

Ramírez-Lara, E. García-Montero, A., Uc-Chi, M.P., Silis-Esquivel, J. 2025. Monitoreo Pasivo de los Flujos de Depósito Atmosférico de N y S: Casos de estudio en México , p. 33-60. En: J.G. Cerón Bretón, R. M. Cerón Bretón y M. López Cisneros (ed.). Tópicos Selectos de Contaminación Ambiental. Universidad Autónoma de Campeche. 366 p. ISBN 978-607-8907-33-5. doi 10.26359/EPOMEX01202502.

Monitoreo Pasivo de los Flujos de Depósito Atmosférico de N y S: Casos de estudio en México

*E. Ramírez-Lara¹, A. García-Montero²,
M. P. Uc-Chi², J. Silis-Esquivel²*

¹Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Autónoma de Nuevo León

²Facultad de Química
Universidad Autónoma del Carmen

Resumen

El presente capítulo proporciona una guía para el muestreo y análisis del depósito de N y S utilizando muestreadores pasivos a base de resina de intercambio iónico que constituyen una opción muy económica y práctica, puesto que son dispositivos fáciles de construir, transportar e instalar inclusive en sitios remotos. Así mismo, se presentan los resultados obtenidos en distintas regiones del país, concluyendo que, en todas las regiones estudiadas, los niveles actuales de depósito de N y S son elevados y exceden los valores de referencia de cargas críticas establecidos para sitios y ecosistemas en Europa y Estados Unidos. Sin embargo, para poder hacer una evaluación más exhaustiva de cuáles serían los efectos ecológicos potenciales asociados a la depositación ácida en estas regiones, se requiere incrementar la base de datos mediante la realización de estudios interanuales no sólo en estas regiones, sino también en otras regiones prioritarias del país; y comparar los resultados obtenidos con valores de carga crítica establecidos para cada una de estas regiones de México.

Palabras clave: nitrógeno, azufre, depósito atmosférico, muestreo pasivo, México.

Abstract

This chapter provides a guide for sampling and analyzing N and S deposits using passive samplers based on ion exchange resin. These samplers are a cost-effective and practical option, as they are easy to build, transport, and install even in remote sites. The results obtained in different regions of the country show that the current levels of N and S deposition are high and exceed the reference values of critical loads established for sites and ecosystems in Europe and the United States. However, to more thoroughly evaluate the potential ecological effects associated with acid deposition in these regions, it is necessary to increase the database by conducting interannual studies not only in these regions but also in other priority regions of the country. Additionally, the results obtained should be compared with critical load values established for each of these regions in Mexico.

Keywords: Nitrogen, Sulfur, Atmospheric Deposition, Passive sampling, Mexico.

Introducción

La existencia de una “capa límite” en la troposfera (entre 0.5 y 2 km de altitud) por debajo de la cual se producen turbulencias debidas a la fricción de las masas de aire con la superficie, provoca que una misma masa gaseosa entre en contacto en múltiples ocasiones con la superficie, resultando en la concentración local de las diferentes emisiones que quedan confinadas en las zonas donde se liberaron, y favoreciendo la depositación de éstas o de los productos de oxidación (Finlayson & Pitts, 1986). Los contaminantes pueden llegar a depositarse de dos maneras: depositación seca y depositación húmeda, según sea la fase en la que se encuentren al incidir sobre la superficie.

Depósito húmedo

Los contaminantes en general (incluidos aerosoles) pueden estar dentro de las “gotas” de nubes, niebla, lluvia; y cuando estos hidrometeoros impactan sobre el suelo (edificios, césped, vías públicas, lagos, etc.) la depositación del contaminante es húmeda. Como se ha mencionado anteriormente, la combinación de óxidos de nitrógeno (NO_x) y de dióxido de azufre (SO_2) que se liberan principalmente de fuentes antropogénicas, en presencia de vapor de agua y de la radiación solar que actúa como catalizador, se transforman en dos ácidos peligrosos: el sulfúrico (H_2SO_4) y el nítrico (HNO_3) que posteriormente se depositan en forma de lluvia en la superficie de lagos, ríos, cuencas, cuerpos de agua, suelos y ciudades, acidificando y dañando la salud de los humanos y de los ecosistemas naturales (Cornell *et al.*, 2011).

Depósito seco

De manera similar, los contaminantes en fase gas (incluidos aerosoles) pueden llegar al suelo debido a la turbulencia atmosférica y acción de la gravedad y ser absorbidos o adsorbidos por los diversos compartimentos sobre los que inciden: suelo, agua, biota (vegetación), sin haberse disuelto (o suspendido) en gotas de agua atmosférica; en este caso, se trata de la depositación seca. El mecanismo de transporte de los contaminantes hacia la superficie determina, por lo tanto, el tipo de depósito. La caracterización química de la depositación atmosférica es importante para cuantificar y evaluar los efectos potenciales de la depositación ácida no sólo sobre los ecosistemas sino también sobre el patrimonio histórico tangible; por lo tanto, es necesario disponer de técnicas de muestreo y análisis que sean fácilmente aplicables con la finalidad de obtener mayor número de mediciones en un sitio dado. Con respecto a esto último, los colectores pasivos representan una buena opción ya que son económicos, de fácil construcción e instalación y permiten realizar muestreos aún en sitios remotos (Bleeker *et al.*, 2003).

Técnicas de muestreo pasivo

Colectores Pasivos

Las técnicas de muestreo pasivo permiten ampliar la capacidad de estimación de la exposición a un contaminante atmosférico, y definir gradientes de contaminación espaciales que pueden ser usados para estimar la respuesta de los ecosistemas a un contaminante. Existen dos tipos de muestreadores pasivos para este propósito, los muestrea-

dores pasivos que son usados para medir la concentración de contaminantes gaseosos, y los muestreadores a base de resina de intercambio iónico (RII) para medir entradas de depósito iónico a partir de soluciones. Son precisamente este último tipo de muestreadores en los cuales nos enfocaremos, ya que permiten estimar los flujos atmosféricos de depósito de N y S en un sitio dado, en $\text{Kg N ha}^{-1} \text{año}^{-1}$ y en $\text{Kg S ha}^{-1} \text{año}^{-1}$ (Cerón *et al.*, 2018).

Los muestreadores RII adsorben y acumulan los iones de una solución conforme la solución percola a través de una columna de resina de intercambio iónico (RII). En este caso el monitoreo es realizado pasivamente, es decir, sin la necesidad de monitoreo activo o electrónico. La principal ventaja de los muestreadores pasivos por encima de los muestreadores activos o convencionales es su potencial para monitorear un mayor número de sitios, incluyendo sitios remotos en donde no se tiene toma de corriente eléctrica. Así mismo, con el uso de muestreadores pasivos, se incrementa la densidad de la malla de muestreo, y se pueden generar mapas a partir de los datos de monitoreo mostrando la distribución espacial de contaminantes atmosféricos como parte de una red de monitoreo. Esta capacidad de monitoreo no es posible de obtener cuando se utilizan colectores activos (Clow *et al.*, 2015).

Los muestreadores RII (throughfall deposition) miden la depositación atmosférica total, que se compone tanto del depósito húmedo durante eventos de lluvia como del depósito seco durante periodos de sequía. En este sentido, este tipo de muestreadores son muy parecidos a los muestreadores de

depósito total convencionales (bulk deposition), sin embargo, la principal diferencia radica en que, al tratarse de una técnica selectiva, con los muestreadores RII sólo los iones acumulados en la resina de intercambio iónico son medidos a partir de una solución de extracto del tubo de resina obtenida en el laboratorio (Simkin *et al.*, 2004).

Al ser una técnica de muestreo pasivo tiene muchas ventajas en su uso desde el punto de vista espacial, sin embargo, desde el punto de vista de vista temporal, presenta algunas limitaciones, como, por ejemplo, el hecho de que proporcionan valores promediados en el tiempo típicamente para periodos de 2 semanas o mayores. Cuando se requieren valores de concentración horarios, continuos o diurnos, se requiere un muestreo activo utilizando bombeo o un monitor electrónico. Por ejemplo, si se desean conocer los valores de pH diarios o las entradas atmosféricas de un contaminante en base a un evento de lluvia, no es posible utilizar muestreadores pasivos para este propósito, y se debe recurrir a los métodos activos convencionales. Sin embargo, en la mayoría de los estudios de diagnóstico de los efectos de N y S en ecosistemas se requiere el análisis espacial de las entradas atmosféricas integradas considerando tanto la componente seca como la húmeda. La principal ventaja de los dispositivos de muestreo a base de RII es que permiten obtener muestras promedio integradas de depósito atmosférico, colectando en solución los iones capturados que tuvieron origen en la precipitación, nieve, niebla, agua de nube, así como también gases y partículas en forma de depósito seco (Fenn & Poth, 2004).

Monitoreo pasivo de los flujos de depósito atmosférico

El flujo hidrológico de los nutrientes o contaminantes lavados a partir de las copas de los árboles durante eventos de precipitación es un método ampliamente usado para estimar las entradas de depósito seco + depósito húmedo de N y S, así como también de otros compuestos. El flujo de nutrientes (tipo throughfall) desde la copa de los árboles hasta el suelo de un bosque es parte importante del ciclo de nutrientes en un ecosistema. En ambientes contaminados, la acumulación de compuestos depositados por vía seca sobre la superficie de la vegetación resulta en un elevado flujo de nutrientes hacia el suelo de los bosques. Muchos estudios han relacionado este incremento en los flujos de depósito con los efectos a los ecosistemas (Bleeker *et al.*, 2003; Clarke *et al.*, 2010; Draaijers *et al.*, 1996; Hansen *et al.*, 2013; Lovett & Lindberg 1993; Parker 1983; Thimonier, 1998).

Aun cuando, el depósito incluye tanto la componente húmeda como la seca, una fracción del contaminante puede ser retenido por la vegetación y como resultado, la estimación de los flujos puede ser subestimada, principalmente en el caso del nitrógeno. Este fenómeno ha sido reportado en muchas regiones de estudio alrededor del mundo (Clarke *et al.*, 2010; Fenn & Bytnerowicz 1997; Hansen *et al.*, 2013; Lovett & Lindberg, 1993). Por otro lado, en el caso del depósito de S, se ha reportado una buena consistencia que demuestra que los flujos de depósito atmosférico obtenidos mediante este método representan una buena superficie subrogada para estimar el depósito total de S en una región dada. (Clarke *et al.*,

2010; Granat & Hällgren, 1992; Hansen *et al.*, 2013; Lindberg & Lovett, 1992).

Por definición, las muestras tipo throughfall, son sólo colectadas durante eventos de precipitación o como nieve acumulada sobre las copas de los árboles. Esto representa un problema en climas áridos o semi-áridos donde los periodos de poca o nula precipitación pueden ser entre 3 y 6 meses (Fenn *et al.*, 2000). Tales periodos de sequía prolongada resultan en una subestimación en los flujos de depósito atmosférico, y, por lo tanto, esto ilustra la necesidad de incluir resultados a partir de aproximaciones complementarias, especialmente durante años de sequía. Sin embargo, haciendo a un lado esta limitación, la técnica pasiva de muestreadores a base de RII constituye la técnica más práctica de bajo costo para estimar los flujos de depósito atmosférico en ecosistemas y bosques (Clarke *et al.*, 2010). Esta constituye la principal razón del por qué esta técnica continúa siendo usada en numerosos estudios, incluyendo extensas redes y programas de monitoreo a escala continental, nacional y regional a gran escala (Bleeker *et al.*, 2003; Clarke *et al.* 2010, Fenn *et al.* 2008, Ferretti *et al.* 2014, Hansen *et al.* 2013).

Uso de colectores pasivos de RII para la medición de flujos de depósito atmosférico

Los muestreadores a base de RII son usados para medir ambos componentes, húmedo y seco. A causa de que estos muestreadores utilizan embudos constantemente expuestos a la atmósfera para capturar el depósito en forma de solución, tales mediciones son referidas como mediciones de depósito total.

El termino total o “bulk” se refiere al hecho de que además de la precipitación, la componente seca también es incluida, considerando que, de cierta forma, el depósito seco se acumula sobre el embudo del muestreador durante periodos de sequía y puede ser parte importante de las mediciones de deposición. Esto difiere ampliamente de los muestreadores automáticos en modo húmedo, que permanecen cerrados por medio de una cubierta mecánica durante periodos secos y sólo abren cuando ocurre un evento de precipitación (Fenn *et al.*, 2009; Glaubig & Gomez, 1994). Hasta este momento, diversos estudios concuerdan en que el método pasivo a base de RII es equivalente a medir el depósito total (Fenn y Poth, 2004; Fenn *et al.*, 2002).

La única diferencia es que con los muestreadores a base de RII, no se colectan muestras líquidas en el campo. En vez de esto, los iones en solución son absorbidos y acumulados por los tubos de resina de intercambio iónico conforme el líquido percola a través de la columna por gravedad. Los tubos de RII son colocados en el campo durante 6 meses, acumulando iones a partir de eventos de depósito seco y húmedo. Al final del periodo de muestreo, los tubos de resina se llevan al laboratorio para la extracción de los iones adsorbidos y se lleva a cabo el análisis químico de los iones en el extracto obtenido. A diferencia de los métodos convencionales de muestreo de depósito atmosférico, la colección se hace repetidamente en una base periódica y no por evento. Al final, la cantidad depositada del ion de interés se determina por unidad de área y por unidad de tiempo (por ejemplo, Kg N ha⁻¹ año⁻¹) (Cornell, 2011).

Contaminantes medidos con colectores de RII .

El principal uso de los colectores a base de RII es para medir iones nitrato, amonio y sulfato. Sin embargo, cloruro, fosfato, y cationes como calcio, magnesio, sodio y potasio también pueden ser determinados (Fenn *et al.*, 2015; Simkin *et al.*, 2004).

En la tabla 1 se listan algunas de las soluciones típicas de extracción para remover los iones de interés de los tubos de RII antes de su análisis y los métodos de análisis asociados. La suma de N-NO₃ y N-NH₄ en solución es comúnmente referida como Nitrógeno Inorgánico Disuelto. Sin embargo, los flujos de depósito de Nitrógeno Orgánico Disuelto constituyen también una porción significativa en las entradas de nitrógeno a los ecosistemas (Cornell *et al.*, 2011), aunque es menos frecuente que se mida a causa de la complejidad en los análisis.

Diseño y construcción de los colectores a base de RII

Los colectores pasivos de depósito atmosférico a base de RII tienen el mismo diseño que los colectores convencionales excepto que en vez de una botella de colección unida al embudo, se tiene un tubo de resina de intercambio iónico unido al embudo para capturar los iones en solución, así mismo, consta de una válvula que permite el drenado de la columna (figura 1). El líquido des-ionizado es entonces drenado en el terreno.

Esta constituye la principal diferencia entre los colectores de RII y los muestreadores convencionales (figura 2). Los componentes principales del muestreador pasivo a base de RII son un embudo (figura 3) conectado a un tubo o columna con resina de intercambi-

Tabla 1. Iones comúnmente medidos con muestreadores de depósito a base de resina de intercambio iónico (RII).			
Especie Iónica	Solución de extracción	Método Analítico	Referencias
NO_3^-	KI 1N o KCl 2N	Cromatografía de iones o Colorimetría	Fenn & Poth, 2004; Fenn <i>et al.</i> , 2013; Simkin, 2004
NO_3^-	NaCl 1N	Colorimetría	Kholer <i>et al.</i> , 2012
NH_4^+	KI 1N o KCl 2N	Cromatografía de iones o Colorimetría	Fenn & Poth, 2004; Fenn <i>et al.</i> , 2013
SO_4^{2-}	KI 1N	Cromatografía de iones	Fenn <i>et al.</i> , 2013
PO_4^{3-}	KI 1N	Cromatografía de iones	Fenn <i>et al.</i> , 2013
Cl^-	KI 1N	Cromatografía de iones	Simkin <i>et al.</i> , 2004
$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	KCl 2N	ICP-AES	Fenn <i>et al.</i> , 2015
$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	Acetato de Amonio 1N o HCl 1N	ICP-AES	Yamashita <i>et al.</i> , 2014
$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	H_2SO_4 2N	ICP-OES	Kholer <i>et al.</i> , 2012
Al, Fe, Mn, PO_4^{3-}	H_2SO_4 2N	ICP-OES	Kholer <i>et al.</i> , 2012



Figura 1. Detalle de la válvula que permite el drenado de la columna en los muestreadores RII.

bio iónico (Fenn *et al.*, 2015). El extremo inferior de la columna de RII incluye una tapa con un agujero de drenado en la tapa. Un tubo sombra es usado algunas veces para cubrir el tubo de resina y prevenir la radiación solar directa sobre la columna de resina (ya que el sol puede degradar las propiedades de la resina). Ver figuras 2 y 3.

Existen muchas variaciones en el diseño de estos sistemas, incluyendo variaciones en los diámetros y alturas de los embudos y diferentes longitudes de los tubos de RII. En el caso de estudio que se presenta en la segunda sección del presente capítulo, las muestras se recogieron con un embudo; en donde la depositación se canalizó hacia un tubo de pvc



Figura 2. Detalle de cómo se lleva a cabo el drenado de la columna a través de la válvula.



Figura 3. Detalle del ensamble del dispositivo de muestreo pasivo a base de RII.

de 30 cm de longitud que contiene un lecho de resina mixta (aproximadamente 30 g de resina Amberlite™ IRN-150) a través de la columna donde se retienen los iones. El embudo de colección se conectó a la columna de pvc. Un tubo de plástico blanco de doble pared se colocó alrededor de la columna de pvc a modo de tubo sombra para proteger la resina de la radiación solar directa (Cerón *et al.*, 2018).

La resina que se utilizó para los colectores es de lecho mezclado de poli estireno que permite el intercambio mixto de aniones y cationes. Adicionalmente, una malla fina es colocada en la abertura del embudo para impedir la entrada de insectos, hojas, etc. Antes de añadir los 30 g de resina a cada una

de las columnas de pvc, en la parte inferior del tubo se coloca lana de vidrio (como un soporte para la resina) y en la parte superior (como un filtro). Las columnas de pvc cuentan cada una con una válvula que se deja abierta para permitir el paso del flujo hidrológico durante el periodo de muestreo. Una vez transcurrido el tiempo de muestreo, los tubos de resina se retiran del campo y se cambian por tubos con resina fresca para el siguiente periodo de muestreo. Para realizar la extracción de los tubos de resina, se retiran el embudo y la lana de vidrio y se colocan los tubos en soportes universales con una extensión adaptada de tubo pvc para hacer el lavado (figura. 4) (Fenn *et al.*, 2015).



Figura 4. Detalle de las extensiones de PVC adaptadas a los tubos de resina para realizar la extracción.

Posteriormente, con la válvula cerrada se agregan 100 mL de agua destilada y se deja en reposo por 20 min. A continuación, se retira el agua y se vierte una solución de KCl 2 N en el tubo con la resina, dejando reposar durante 20 min, una vez pasado este tiempo, se colocan vasos de precipitado en cada tubo para la obtención del extracto. Dicho extracto se utiliza para realizar las determinaciones químicas de los iones de interés.

Metodología de análisis

Se tienen disponibles varios métodos de análisis cuyo uso dependerá de los equipos disponibles en el laboratorio. Los detalles de la extracción de las columnas de RII también difieren ya que dependen del tamaño de las columnas, del tipo de resina de intercambio iónico utilizada, etc. A continuación, se proporciona un resumen general de los procedimientos de extracción y análisis. Las soluciones de extracción usadas para extraer las columnas de RII y los procedimientos analíticos para diferentes cationes y aniones ya fueron presentados anteriormente en la tabla 1. Después de su exposición en el campo, las columnas de RII se extraen rutinariamente con 100 mL de KCl 2N, seguido de una segunda extracción con 100 mL de KCl

2N. Los dos extractos se combinan, y NO_3^- , SO_4^{2-} y PO_4^{3-} son determinados por cromatografía de iones utilizando el procedimiento modificado por Simkin *et al.* (2004). Las concentraciones de amonio en los extractos se determinan colorimétricamente. Dentro de los procedimientos de control de calidad se deben incluir blancos de campo (tubos de RII que son dejados en el sitio el mismo periodo de muestreo que se usa para las muestras). Esto es particularmente importante a causa de la liberación potencial de grupos de aminos cuaternarios de la resina aniónica, lo que podría resultar en niveles de fondo de amonio ligeramente elevados cuando se usan las resinas de lecho mixto (Fenn & Poth, 2004). Los procedimientos de asegu-

ramiento de control de calidad deben de incluir análisis de laboratorio por duplicado.

Las concentraciones de fosfato en los extractos de las columnas de RII son también medidas rutinariamente usando cromatografía de iones. En el caso de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y otros metales, se requiere de una extracción más rigurosa y la determinación analítica por espectroscopía de emisión atómica acoplada a plasma (ICP-AES) (Fenn *et al.*, 2015).

Si se requieren datos de depósito de cationes básicos (por ejemplo, datos incluyendo depósito de K^+), columnas de RII expuestas por separado pueden ser extraídas con extractantes alternativos tales como acetato de amonio 1N o ácido clorhídrico 1N en vez de realizar la extracción con sales de potasio (tabla 1) Yamashita *et al.*, (2014). Se recomienda la extracción con HCl 0.05 N como extractante para SO_4^{2-} y cationes básicos, pero se ha encontrado que se tiene una recuperación más eficiente cuando se usa HCl 1N. Adicionalmente, la extracción con acetato de amonio es ampliamente usada para extraer cationes básicos en suelos (Chapman, 1965), a causa de que el extractante puede ser simplemente percolado a través de las columnas de resina utilizando el mismo procedimiento que cuando se realiza la extracción usando KCl o KI. Una consideración importante es conocer la eficiencia de extracción de las columnas de RII, esto es, que porcentaje de los iones de interés son recuperados durante el procedimiento de extracción. Esto se determina cargando las columnas con cantidades de los iones de interés a niveles que se aproximan o son ligeramente mayores a los esperados en los sitios contaminados en los cuales se realizará

el muestreo en campo; llevando a cabo extracciones secuenciales y midiendo los iones recuperados (Fenn & Poth, 2004).

Para los iones comúnmente medidos tales como NO_3^- , NH_4^+ y SO_4^{2-} , las tasas de recuperación reportadas fluctúan entre 94 y 99 %; y entre 89 y 97% para los cationes básicos extraídos con acetato de amonio 1N. Estos porcentajes de recuperación son utilizados para ajustar las tasas de deposición de las muestras en campo. Otra consideración en el uso de las RII es su durabilidad y confiabilidad durante periodos de heladas, nevadas, y abundantes lluvias. Varios estudios han mostrado que el desempeño de las RII es bueno en tales condiciones (Fenn *et al.*, 2004; Mamo *et al.*, 2004). Sin embargo, se recomienda que en el caso de las RII usadas durante monitoreos ambientales a largo plazo, su confiabilidad sea probada bajo las condiciones ambientales apropiadas.

Si bien la técnica propuesta por Fenn *et al.* (2004) y por Simkin *et al.* (2004) propone realizar los análisis por cromatografía de iones, dado que no siempre es posible disponer de un equipo de cromatografía o HPLC en el laboratorio, en este capítulo se propone utilizar técnicas alternativas que no requieren de equipo especializado. A continuación, se detallan las técnicas de análisis propuestas.

Determinación de NH_4^+

La concentración de ion NH_4^+ se puede determinar utilizando el método del indofenol azul, aplicando la técnica APHA-AWWA-WPCF (1989). Fenol e hipoclorito reaccionan con NH_4^+ para formar indofenol azul, cuya intensidad de color es proporcional a la concentración de amonio en la muestra, la for-

mación del color estará completada después de 10 min y permanece estable durante 24 horas. Este método colorimétrico se aplica utilizando a una longitud de onda de 630 nm en un espectrofotómetro UV visible.

Determinación de NO_3^- .

Esta determinación se puede llevar a cabo por el método colorimétrico de sulfato de brucina (NMX-AA-079-SCFI-2001). La brucina es un complejo que reacciona con el nitrato bajo condiciones ácidas y temperatura elevada para producir un complejo de color amarillo. El ion NO_3^- reacciona con el alcaloide brucina en un medio ácido fuerte como el ácido sulfúrico (H_2SO_4), oxidándolo y originando cacotelina, de color rojo inestable, cambiando rápidamente a color amarillo, esto sirve de base para la determi-

nación mediante espectrofotometría del ion NO_3^- a 410 nm.

Determinación de SO_4^{2-} .

La determinación de sulfato se puede realizar aplicando el método turbidimétrico establecido en la NMX-AA-074-2014. Este método es aplicable para determinar iones sulfato en aguas naturales y residuales con ámbito de aplicación de 10 a 60 mg L^{-1} . El ion sulfato precipita con el BaCl_2 (cloruro de bario), en un medio ácido como HCl (ácido clorhídrico), formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión del BaSO_4 (sulfato de bario) se mide con un espectrofotómetro UV visible. La concentración del ión SO_4^{2-} (sulfato) se determina comparando la lectura con una curva patrón.

Procesamiento de datos y cálculo de las tasas de depósito

El principal objetivo del monitoreo con colectores a base de RII es el cálculo del depósito anual de los contaminantes de interés. Por lo tanto, las unidades más comunes son Kg por hectárea por año ($\text{Kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$). Los contaminantes medidos comúnmente en los estudios de efectos ecológicos potenciales del depósito ácido son N-NO_3^- , N-NH_4^+ , y S-SO_4^{2-} . A la suma de N-NO_3^- y N-NH_4^+ , se le denomina N inorgánico disuelto. Para determinar los niveles de depósito por unidad de área, la cantidad de cada ión de interés que es extraído a partir de las columnas de RII se extrapola a partir del área de la abertura del colector (por ejemplo, cm^2) a la unidad de área deseada para la medi-

ción (por ejemplo, hectáreas). Es preferible expresar los iones medidos en términos de los elementos primarios de interés (por ejemplo, N o S) en vez de los iones medidos (Fenn & Poth, 2004).

Una estrategia común es desplegar colectores de RII durante dos periodos de exposición de aproximadamente 6 meses de duración, con cambios de columna de RII a principios de la primavera y otro cambio a fines del otoño. También la base de medición puede ser bimestral, trimestral, semestral, anual, o por estaciones climáticas (primavera-verano-otoño-invierno, o bien, Secas-Lluvias-Nortes). Para caracterizar la depositación en un sitio dado, se prefiere

monitorear durante múltiples años, es decir, en una base interanual. Los muestreadores desplegados en áreas abiertas proporcionan muestras de depósito total, lo cual sería similar a la suma del depósito húmedo y el depósito seco colectados mediante colectores de embudo convencionales (Bleeker *et al.*, 2003).

Un aspecto importante al calcular los flujos de depósito consiste en identificar los muestreadores que podrían considerarse que aporten datos o valores atípicos, la mayoría comúnmente como resultado de contaminación por heces fecales de aves y otros animales, hojas, basura que es arrastrada por el viento, etc. Este tipo de muestras gene-

ralmente presentarán elevados valores de NH_4^+ , PO_4^{3-} , Na^+ y K^+ . Así mismo, en el caso de regiones donde abundan los suelos calizos, se recomienda colocar el colector en alto para evitar una aportación excesiva de la corteza que pudiera resultar en muestras con elevados valores de K^+ y Ca^{2+} . A menudo, las heces fecales presentes pueden ser observadas en los muestreadores, pudiendo dicha contaminación ser incorporada a la muestra del evento de muestreo subsecuente, por lo que se recomienda la correcta limpieza del sistema entre periodos de muestreo. Cuando, aun así, se encuentren valores atípicos, es decir, extremadamente altos, se recomienda eliminar dicho registro (Cerón *et al.*, 2018).

Casos de estudio

Área de estudio

El área de estudio estuvo conformada por 5 regiones del país. La región Noreste que comprende el área metropolitana de Monterrey, Nuevo León; la región del Bajío, que comprende el área metropolitana de León, Guanajuato; la región del centro de México, que comprende la zona de las Altas Montañas en el Estado de Veracruz, en este caso, el municipio de Orizaba; la región Sureste, conformada por la zona de la península de Atasta en el estado de Campeche, muy cercana a la región de exploración y producción de petróleo costa afuera; y finalmente, la región de la península de Yucatán, en la ciudad de Mérida. Los muestreos en cada una de las 5 regiones fueron llevados a cabo en una base anual, durante los años 2014 para Atasta, 2015 para Orizaba, 2016 para Mé-

rida, y 2018 para León y Monterrey; considerando en todos los casos tres temporadas climáticas, la temporada de Secas, la temporada de Lluvias y la temporada de Nortes o frentes fríos.

En cada uno de los municipios considerados, se seleccionaron entre 10 y 15 puntos de muestreo distribuidos a lo largo de la extensión territorial de cada municipio, y considerando diferentes tipos de uso de suelo: industrial, rural, urbano, y cuando aplicaba, zonas de bosque. Cada uno de los puntos de muestreo fueron elegidos considerando la accesibilidad y la seguridad para los dispositivos de muestreo pasivo, en este caso, edificios públicos y gubernamentales para albergar de manera segura los muestreadores. La ubicación de las regiones y de los sitios de muestreo se muestra en la figura 5.



Figura 5. Ubicación de las regiones y de los sitios de muestreo.

Resultados

Amonio

Tal y como puede observarse a partir de la Figura 6, a excepción de la región de Orizaba, la temporada de Nortes o frentes fríos contribuyó en mayor proporción al depósito de amonio en León, Monterrey, Atasta y Mérida, con 89 44, 41 y 44 %, respectivamente.

A continuación, se hace un análisis del depósito de amonio por temporada para cada uno de las regiones de estudio.

Temporada de secas

Como puede observarse en la figura 7, el depósito de amonio durante la temporada de secas fue más elevado en las regiones de Monterrey, León y Mérida, lo cual implica que probablemente fuentes asociadas a la

actividad agrícola pudieron estar contribuyendo a los niveles de amonio observados, puesto que, es precisamente en dicha época en la cual se llevan a cabo actividades de preparación de suelos con fertilizantes.

Sin embargo, además de las fuentes agrícolas, el amonio también pudo tener su origen en su precursor amoniaco que es emitido en fuentes vehiculares, considerando que las áreas metropolitanas de León, Monterrey y Mérida son significativamente mayores tanto en extensión geográfica como en población, y por ende, en flota vehicular, esto probablemente explique porqué los niveles de amonio observados fueron más altos en comparación con la región de Orizaba y Atasta.

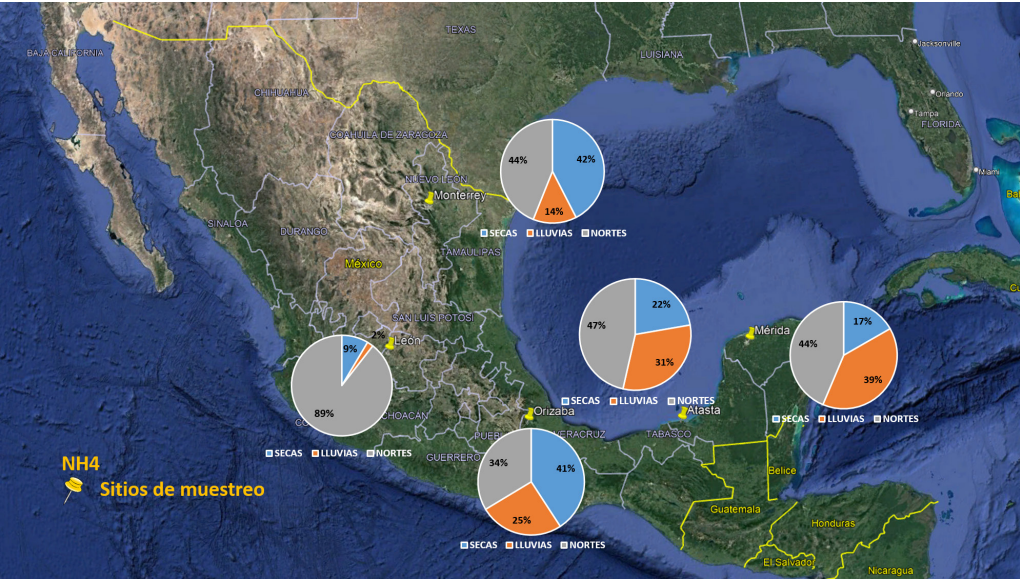


Figura 6. Contribución estacional al depósito de amonio en las regiones estudiadas.

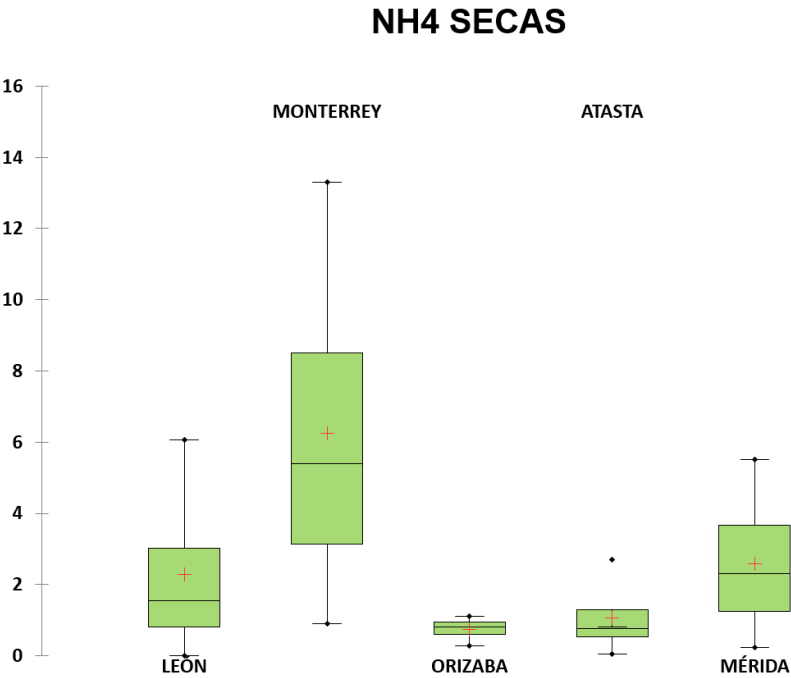


Figura 7. Flujos de depósito de Amonio durante la temporada de secas en las 5 regiones de estudio.

Temporada de lluvias

Con respecto a la temporada de lluvias, como puede observarse en la Figura 8, los niveles de amonio en las 5 regiones fueron significativamente más bajos en comparación con aquellos observados durante la temporada de secas, sugiriendo un fenómeno de dilución asociado a las intensas lluvias que tuvieron lugar durante la temporada.

A partir de la figura 8, se puede apreciar que los niveles de amonio fueron más elevados en la región de Monterrey y Mérida. Los niveles de amonio en la región de Mérida fueron más elevados durante la temporada de lluvias en comparación con la temporada de secas.

Temporada de Nortes

Con respecto a la temporada de Nortes (figura 9), se puede observar que, en las grandes áreas metropolitanas, como es el caso de León, Monterrey y Mérida, los niveles de amonio fueron más elevados con respecto a Orizaba y Atasta; y más elevados con respecto a las estaciones seca y de lluvias. Lo anterior sugiere que además de la meteorología y las actividades agrícolas desarrolladas durante esta temporada, las fuentes vehiculares pudieron estar contribuyendo en mayor proporción a los niveles de su precursor amoniaco. Finalmente, tal y como puede observarse en las figuras 7, 8 y 9, los niveles de amonio en Orizaba y Atasta se mantuvie-

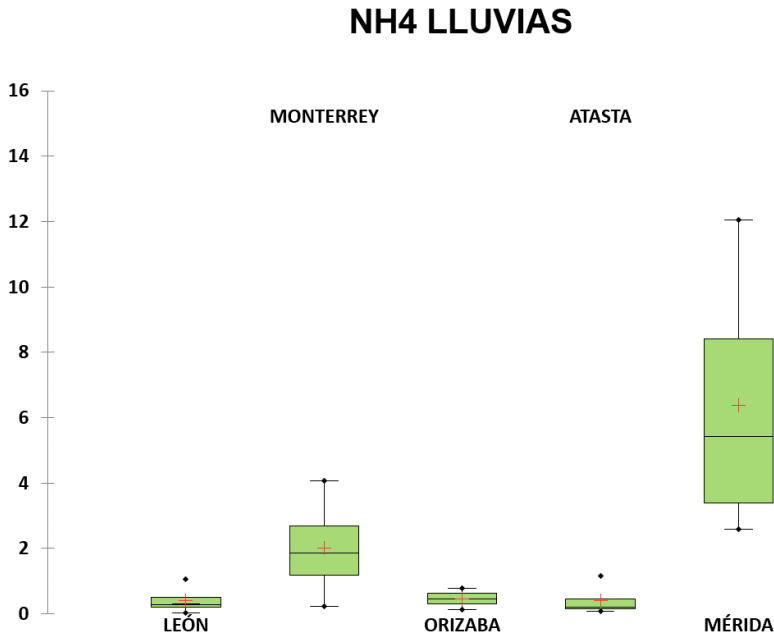


Figura 8. Flujos de depósito de Amonio durante la temporada de lluvias en las 5 regiones de estudio.

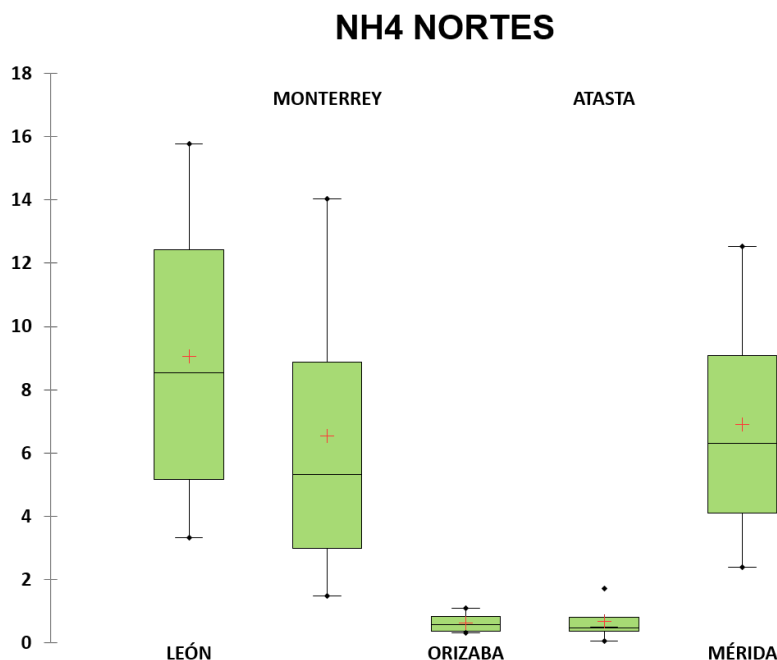


Figura 9. Flujos de depósito de Amonio durante la temporada de Nortes en las 5 regiones de estudio.

ron constantes y fueron valores muy bajos, por lo que se puede estar hablando en este caso de niveles de fondo.

Nitrato.

A partir de la figura 10, se puede observar que la estacionalidad en el depósito de nitrato no fue uniforme en las regiones estudiadas. Mientras, en Monterrey y Mérida, la temporada de lluvias contribuyó en mayor proporción al depósito de nitrato, con 50 y 45 % respectivamente; en el caso de Orizaba y Atasta, los niveles de nitrato fueron más elevados durante la estación de secas, con 55 y 44 % respectivamente. Finalmente, en el caso de León, se observó un patrón completamente diferente, con los niveles de depósito de nitrato más altos durante la temporada de Nortes, con una contribución al depósito total de 61%.

A continuación, se discute por separado los patrones de depósito de nitrato para cada temporada climática.

Temporada de secas

Los niveles de nitrato (ver figura 11) fueron más elevados en la región de Monterrey y Orizaba durante la temporada de secas, lo cual sugiere que este patrón de depósito está asociado a la falta de dilución de los contaminantes en la columna de aire. Sin embargo, cabe destacar que los niveles de nitrato encontrados en Atasta fueron comparables a los de Mérida, e inclusive más elevados que los encontrados en el área metropolitana de León, esto sugiere, que las emisiones generadas en la estación de re-compresión de gas de PEMEX ubicada en Atasta contribuyeron de modos significativo al depósito de nitrato en esta región. Por otro lado, los niveles

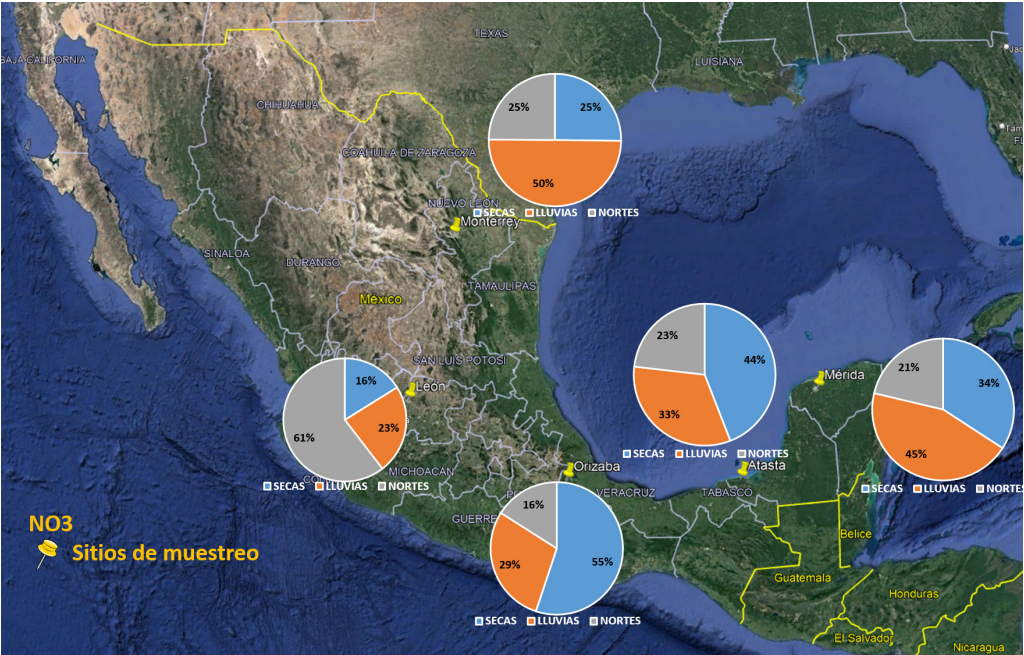


Figura 10. Contribución estacional al depósito de nitrato en las regiones estudiadas.

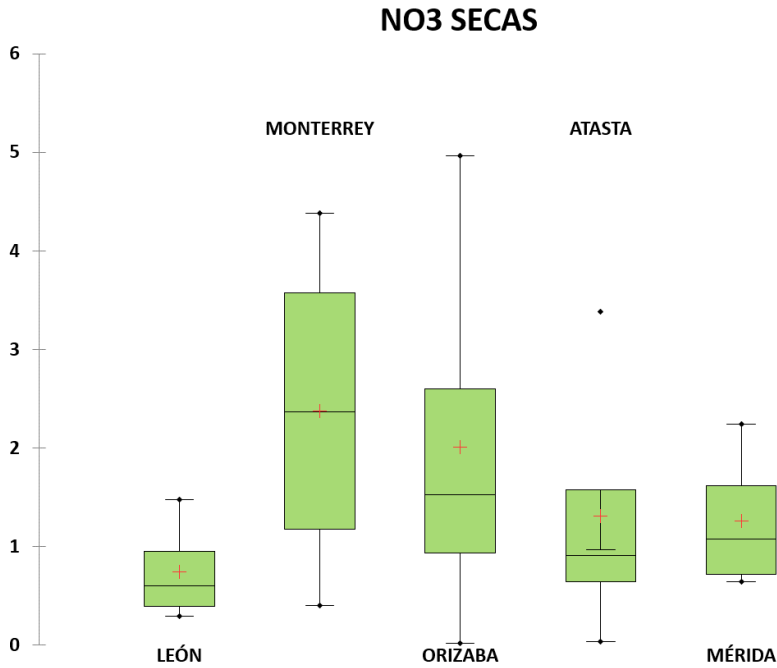


Figura 11. Flujos de depósito de Nitrato durante la temporada de Secas en las 5 regiones de estudio.

de nitrato en Mérida y León durante esta temporada fueron muy similares, asociados al tráfico vehicular que ocurre en ambas áreas urbanas. Por otro lado, en el caso de Monterrey y Orizaba, además de las fuentes vehiculares e industriales que pudieron contribuir significativamente a los niveles de nitrato, y de la meteorología prevaleciente, un factor que merece una mención especial en ambas regiones, es que ambas áreas urbanas se encuentran ubicadas en valles rodeados de montañas, por lo que la topografía en este caso, jugó un papel importante en la acumulación de sus precursores, resultando en elevados niveles de nitrato.

Temporada de lluvias.

Por otro lado, con respecto a la temporada de lluvias, a partir de la figura 12, se puede

observar que el fenómeno de dilución asociado a las lluvias de la temporada, favoreció la dilución de los contaminantes en la columna de aire, resultando en niveles significativamente más bajos en comparación con la temporada de secas. Sin embargo, cabe destacar que este patrón no fue observado en la región de Monterrey, la explicación a esto, es que la región de Monterrey puede considerarse árida, y por consiguiente, los patrones de precipitación durante la época de lluvias no son los mismos que los observados en las regiones del Bajío, el Golfo y Sureste, y la Península de Yucatán, donde las cantidades de precipitación registradas durante la época de lluvias pueden ser 3 y hasta 4 veces que las que se presentan en las zonas áridas y semi-áridas. Por esta razón, el fenómeno de dilución no fue significativo

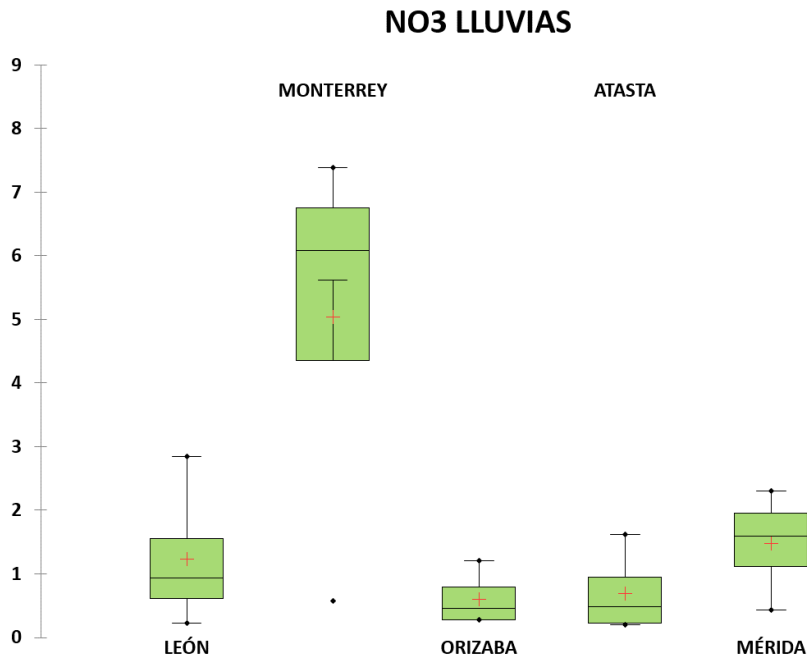


Figura 12. Flujos de depósito de Nitrato durante la temporada de Lluvias en las 5 regiones de estudio.

en esta región, resultando en niveles de nitrato relativamente más altos que en las otras regiones de estudio.

Temporada de Nortes

Con respecto a la temporada de Nortes o frentes fríos (figura 13), a causa de la latitud en la cual están ubicadas, existen algunas regiones en donde los efectos de los frentes fríos o Nortes son más notorios. Así, por ejemplo, en las regiones de Orizaba y Atasta, los efectos de los frentes fríos están asociados a una gran cantidad de lluvia, sobre todo durante las etapas de transición entre la temporada de lluvias y los inicios de la época de Nortes. Esto puede explicar por qué los niveles de nitrato fueron más bajos en comparación con las otras regiones. Por otro lado, en el caso de las regiones de Monte-

rey, León y Mérida, su latitud los deja más expuestos a los frentes fríos, cuyos efectos se manifiestan en estas regiones con bajas temperaturas y lluvias ligeras, que no contribuyen de modo significativo a la dilución de los contaminantes en la columna de aire, esto podría explicar los niveles relativamente más elevados observados en estas regiones.

Sulfato.

Como puede observarse en la figura 14, la contribución estacional al depósito total de sulfato ocurrió principalmente durante las estaciones húmedas, cuando el país está sujeto a la influencia de masas de aire frío o caliente que favorecen el transporte a gran escala de contaminantes como el dióxido de azufre, resultando en niveles de depósito de sulfato elevados. La estación lluviosa

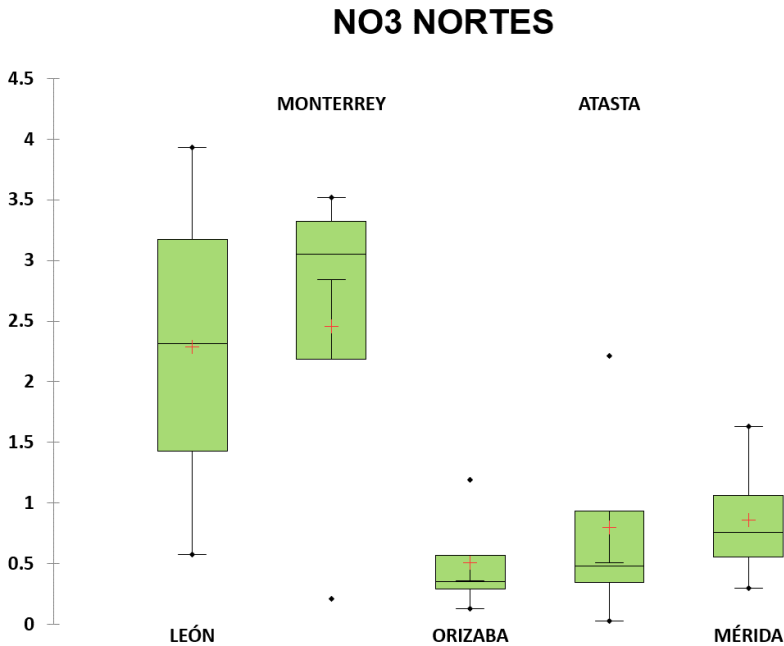


Figura 13. Flujos de depósito de Nitrato durante la temporada de Nortes en las 5 regiones de estudio.

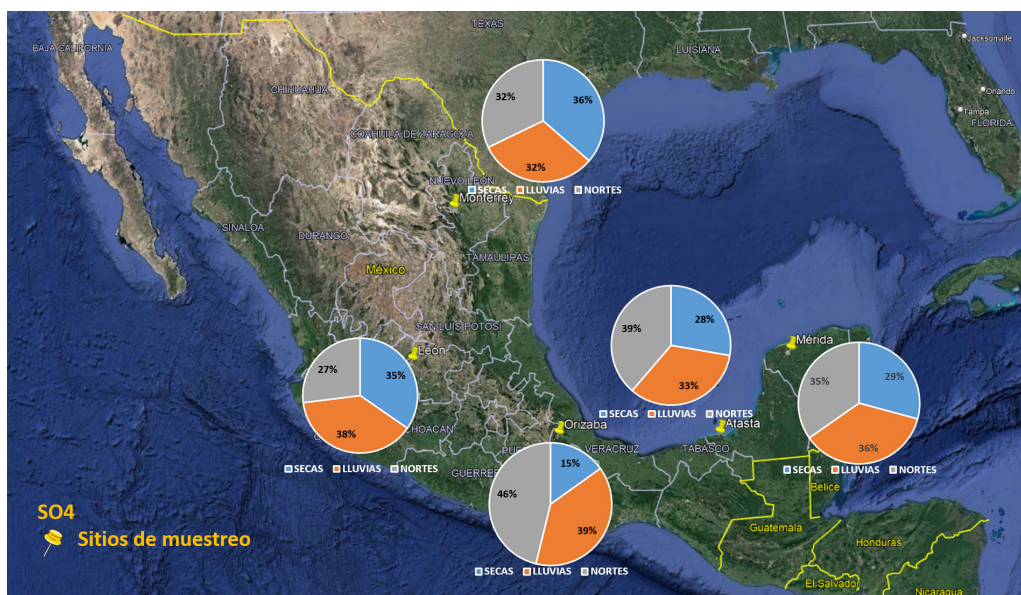


Figura 14. Contribución estacional al depósito de sulfato en las regiones estudiadas.

contribuyó en mayor proporción al depósito de sulfato en las regiones de Mérida y León, con 36 y 38 %, respectivamente. Por otro lado, la estación de Nortes o frentes fríos, contribuyó en mayor proporción al depósito total de Atasta y Orizaba, con 39 y 46 % respectivamente. Cabe destacar que, en el caso de la región de Monterrey, la contribución fue muy similar independientemente de la estación, esto tiene que ver no sólo con los patrones de precipitación que ocurren en esta región, puesto que se trata de una zona semi-árida, sino también con la meteorología prevaleciente y su topografía. Cabe mencionar, que, a diferencia del nitrato, que tiene un origen local; en el caso del sulfato, al tratarse de un contaminante regional, sus niveles se ven enriquecidos conforme las masas de aire caliente se transportan de Este a Oeste (durante la estación lluviosa) y conforme las masas de aire frío se transportan de

Norte a Sur (durante la estación de frentes fríos o Nortes).

A continuación, se discute por separado los patrones de depósito de sulfato por temporada.

Temporada de secas

En general, los niveles de sulfato en las tres temporadas fueron elevados. Durante la temporada de secas, al no existir fenómenos meteorológicos que promuevan el transporte a gran escala de contaminantes atmosféricos, los niveles de sulfato observados corresponden a los niveles de fondo, es decir, aquéllos asociados con fuentes de tipo local. Sin embargo, el sulfato y su precursor dióxido de azufre, son contaminantes regionales cuyos niveles se espera sean incrementados durante las estaciones de Lluvias y de Nortes. Sin embargo, a pesar de identificarse dicho patrón, los niveles en todas las regiones

fueron más altos de los esperados durante la estación seca, aunque más bajos que los observados durante las estaciones de lluvias y Nortes. Como puede observarse en la Figura 15, durante esta temporada climática, los niveles de sulfato fueron más elevados en las regiones de Monterrey, Orizaba y León. Merecen atención especial los niveles encontrados en Orizaba, que inclusive fueron más altos que los observados en el Área Metropolitana de Monterrey.

Temporada de Lluvias.

Por otro lado, durante la estación lluviosa (Figura 16), se puede observar que, a excepción de la región de Orizaba, los patrones de depósito de sulfato en todas las regiones se vieron afectados significativamente por el fenómeno de dilución como resultado de

las abundantes e intensas lluvias que tienen lugar durante esta temporada. El patrón de depósito observado en Orizaba fue diferente al resto de las regiones, ya que la dilución no jugó un papel importante, y adicionalmente, los niveles de sulfato observados fueron inclusive más altos que los observados en la época de Secas, sugiriendo que el transporte a gran escala de las masas de aire caliente asociadas a ondas tropicales, ciclones y huracanes que ocurrieron durante esta temporada jugó un papel importante en el enriquecimiento regional de sulfato.

Temporada de Nortes.

Por otro lado, en el caso de la temporada de Nortes o frentes fríos (figura 17), se puede observar que, en el caso de las regiones de León, Atasta y Mérida, fueron muy simi-

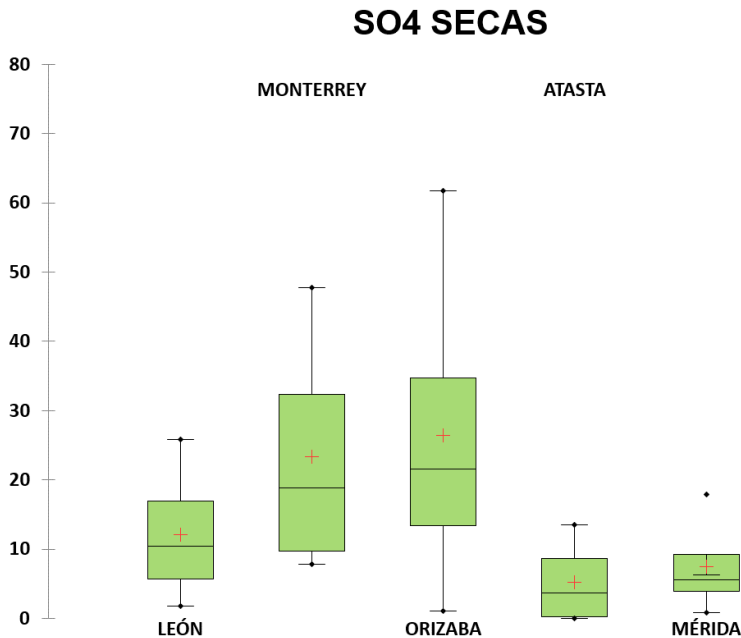


Figura 15. Flujos de depósito de Sulfato durante la temporada de Secas en las 5 regiones de estudio.

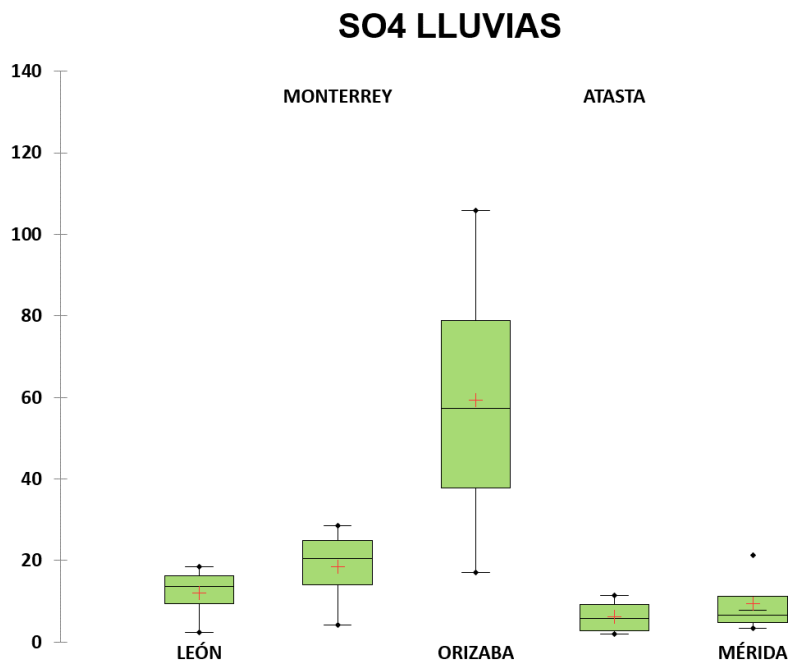


Figura 16. Flujos de depósito de Sulfato durante la temporada de Lluvias en las 5 regiones de estudio.

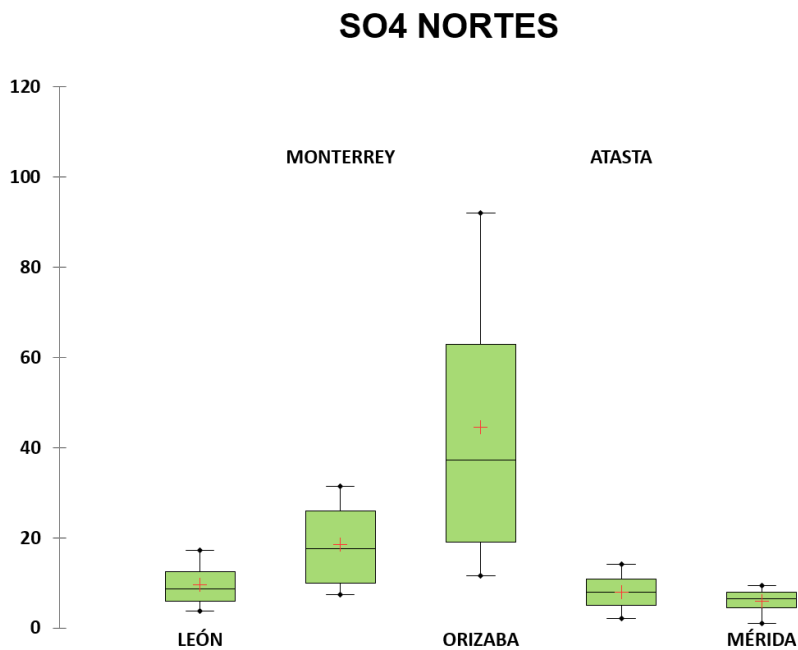


Figura 17. Flujos de depósito de Sulfato durante la temporada de Nortes en las 5 regiones de estudio.

lares a los patrones observados durante la época de lluvias; mientras que, en el caso de Monterrey y Orizaba, los niveles de depósito de sulfato observados fueron más altos que aquéllos observados en la temporada de Lluvias, y significativamente más altos que los observados en la época de Secas. Esto sugiere, que los patrones de depósito de sulfato observados en estas dos regiones estuvieron bajo la influencia de masas de aire frío que favorecieron el transporte de contaminantes a estas zonas del país durante esta temporada, enriqueciendo los niveles de sulfato, es decir, los niveles de sulfato observados pueden ser atribuidos tanto a fuentes locales como regionales, y tanto a fuentes fijas industriales como a fuentes móviles.

Valores de referencia

En el caso del depósito atmosférico no existe una norma que establezca valores de referencia o niveles máximos permisibles, y, por lo tanto, para evaluar el impacto del depósito ácido en una región dada, es necesario recurrir a valores de fondo reportados para sitios remotos y sitios muy contaminados; o bien, a valores de carga crítica. Una carga crítica se puede definir como la cantidad de un contaminante por debajo de la cual, un ecosistema no presentará efectos adversos (Simkin *et al.*, 2004). Desafortunadamente, en cuanto a México, no se tienen valores de referencia de cargas críticas para comparar los flujos de depósito actuales de N y S, y es por esta razón, que se utilizan los valores de referencia reportados en sitios y ecosistemas de Europa y Estados Unidos. Se ha propuesto un valor de carga crítica de $5 \text{ Kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ para los ecosistemas alpinos, lo cuales son más sensibles que los ecosistemas en tierras ba-

jas (Fenn & Geiser, 2011) mientras que, en Nuevo México y California, se ha propuesto un valor de carga crítica de $3\text{-}8 \text{ Kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ y $4\text{-}7 \text{ Kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ respectivamente (Grennfelt & Nilsson, 1988). Por otro lado, para el caso de S se ha propuesto una carga crítica de $3 \text{ Kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ en áreas sensibles en Europa, mientras que para bosques naturales se ha propuesto un rango de $2\text{-}5 \text{ Kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (Grennfelt *et al.*, 1988).

En el presente caso de estudio los flujos medios de depositación para nitrógeno (como $\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-$) y azufre (como SO_4^{2-}) en la Zona Metropolitana de León fueron 5.82 N y $13.45 \text{ S Kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, respectivamente. En el caso de N, se encuentra ligeramente por encima del valor reportado para los ecosistemas alpinos, pero dentro de los valores de referencia de Nuevo México y California. En cuanto S, Los valores rebasan entre 3 y 7 veces los valores de referencia de las áreas sensibles de Europa y de los bosques naturales. Para el caso del área metropolitana de Monterrey, los flujos medios de depósito de N y S fueron 9.77 y $25.03 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. En ambos casos, se rebasaron los límites de referencia de carga crítica. Por otro lado, en la región de las altas montañas de Orizaba, los niveles promedio de depósito de N y S fueron 1.19 y $46.85 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. En este caso, claramente, se tiene una influencia regional de contaminación, ya que la aportación local de N es mínima, puesto que los flujos de depósito de N no excedieron los valores de referencia; mientras que, en el caso de sulfato, los niveles de depósito de S observados excedieron casi 10 veces el valor límite establecido como carga crítica. Cabe mencionar que, además de la intensidad de las fuentes, de la influencia regional,

y de la meteorología prevaleciente, un factor clave para este hallazgo es la topografía de la región.

Por otro lado, en la región de Atasta, los flujos medios de depósito de N y S fueron 1.22 y 8.44 Kg ha⁻¹ año⁻¹, respectivamente. En este caso también se aprecia que las fuentes locales de nitrato no fueron importantes, puesto que el valor de referencia establecido como carga crítica no fue excedido, sin embargo; en el caso del depósito de S, los flujos encontrados exceden casi 1.5 veces el valor límite establecido, sugiriendo que el transporte regional en la zona enriqueció los niveles de sulfato observados. Finalmente,

en el caso de la región de Mérida, los flujos medios de depósito de N y S fueron de 7.44 y 7.16 Kg ha⁻¹ año⁻¹; se puede observar que los flujos tanto de N como de S fueron muy similares, y en ambos casos, se excedieron ligeramente los valores de referencia establecidos. También se puede observar que, al tratarse de un área urbana de gran extensión, la aportación de fuentes locales, en este caso fuentes vehiculares a los niveles de nitrato fue significativa; mientras que, en el caso de sulfato, tanto el aporte local como el regional contribuyeron al enriquecimiento de sulfato.

Conclusiones

El presente capítulo proporciona una guía para el muestreo y análisis del depósito de N y S utilizando muestreadores pasivos a base de resina de intercambio iónico, que constituyen una opción muy económica y práctica, puesto que son dispositivos fáciles de construir, transportar e instalar inclusive en sitios remotos. Esta técnica proporciona, además, la ventaja de que los extractos obtenidos a partir de los tubos de resina pueden analizarse tanto con técnicas que requieren de análisis instrumental, como por técnicas colorimétricas y turbidimétricas que pueden ser fácilmente implementadas en cualquier laboratorio básico de química a un bajo costo.

En cuanto al caso de estudio, se puede concluir, que, en todas las regiones, los niveles actuales de depósito de N y S son elevados y exceden los valores de referencia de cargas críticas establecidos para sitios y ecosistemas en Europa y Estados Unidos. Sin

embargo, para poder hacer una evaluación más exhaustiva de cuáles serían los efectos ecológicos potenciales asociados a la deposición ácida en estas regiones, se requiere en primer lugar, incrementar la base de datos mediante estudios interanuales no sólo en estas regiones, sino también en otras regiones prioritarias del país; y, en segundo lugar, se deben comparar los resultados obtenidos con valores de carga crítica establecidos para cada una de estas regiones de México. Por lo tanto, se establece como punto final de este análisis, la necesidad de contar con valores de carga crítica para N y S a nivel nacional, ya que es necesario considerar que los patrones de depósito y de precipitación, así como las características y vulnerabilidad de los ecosistemas y suelos en regiones templadas de Europa y Estados Unidos, pueden ser muy diferentes a las de los países tropicales como es el caso de México.

Literatura citada

- APHA-AWWA-WPCF. (1989). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17 th Edition.
- Bleeker, A., Draaijers, G., Van der Veen, D., Erisman, J.W., Mols, H., Fonteijn, P., & Geusebroek, M. (2003). Field intercomparison of throughfall measurements performed within the framework of the Pan European intensive monitoring program of EU/ICP Forest. *Environmental Pollution*, 125, 123–138.
- Cerón, R.M., Cerón, J.G., Aguilar, C., Montalvo, C., & Muriel, M. (2018). Mapeo de alta resolución de la variabilidad espacial y temporal del depósito de azufre y nitrógeno en Isla del Carmen. En: *Análisis del espacio urbano y sus consecuencias ambientales en la región de la laguna de Términos*. Javier Villegas & Rosa María Cerón (Editores). UAC-EPOMEX. Mayo 2018. San Francisco de Campeche, Campeche.
- Clarke, N., Zlindra, D., Ulrich, E., Mosello, R., Derome, J., Derome, K., König, N., Lövblad, G., Draaijers, G.P.J., Hansen, K., Thimonier, A., & Waldner, P. (2010). Sampling and analysis of deposition. Part XIV. In: *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. UNECE, ICP Forests, Hamburg. ISBN: 978-3-926301-03-1. <http://www.icp-forests.org/Manual.htm>. (14 November 2017).
- Clow, D., Roop, H., Nanus, L., Fenn, M., & Sextone, G. (2015). Spatial patterns of atmospheric deposition of nitrogen and sulfur using ion-exchange resin collectors in Rocky Mountain National Park, USA. *Atmospheric Environment*, 101, 149–157.
- Chapman, H.D. (1965). Cation exchange capacity. In: Black, C.A., (Ed). *Methods of soil analysis*. Part 2. (891–901).
- Cornell, S.E. (2011). Atmospheric nitrogen deposition: revisiting the question of the importance of the organic component. *Environmental Pollution*, 159, 2214–2222.
- Draaijers, G.P.J., Erisman, J.W., Spranger, T., & Wyers, G.P. (1996). The application of throughfall measurements for atmospheric deposition monitoring. *Atmospheric Environment*, 30, 3349–3361.
- Fenn, M.E., & Bytnerowicz, A. (1997). Summer throughfall and winter deposition in the San Bernardino Mountains in southern California. *Atmospheric Environment*, 31, 673–683.
- Fenn, M.E., Poth, M.A., Schilling, S.L., & Grainger, D.B. (2000). Throughfall and fog deposition of nitrogen and sulfur at an N-limited and N-saturated site in the San Bernardino Mountains, southern California. *Canadian Journal of Forest Research*, 30, 1476–1488.
- Fenn, M.E., Poth, M.A., & Arbaugh, M.J. (2002). A throughfall collection method using mixed bed ion exchange resin columns. *The Scientific World Journal*, 2, 122–130.
- Fenn, M.E., & Poth, M.A. (2004). Monitoring nitrogen deposition in throughfall using ion exchange resin columns: a field test in the San Bernardino Mountains. *Journal of Environmental Quality*, 33, 2007–2014.
- Fenn, M.E., Jovan, S., Yuan, F., Geiser, L., Meixner, T., & Gimeno, B.S. (2008). Empirical and simulated critical loads for nitrogen deposition in California mixed conifer forests. *Environmental Pollution*, 155, 492–511.
- Fenn, M.E., Sickman, J.O., Bytnerowicz, A., Clow, D.W., Molotch, N.P., Pleim, J.E., Tonnesen, G.S., Weathers, K.C., Padgett, P.E., & Campbell, D.H. (2009). Methods for measuring atmospheric nitrogen deposition inputs in arid and montane ecosystems of western North America. In: Legge, A.H. (Ed). *Developments in environmental science*, volume 9: air quality and ecological impacts: relating sources to effects. Amsterdam. (179–228).

- Fenn, M.E., Allen, E.B., & Geiser, L.H. (2011). Mediterranean California. In: Pardo, L.H., Robin-Abbott, M.J., & Driscoll, C.T. (Ed). Assessment of nitrogen deposition effects and empirical critical loads of nitrogen for ecoregions of the United States. (143–169).
- Fenn, M.E., Ross, C.S., Schilling, S.L., Baccus, W.D., Larrabee, M.A., & Lofgren, R.A. (2013). Atmospheric deposition of nitrogen and sulfur and preferential canopy consumption of nitrate in forests of the Pacific Northwest, USA. *Forest Ecology and Management*, 302, 240-253.
- Fenn, M.E., Bytnerowicz, A., Schilling, S.L., & Ross, C.S. (2015). Atmospheric deposition of nitrogen, sulfur and base cations in jack pine stands in the Athabasca Oil Sands Region, Alberta, Canada. *Environmental Pollution*, 196, 497-510.
- Ferretti, M., Marchetto, A., Arisci, S., Bussotti, F., Calderisi, M., Carnicelli, S., Cecchini, G., Fabbio, G., Bertini, G., Matteucci, G., De Cinti, B., Salvati, L., & Pompei, E. (2014). On the tracks of nitrogen deposition effects on temperate forests at their southern European range—an observational study from Italy. *Global Change Biology*, 11, 3423-3438.
- Finlayson-Pitts, B.J., & Pitts, J.N. Jr. (1986). Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. New York: John Wiley & Sons. 1098 p.
- Glaubig, R., & Gomez, A. (1994). A simple, inexpensive rain and canopy throughfall collector. *Journal of Environmental Quality*, 23, 1103-1107.
- Granat, L., & Hällgren, J.E. (1992). Relation between estimated dry deposition and throughfall in a coniferous forest exposed to controlled levels of SO₂ and NO₂. *Environmental Pollution*, 75, 237-242.
- Grennfelt, P., & Nilsson, J. Critical loads for sulphur and nitrogen. The Nordic Council of Ministers Report 1988: 15.
- Hansen, K., Thimonier, A., Clarke, N., Staelens, J., Žlindra, D., Waldner, P., & Marchetto, A. (2013). Atmospheric deposition to forest ecosystems. In: Ferretti, M.; & Fischer, R. (Ed.). *Developments in Environmental Science*. Volume 12: forest monitoring: methods for terrestrial investigations in Europe with an overview of North America and Asia. (337–374).
- Hengi, T. (2007). A practical guide to geostatistical mapping of environmental variables. JRC Scientific and technical reports. European Commission.
- Köhler, S., Jungkunst, H.F., Gutzler, C., Herrera, R., & Gerold, G. (2012). Atmospheric ionic deposition in tropical sites of central Sulawesi determined by ion exchange resin collectors and bulk water collector. *Water, Air and Soil Pollution*, 223, 4485-4494.
- Lindberg, S.E., & Lovett, G.M. (1992). Deposition and forest canopy interactions of airborne sulfur—results from the Integrated Forest Study. *Atmospheric Environment*, 26, 1477-1492.
- Lovett, G.M., & Lindberg, S.E. (1993). Atmospheric deposition and canopy interactions of nitrogen in forests. *Canadian Journal of Forest Research*, 23, 1603-1616.
- Mamo, M., Ginting, D., Renken, R., & Eghball, B. (2004). Stability of ion exchange resin under freeze-thaw or dry-wet environment. *Soil Science Society of America Journal*, 68, 677-681.
- NMX-AA-074-SCFI-1981. Secretaría de Economía y Fomento Industrial. Norma oficial mexicana. Análisis de aguas. Determinación del ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
- NMX-AA-079-SCFI-2001. Secretaría de Economía y Fomento Industrial. Norma oficial mexicana. Análisis de aguas. Determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.

- Parker, G.G. (1983). Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle. *Advances in Ecological Research*, 13, 57-133.
- Simkin, S.M., Lewis, D.N., Weathers, K.C., Lovett, G.M., & Schwarz, K. (2004). Determination of sulfate, nitrate, and chloride in throughfall using ion-exchange resins. *Water, Air, and Soil Pollution*, 153, 343-354.
- Thimonier, A. (1998). Measurement of atmospheric deposition under forest canopies: some recommendations for equipment and sampling design. *Environmental Monitoring and Assessment*, 52, 353-387.
- Yamashita, N., Sase, H., Kobayashi, R., Leong, K. P., Hanapi, J.M., Uchiyama, S., Urban, S., Toh, Y.Y., Muhamad, M., Gidiman, J., & Chappell, N.A. (2014). Atmospheric deposition versus rock weathering in the control of streamwater chemistry in a tropical rain forest catchment in Malaysian Borneo. *Journal of Tropical Ecology*, 30, 481-492.

