1.62
28-SEP	114.0	0.66	0.25	26.72	0.86	16.46	0.86	129.58	2.51
28-SEP	174.09	2.12	1.50	35.25	1.36	22.50	2.71	193.52	1.82
28-SEP	268.43	4.78	5.95	60.16	1.79	36.67	4.36	250.99	6.03
28-SEP	299.04	5.52	6.3	65.08	1.0	40.67	1.50	---	2.69
28-SEP	117.48	0.54	0.25	27.38	1.07	26.67	2.21	148.17	1.15
28-SEP	83.83	0.08	0.25	18.36	2.14	15.0	2.36	106.48	2.34
28-SEP	22.57	0.08	0.25	5.57	---	5.83	0.79	33.24	2.29
3-OCT	181.83	3.12	20.35	37.87	3.57	31.88	6.64	200.0	0.95
4-OCT	56.78	0.08	0.25	13.36	3.64	13.96	2.29	72.96	3.02
4-OCT	53.74	0.08	0.25	12.54	2.0	10.0	2.36	29.30	3.89
Promedio	116.21	1.51	2.33	25.87	2.52	20.43	4.24	133.07	3.09

--- Constituyente no determinado.

En la Tabla A.2.8 se presenta la estadística descriptiva para la primera campaña de muestreo realizada en Acapulco, Gro.

Tabla A.2.8. Estadística descriptiva obtenida en la primera campaña de muestreo en Acapulco (C1).

N=16									
Parámetro	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ⁺
Media	26.09	0.92	3.91	6.58	3.00	7.23	34.31	3.21	1.1
Error típico	3.65	0.24	1.02	0.87	0.75	1.16	4.54	0.88	0.10
Mediana	25.88	0.63	2.37	6.99	2.14	5.93	33.29	1.89	1.04
Moda	32.62	0.51	---	9.05	---	9.16	45.42	1.86	1.04
Desviación estándar	14.62	0.96	4.08	3.49	2.99	4.65	18.16	3.53	0.39
Valor mínimo	5.65	0.18	0.30	0.82	0	1.98	6.77	0.21	0.57
Valor máximo	70.47	4.09	14.47	14.81	9.97	17.91	73.34	14.29	1.77
Nivel de confianza (95%)	7.79	0.51	2.17	1.86	1.59	2.48	9.67	1.88	0.22

En la Tabla A.2.9 se presenta la estadística descriptiva para la primera campaña de muestreo realizada en Cancún, Q Roo.

Tabla A.2.9. Estadística descriptiva obtenida en la primera campaña de muestreo en Cancún (C1).

N=10									
Parámetro	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ⁺
Media	57.68	2.69	26.8	11.6	3.66	11.78	62.31	1.86	0.71
Error típico	17.4	0.47	9.39	3.7	0.61	2.7	18.29	0.26	0.24
Mediana	29.79	2.69	19.71	6.17	2.85	9.16	32.16	2.14	0.79
Moda	—	3.32	—	1.65	2.85	—	—	2.14	—
Desviación estándar	55.03	1.5	29.69	11.7	1.62	8.53	57.84	0.84	0.48
Valor mínimo	7.83	0.28	3.49	1.65	2.14	2.91	13.26	0.00	0.14
Valor máximo	151.81	5.11	107.28	32.92	6.41	26.02	157.4	2.86	1.12
Nivel de confianza (95%)	39.37	1.07	21.24	8.36	1.49	6.11	41.37	0.59	0.76

En la Tabla A.2.10 se presenta la estadística descriptiva para la primera campaña de muestreo realizada en Tapachula, Chis.

Tabla A.2.10. Estadística descriptiva obtenida en la primera campaña de muestreo en Tapachula (C1).

N=15									
Parámetro	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ⁺
Media	8.49	1.60	5.00	2.11	14.54	12.9	17.46	6.70	5.21
Error típico	1.94	0.33	1.29	0.56	2.74	2.00	5.12	1.65	1.69
Mediana	8.70	1.02	3.49	1.81	9.97	10.60	11.28	4.00	2.31
Moda	8.70	2.04	3.49	2.30	8.55	19.57	—	—	—
Desviación estándar	7.49	1.3	4.99	2.16	10.60	7.73	19.84	6.40	6.33
Valor mínimo	0.30	0.20	0.09	0.00	2.49	3.12	0.87	1.07	0.53
Valor máximo	29.14	4.86	16.46	8.23	36.34	28.1	73.06	21.40	21.37
Nivel de confianza (95%)	4.15	0.72	2.77	1.20	5.89	4.28	10.99	3.54	3.66

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

En la Tabla A.2.11 se presenta la estadística descriptiva para la segunda campaña de muestreo realizada en Puerto Morelos, QRoo.

Tabla A.2.11. Estadística descriptiva obtenida en la segunda campaña de muestreo en Puerto Morelos (C2).

N=28									
Parámetro	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ⁺
Media	118.60	3.13	12.89	26.01	6.76	28.14	140.90	67.88	69.78
Error típico	17.77	0.53	3.39	4.07	0.71	3.51	19.62	14.66	0.90
Mediana	79.16	1.96	7.18	21.28	5.88	19.36	105.78	26.40	22.90
Moda	36.97	0.79	7.68	10.78	8.55	16.44	—	10.00	16.21
Desviación estándar	94.03	2.81	17.92	21.55	3.87	21.35	119.33	89.19	91.31
Valor mínimo	10.44	0.15	0.09	2.14	1.57	4.58	10.72	2.92	1.09
Valor máximo	306.66	10.23	86.47	98.76	17.1	86.82	637.52	322.22	331.13
Nivel de confianza (95%)	36.46	1.09	6.95	8.36	1.44	7.12	39.78	29.74	32.37

En la Tabla A.2.12 se presenta la estadística descriptiva para la tercera y cuarta campañas de muestreo realizadas en el Océano Pacífico.

Tabla A.2.12. Estadística descriptiva obtenida en las tercera y cuarta campañas de muestreo en el Océano Pacífico (C3 y C4).

N=21									
Parámetro	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ⁺
Media	102.92	2.70	4.24	24.06	8.53	18.35	86.89	3.98	1.69
Error típico	25.32	0.87	2.37	7.32	1.13	3.27	23.86	1.06	0.22
Mediana	34.35	0.43	0.25	11.55	7.85	14.16	46.19	2.14	1.29
Moda	—	0.08	0.25	4.54	8.57	20.20	—	1.35	2.09
Desviación estándar	116.06	3.96	10.84	33.55	5.18	15.02	109.30	4.87	1.03
Valor mínimo	16.99	0.08	0.25	4.54	0.00	0.00	0.00	0.64	0.60
Valor máximo	353.40	13.14	39.01	122.62	19.28	55.40	480.20	19.28	5.12
Nivel de confianza (95%)	52.82	1.80	4.93	15.27	2.36	6.84	49.70	2.21	0.46

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

En la Tabla A.2.13 se presenta la estadística descriptiva para la quinta campaña de muestreo realizada en Puerto Morelos, QRoo.

Tabla A.2.13. Estadística descriptiva obtenida en la quinta campaña de muestreo en Puerto Morelos (C5).

N=43									
Parámetro	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	H ⁺
Media	116.2	1.51	2.33	25.86	2.34	20.43	126.87	4.15	3.09
Error típico	11.34	0.26	0.57	2.31	0.30	1.67	12.10	0.54	0.35
Mediana	114.00	0.61	0.30	26.70	1.42	18.33	124.70	3.00	2.29
Moda	—	0.08	0.25	38.85	—	4.37	7.32	4.35	2.29
Desviación estándar	74.40	1.76	3.70	15.18	1.97	10.96	79.37	3.57	2.35
Valor mínimo	2.26	0.08	0.25	0.06	0.00	1.83	0.00	0.00	0.95
Valor máximo	299.04	6.44	20.35	65.08	9.28	46.67	279.40	15.7	12.02
Nivel de confianza (95%)	22.89	0.54	1.14	4.67	0.61	3.37	24.40	1.10	0.72

En la Tabla A.2.14 se presenta el balance iónico y el pH obtenidos en la primera campaña de muestreo realizada en Acapulco (C1).

Tabla A.2.14. Balance de iones y pH obtenidos en Acapulco (C1).

Fecha	Suma de cationes (µeq/l)	Suma de aniones (µeq/l)	Balance de iones (µeq/l)	pH (Unidades)
24-Ago	85.92	-88.37	-2.45	6.22
24-Ago	32.75	-43.35	-10.6	5.75
24-Ago	36.95	-43.72	-6.77	6.05
25-Ago	122.68	-94.09	28.58	6.24
25-26 Ago	54.77	-50.77	3.99	6.14
26-Ago	51.55	-58.99	-7.44	5.99
26-Ago	40.00	-45.36	-5.35	6.07
26-Ago	60.98	-64.27	-3.28	5.98
26-Ago	26.09	-23.96	2.12	6.04
26-Ago	62.35	-65.67	-3.32	5.98
26-Ago	50.74	-47.91	2.84	5.76
26-Ago	15.04	-16.76	-1.71	5.85
26-Ago	9.54	-11.87	-2.33	5.85
24-Ago*	89.80	-101.84	-12.03	—
25-26 Ago*	53.53	-45.27	8.25	5.86
26-Ago*	38.98	-29.36	9.63	—

*Muestras compuestas.

— Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

En la Tabla A.2.15 se presenta el balance iónico y el pH obtenidos en la primera campaña de muestreo realizada en Cancún (C1).

Tabla A.2.15. Balance de iones y pH obtenidos en Cancún (C1).

Fecha	Suma de cationes ($\mu\text{eq/l}$)	Suma de aniones ($\mu\text{eq/l}$)	Balance de iones ($\mu\text{eq/l}$)	pH (Unidades)
1-Oct	379.06	-185.53	193.53	6.84
1-Oct	255.06	-190.30	64.76	---
1-Oct	146.98	-93.40	52.68	---
1-Oct	262.66	-203.39	59.27	---
2-Oct	108.89	-69.26	39.63	6.32
2-Oct	81.12	-49.24	31.88	---
2-Oct	21.65	-29.16	-7.51	5.95
2-Oct	43.22	-24.32	18.90	---
2-Oct	53.32	-35.49	17.83	---
2-Oct*	48.23	-30.82	17.41	5.96

*Muestras compuestas.

--- Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

En la Tabla A.2.16 se presenta el balance iónico y el pH obtenidos en la primera campaña de muestreo realizada en Tapachula (C1).

Tabla A.2.16. Balance de iones y pH obtenidos en Tapachula (C1).

Fecha	Suma de cationes ($\mu\text{eq/l}$)	Suma de aniones ($\mu\text{eq/l}$)	Balance de iones ($\mu\text{eq/l}$)	pH (Unidades)
25-Ago	86.40	-72.18	14.22	5.12
25-Ago	38.48	-56.34	-17.86	5.58
25-Ago	26.79	-33.55	-6.76	5.56
26-Ago	31.23	-27.17	4.06	---
26-Ago	93.19	-125.25	-32.05	6.27
27-Ago	67.04	-108.81	-41.77	4.94
27-Ago	38.49	-36.95	2.04	5.62
27-Ago	15.54	-15.88	-0.33	6.02
27-Ago	13.24	-10.04	3.20	5.74
27-Ago	18.40	-30.90	-12.50	5.82
27-Ago	5.96	-12.69	-6.74	5.76
27-Ago	5.62	-10.36	-4.74	5.95
28-Ago	52.60	-69.73	-17.13	4.83
24-Sep	110.11	-84.37	25.74	4.67
25-Sep	52.21	-55.08	-2.87	5.65

--- Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

En la Tabla A.2.17 se presenta el balance iónico y el pH obtenidos en la segunda campaña de muestreo realizada en Puerto Morelos (C2).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

Tabla A.2.17. Balance de iones y pH obtenidos en Puerto Morelos (C2).

Fecha	Suma de cationes ($\mu\text{eq/l}$)	Suma de aniones ($\mu\text{eq/l}$)	Balance de iones ($\mu\text{eq/l}$)	PH (Unidades)
27-Ago	478.84	-409.66	69.18	4.79
28-Ago	194.79	-153.63	41.16	5.09
29-Ago	---	-281.27	---	4.72
30-Ago	---	-488.29	---	3.48
30-Ago	477.22	-442.59	34.63	4.13
30-Ago	---	-361.86	---	3.74
06-Sep	265.27	-224.63	40.64	5.23
06-Sep	139.75	-165.15	-25.39	4.41
06-Sep	88.12	-360.92	-272.81	3.61
06-Sep	76.85	-291.60	-214.75	3.68
06-Sep	---	-468.30	---	3.5
07-Sep	84.46	-160.02	-75.55	4.29
07-Sep	53.79	-138.14	-84.35	4.17
07-Sep	38.1814	-104.67	-66.49	4.26
07-Sep	100.53	-118.57	-18.04	4.23
07-Sep	147.00	-171.21	-24.20	4.27
07-Sep	458.04	-367.89	90.15	4.64
08-Sep	---	-931.74	---	3.83
11-Sep	286.11	-277.30	8.81	4.95
11-Sep	118.93	-139.31	-20.38	4.68
11-Sep	311.86	-283.18	28.68	4.65
11-Sep	169.53	-183.62	-14.09	4.71
11-Sep	56.12	-83.51	-27.39	4.82
11-Sep	25.66	-45.57	-21.91	4.79
13-Sep	115.14	-125.55	-10.41	4.89
13-Sep	15.07	-22.81	-7.74	5.25
13-Sep	237.63	-220.55	17.07	4.77
18-Sep	---	-258.86	---	---
19-Sep	553.36	-454.11	99.25	4.39
19-Sep	139.92	-165.53	-25.61	4.47
23-Sep	94.08	-85.54	8.53	5.42
23-Sep	80.26	-102.86	-22.59	5.02
23-Sep	494.13	-329.62	164.51	5.96
24-Sep	413.76	-314.51	99.25	---
24-Sep	---	-305.81	---	3.77
25-Sep	---	-524.73	---	---
27-Sep	---	-242.88	---	---

--- Constituyente no determinado por tener un volumen insuficiente de muestra.

En la Tabla A.2.18 se presenta el balance iónico y el pH obtenidos en las tercera y cuarta campañas de muestreo realizadas en el Océano Pacífico (C3 y C4).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

Tabla A.2.18. Balance de iones y pH obtenidos en el Océano Pacífico (C3 y C4).

Fecha	Suma de cationes (µeq/l)	Suma de aniones (µeq/l)	Balance de iones (µeq/l)	pH (Unidades)
23-MAYO	531.31	521.2	0.96	5.64
23-MAYO	71.94	105.03	-18.70	5.68
23-MAYO	34.08	79.88	-40.19	5.88
23-MAYO	28.2	22.02	12.30	5.72
24-25 MAYO	336.57	343.28	-0.99	6.01
25 MAYO	390.21	175.41	37.98	6.22
25 MAYO	123.15	106.47	7.26	5.69
25 MAYO	55.06	85.24	-21.52	5.96
25 MAYO	51.0	69.03	-15.02	5.45
25 MAYO	203.01	131.95	21.21	5.6
25 MAYO	44.89	59.65	-14.12	5.99
25 MAYO	37.78	54.32	-17.95	5.93
25 MAYO	36.15	45.27	-11.20	5.94
25 MAYO	43.25	61.79	-17.64	5.9
25 MAYO	45.51	72.54	-22.90	6.08
25 MAYO	52.36	69.74	-14.24	5.85
25 MAYO	312.52	194.24	23.34	5.85
25 MAYO	230.37	93.83	42.12	6.04
25 MAYO	105.81	88.27	9.04	5.97
6-SEP	136.13	97.33	16.62	5.91
6-SEP	154.46	47.80	52.74	5.68

--- Constituyente no determinado.

En la Tabla A.2.19 se presenta el balance iónico y el pH obtenido en la quinta campaña de muestreo realizada en Puerto Morelos (C5).

Tabla A.2.19. Balance de iones y pH obtenidos en Puerto Morelos (C5).

Fecha	Suma de cationes (µeq/l)	Suma de aniones (µeq/l)	Balance de iones (µeq/l)	pH (Unidades)
13-SEP	29.92	68.69	-39.32	5.99
13-SEP	8.06	19.05	-40.54	5.7
13-SEP	8.06	22.77	-47.48	5.8
21-SEP	230.21	261.93	-6.45	5.48
21-SEP	107.45	139.96	-13.14	5.73
21-SEP	104.47	129.10	-10.54	5.48
21-SEP	70.92	87.67	-10.56	5.43
22-SEP	220.74	253.92	-6.99	5.06
23-SEP	210.99	248.14	-8.09	4.92
25-SEP	127.08	170.11	-14.48	5.08
25-SEP	130.75	156.47	-8.96	5.32
25-SEP	64.16	84.57	-13.72	5.06
26-SEP	347.86	99.98	55.35	5.72
26-SEP	229.04	257.67	-5.88	5.49
26-SEP	152.40	155.32	-0.95	5.72
26-SEP	213.41	242.32	-6.34	5.78
26-SEP	230.64	238.59	-1.69	5.6

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

Tabla A.2.19 (continuación.-). Balance de iones y pH obtenidos en Puerto Morelos (C5).

Fecha	Suma de cationes ($\mu\text{eq/l}$)	Suma de aniones ($\mu\text{eq/l}$)	Balance de iones ($\mu\text{eq/l}$)	pH (Unidades)
26-SEP	239.67	255.56	-3.21	5.45
26-SEP	204.79	317.21	-21.54	5.64
27-SEP	220.34	227.99	-1.70	5.61
27-SEP	193.27	217.36	-5.87	5.74
27-SEP	161.32	189.85	-8.12	5.69
27-SEP	112.09	138.47	-10.53	5.68
27-SEP	64.03	78.57	-10.19	5.89
27-SEP	253.90	267.66	-2.64	5.64
27-SEP	209.82	224.44	-3.37	5.66
27-SEP	100.44	103.78	-1.64	5.32
27-SEP	68.69	77.46	-6	5.67
27-SEP	176.55	173.99	0.73	5.78
27-SEP	56.99	63.95	-5.76	5.7
27-SEP	64.30	73.65	-6.78	5.8
27-SEP	5.97	10.61	-28	5.76
28-SEP	118.67	133.44	-5.86	5.79
28-SEP	145.01	145.21	-0.07	5.6
28-SEP	216.13	214.14	0.46	5.74
28-SEP	347.14	293.54	8.37	5.22
28-SEP	379.64	82.75	64.21	5.57
28-SEP	147.86	191.94	-12.97	5.94
28-SEP	107.01	123.93	-7.33	5.63
28-SEP	30.76	41.04	-14.31	5.64
3-OCT	247.69	261.32	-2.68	6.02
4-OCT	77.14	92.95	-9.29	5.52
4-OCT	72.50	47.55	20.78	5.41

--- Constituyente no determinado.

Tabla A.2.20. Matriz de correlación para los iones disueltos, pH y cantidad de lluvia (Coeficiente de Pearson) obtenida en Acapulco (C1).

	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	pH	Pulg. de lluvia
Na ⁺	1									
Ca ²⁺	NS*	1								
Mg ²⁺		0.71	1							
K ⁺	NS*	0.73	NS*	1						
NH ₄ ⁺	NS*	NS*	NS*	NS*	1					
SO ₄ ²⁻	NS*		NS*	0.78	0.72	1				
NO ₃ ⁻	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1			
Cl ⁻		0.77		NS*	NS*	NS*	NS*	1		
pH	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1	
Pulg. de lluvia	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1

*NS: Coeficiente de correlación no significativo (<0.70).

Coeficiente de correlación altamente significativo.

En la Tabla A.2.20 se presenta la matriz de correlación Inter-elemental obtenida en la primera campaña realizada en Acapulco, Gro.

En la Tabla A.2.21 se presenta la matriz de correlación Inter-elemental obtenida en la primera campaña realizada en Cancún, QRoo.

Tabla A.2.21. Matriz de correlación para los iones disueltos y pH (Coeficiente de Pearson) obtenida en Cancún (C1).

	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	pH
Na ⁺	1									
Ca ²⁺	NS*	1								
Mg ²⁺		NS*	1							
K ⁺	NS*	0.70	0.70	1						
NH ₄ ⁺	NS*	NS*	NS*	NS*	1					
SO ₄ ²⁻		0.74			NS*	1				
NO ₃ ⁻	0.73	NS*	0.72	NS*	NS*	0.73	1			
Cl ⁻		NS*			NS*	NS*	0.72	1		
NO ₂ ⁻	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1	
PH					NS*				NS*	1

*NS: Coeficiente de correlación no significativo (<0.70).

'Coeficiente de correlación altamente significativo.

En la Tabla A.2.22 se presenta la matriz de correlación Inter-elemental obtenida en la primera campaña realizada en Tapachula, Chis.

Tabla A.2.22. Matriz de correlación para los iones disueltos y pH (Coeficiente de Pearson) obtenida en Tapachula (C1).

	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	pH	H ⁺
Na ⁺	1									
Ca ²⁺	NS*	1								
Mg ²⁺		NS*	1							
K ⁺		0.75		1						
NH ₄ ⁺	NS*	NS*	NS*	0.75	1					
SO ₄ ²⁻	NS*	0.77	NS*	NS*		1				
NO ₃ ⁻	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1			
Cl ⁻		NS*			NS*	NS*		1		
pH	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1	
H ⁺	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*		1

*NS: Coeficiente de correlación no significativo (<0.70).

'Coeficiente de correlación altamente significativo.

En la Tabla A.2.23 se presenta la matriz de correlación Inter-elemental obtenida en la segunda campaña realizada en Puerto Morelos.

Tabla A.2.23. Matriz de correlación para los iones disueltos y pH (Coeficiente de Pearson) obtenida en Puerto Morelos (C2).

	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	pH
Na ⁺	1								
Ca ²⁺	NS*	1							
Mg ²⁺		NS*	1						
K ⁺				1					
NH ₄ ⁺	NS*	NS*	NS*	NS*	1				
SO ₄ ²⁻			0.78		NS*	1			
NO ₃ ⁻	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1		
Cl ⁻		NS*			NS*		NS*	1	
pH	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*		NS*	1

*NS: Coeficiente de correlación no significativo (<0.70).

En la Tabla A.2.24 se presenta la matriz de correlación Inter-elemental obtenida en las tercera y cuarta campañas realizadas en el Océano Pacífico.

Tabla A.2.24. Matriz de correlación para los iones disueltos y pH (Coeficiente de Pearson) obtenida en el Océano Pacífico (C3 y C4).

	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ⁺	pH	(SO ₄ ²⁻) _{XS}
Na ⁺	1										-
Ca ²⁺	NS*	1									-
Mg ²⁺	NS*	NS*	1								-
K ⁺		NS*		1							-
NH ₄ ⁺	NS*	NS*	NS*	NS*	1						-
SO ₄ ²⁻	NS*	NS*				1					-
NO ₃ ⁻	NS*	NS*			NS*	NS*	1				0.2
Cl ⁻		NS*	NS*		NS*	NS*	NS*	1			-
H ⁺	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1		0.06
PH	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	-	1	-
H2O2	-	-	-	-	-	-0.2	-0.11	-	-0.08	-	-

*NS: Coeficiente de correlación no significativo (< |0.60|).

- Coeficiente de correlación no determinado.

En la Tabla A.2.25 se presenta la matriz de correlación Inter-elemental obtenida en la quinta campaña realizada en Puerto Morelos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

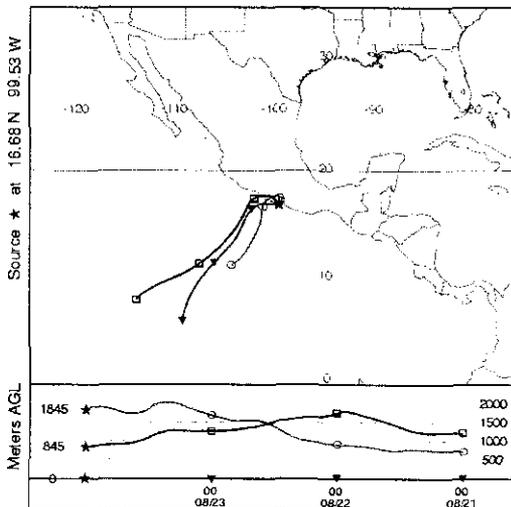
Tabla A.2.25. Matriz de correlación para los iones disueltos y pH (Coeficiente de Pearson) obtenida en Puerto Morelos (C5).

	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	H ⁺	pH
Na ⁺	1									
Ca ²⁺	NS*	1								
Mg ²⁺		NS*	1							
K ⁺		NS*		1						
NH ₄ ⁺	NS*	NS*	NS*	NS*	1					
SO ₄ ²⁻		NS*			NS*	1				
NO ₃ ⁻	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	1			
Cl ⁻		NS*			NS*		NS*	1		
H ⁺	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*		NS*	1	
pH	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*	NS*		NS*	-	1

*NS: Coeficiente de correlación no significativo (< |0.60|).

En las Figuras A.2.1 a A.2.23 se presentan los mapas de trayectorias de las masas de aire a nivel superficial y a una altitud de 1000 y 2000 m obtenidos en las campañas C1,C2,C3,C4 y C5 realizadas en los diferentes sitios de muestreo.

NATIONAL OCEANIC ATMOSPHERIC ADMINISTRATION
Backward trajectories ending at 00 UTC 24 Aug 99
FNL Meteorological Data



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Figura A.2.1. Mapa de trayectorias para el día 24 de Agosto de 1999 en Acapulco, Gro (C1).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

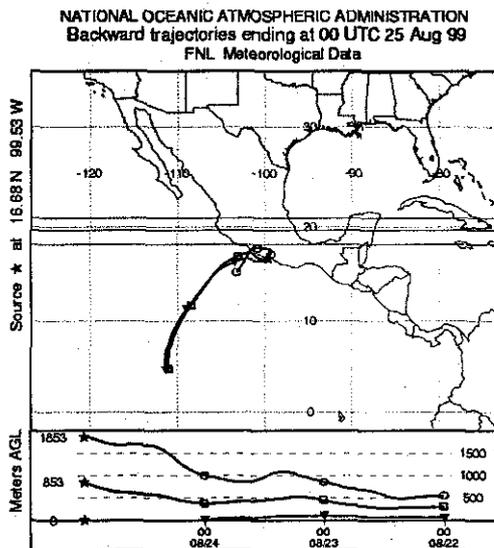


Figura A.2.2. Mapa de trayectorias para el día 25 de Agosto de 1999 en Acapulco, Gro (C1).

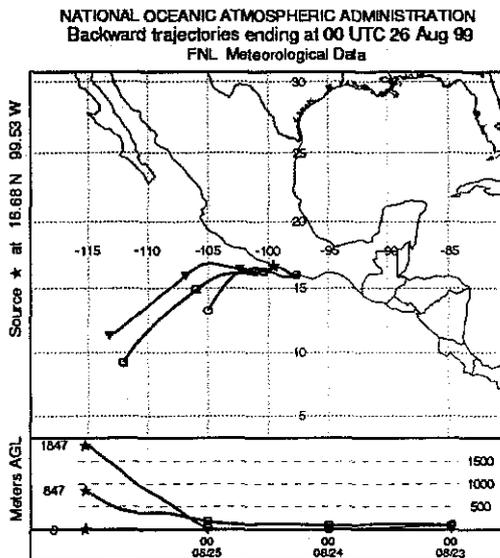


Figura A.2.3. Mapa de trayectorias para el día 26 de Agosto de 1999 en Acapulco, Gro (C1).

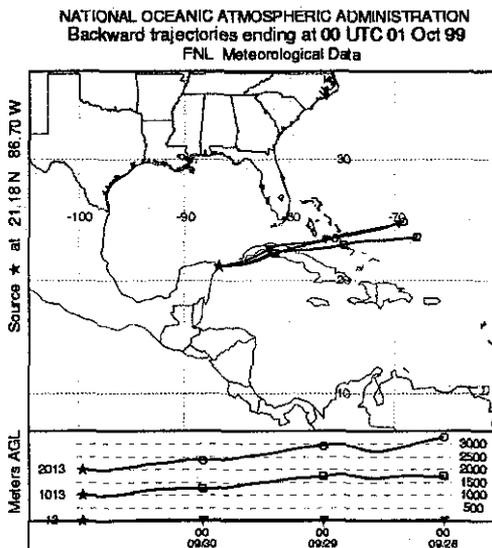


Figura A.2.4. Mapa de trayectorias para el día 1 de Octubre de 1999 en Cancún, QRoo (C1).

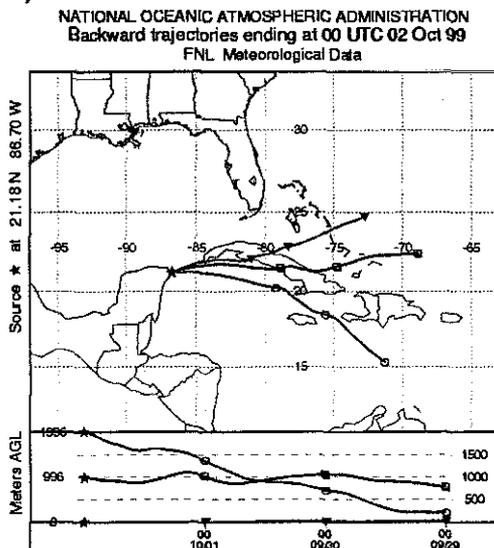
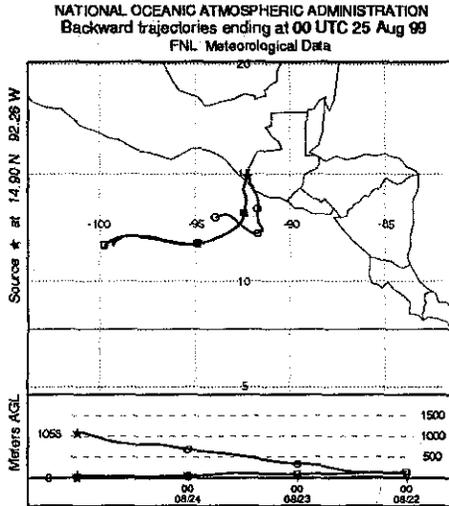


Figura A.2.5. Mapa de trayectorias para el día 2 de Octubre de 1999 en Cancún, QRoo (C1).



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura A.2.6. Mapa de trayectorias para el día 25 de Agosto de 1999 en Tapachula, Chis (C1).

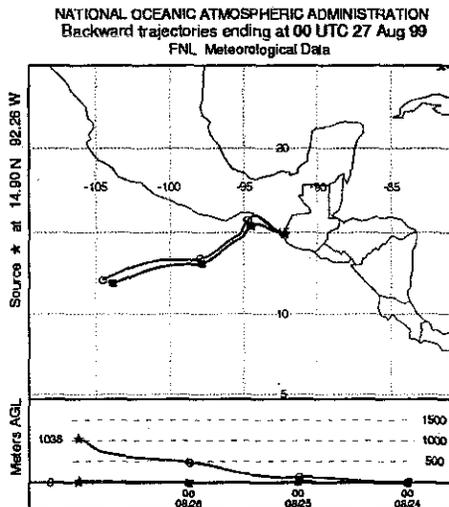


Figura A.2.7. Mapa de trayectorias para el día 27 de Agosto de 1999 en Tapachula, Chis (C1).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

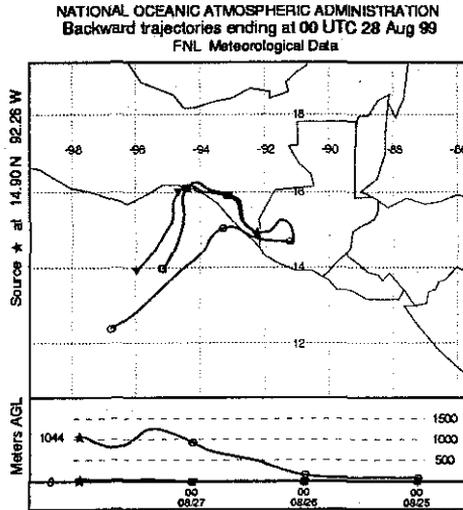


Figura A.2.8. Mapa de trayectorias para el día 28 de Agosto de 1999 en Tapachula, Chis (C1).

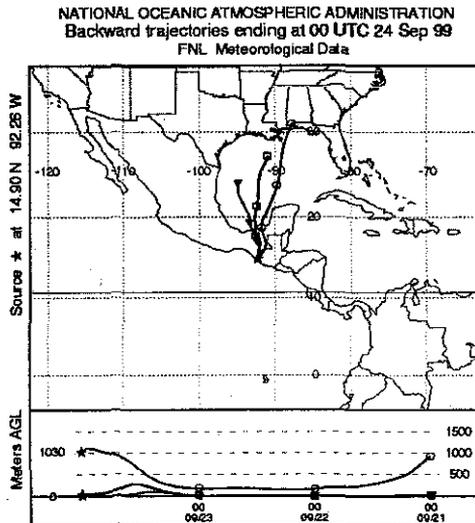


Figura A.2.9. Mapa de trayectorias para el día 24 de Septiembre de 1999 en Tapachula, Chis (C1).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

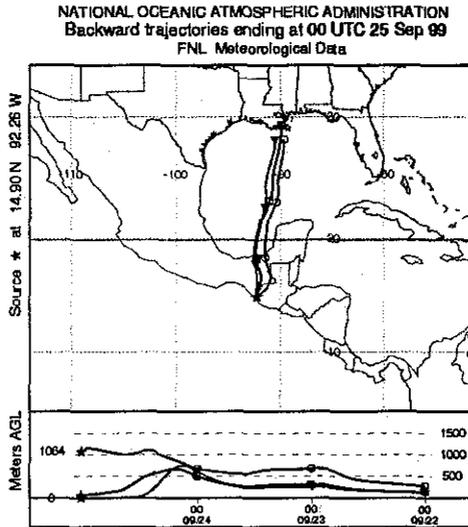


Figura A.2.10. Mapa de trayectorias para el día 25 de Septiembre de 1999 en Tapachula, Chis (C1).

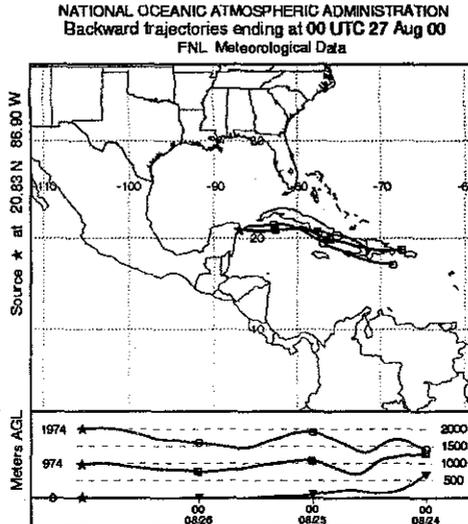
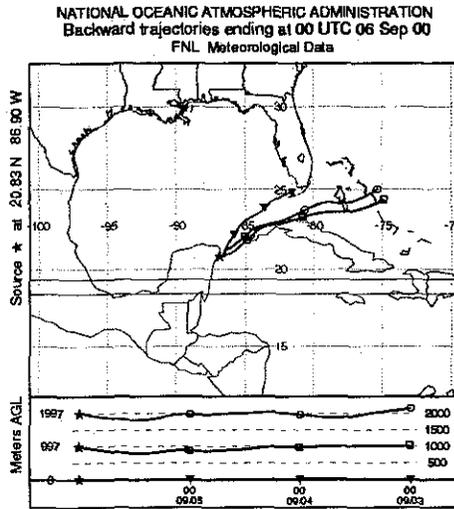


Figura A.2.11. Mapa de trayectorias para el día 27 de Agosto del 2000 en Puerto Morelos, QRoo (C2).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura A.2.12. Mapa de trayectorias para el día 6 de Septiembre del 2000 en Puerto Morelos, Q Roo (C2).

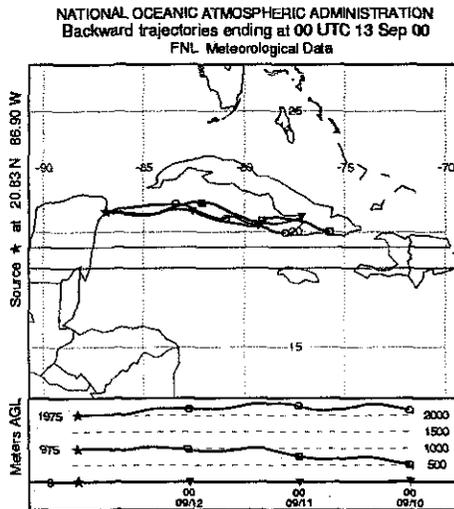


Figura A.2.13. Mapa de trayectorias para el día 13 de Septiembre del 2000 en Puerto Morelos, Q Roo (C2).

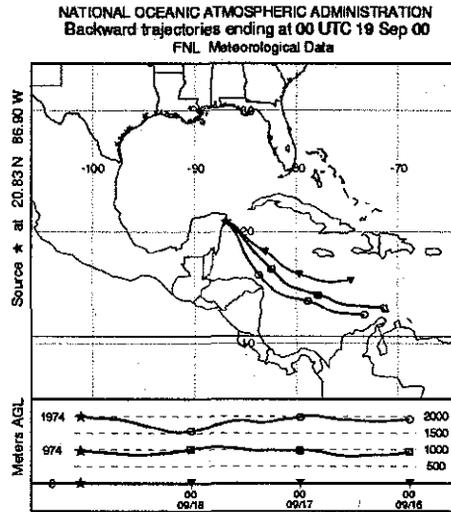


Figura A.2.14. Mapa de trayectorias para el día 19 de Septiembre del 2000 en Puerto Morelos, Q Roo (C2).

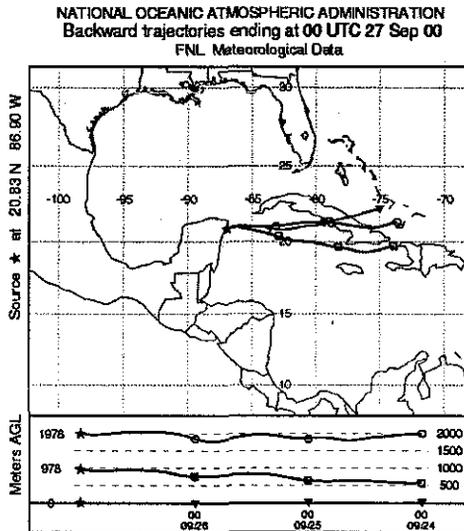


Figura A.2.15. Mapa de trayectorias para el día 27 de Septiembre del 2000 en Puerto Morelos, Q Roo (C2).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

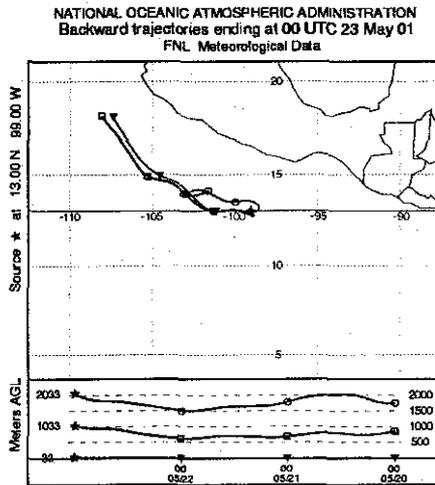


Figura A.2.16. Mapa de trayectorias para el día 23 de Mayo del 2001 en el Océano Pacífico (C3 y C4).

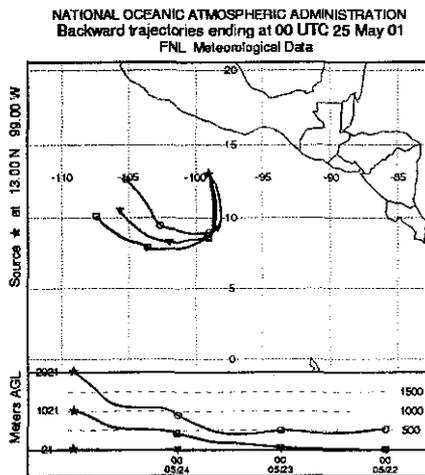
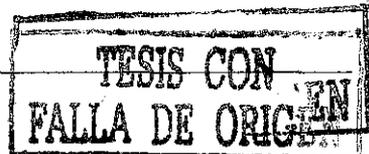


Figura A.2.17. Mapa de trayectorias para el día 25 de Mayo del 2001 en el Océano Pacífico (C3 y C4).



ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

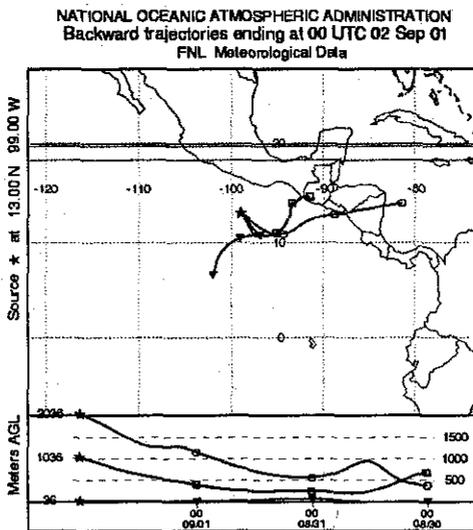


Figura A.2.18. Mapa de trayectorias para el día 2 de Septiembre del 2001 en el Océano Pacífico (C3 y C4).

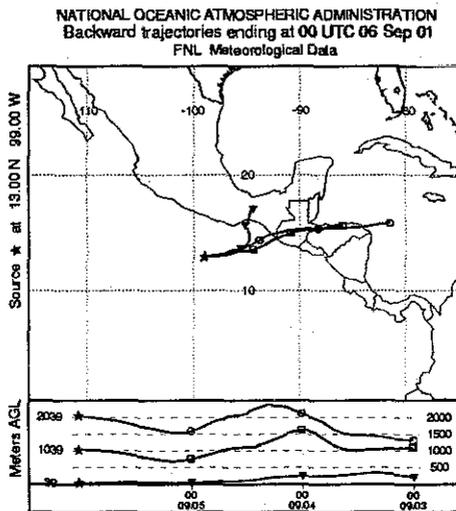


Figura A.2.19. Mapa de trayectorias para el día 6 de Septiembre del 2001 en el Océano Pacífico (C3 y C4).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

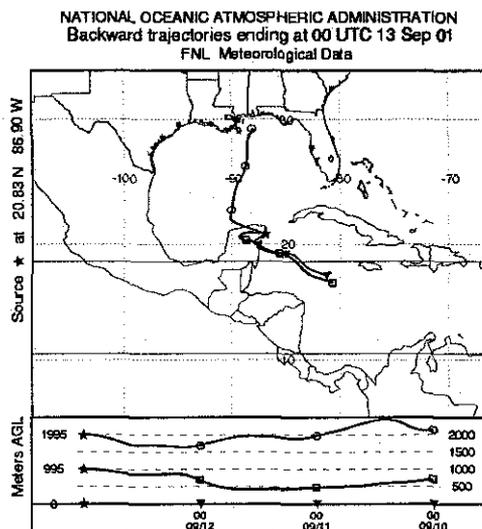


Figura A.2.20. Mapa de trayectorias para el día 13 de Septiembre del 2001 en Puerto Morelos (C5).

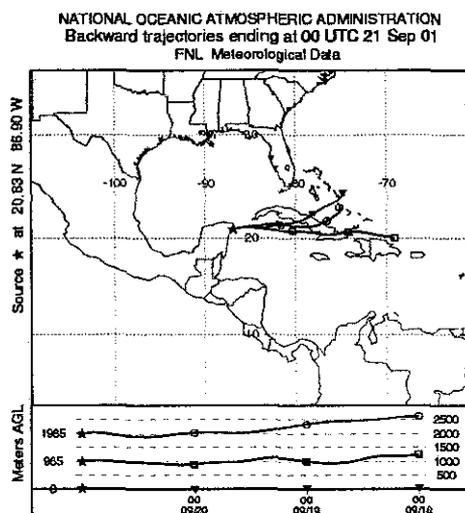


Figura A.2.21. Mapa de trayectorias para el día 21 de Septiembre del 2001 en Puerto Morelos (C5).

ANEXO 2: RESULTADOS ESPECIFICOS PARA MUESTRAS INDIVIDUALES DE LLUVIA EN CADA SITIO DE MUESTREO

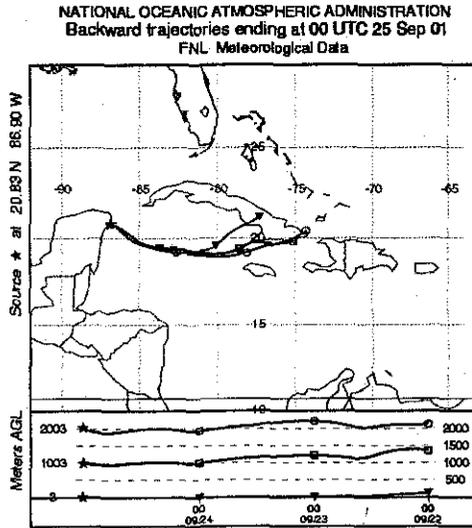


Figura A.2.22. Mapa de trayectorias para el día 25 de Septiembre del 2001 en Puerto Morelos (C5).

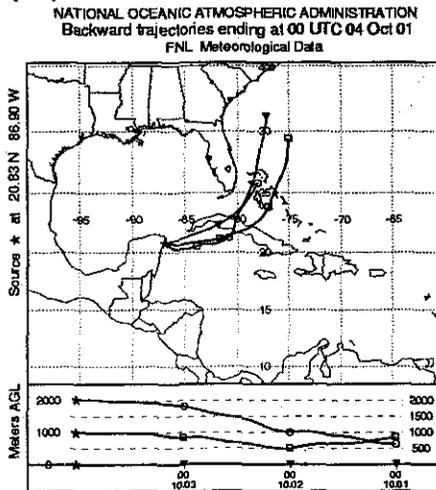


Figura A.2.23. Mapa de trayectorias para el día 4 de Octubre del 2001 en Puerto Morelos (C5).