

EFFECTO DEL TRANSPORTE A GRAN ESCALA DE EMISIONES REGIONALES DE SO₂ SOBRE EL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO DE S EN UN SITIO UBICADO EN LA CARA ESTE DE LA SIERRA MADRE ORIENTAL, VERACRUZ, MEXICO: MAPEO DE SU DISTRIBUCIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL

Cerón, R¹; Cerón, J¹; Muriel, M²; Ortíz, A³; Rustrian, E⁴; Houbron, E⁴; Sánchez, V¹.

¹ Facultad de Química. UNACAR. Ciudad del Carmen, Campeche, México.

² Instituto Mexicano del Petróleo. Delegación Regional Zona Marina. Ciudad del Carmen, Campeche, México.

³ Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. Ciudad de México, México.

⁴ Facultad de Ciencias Químicas. UV. Orizaba, Veracruz, México.

INTRODUCCIÓN.

En general, las principales fuentes que emiten dióxido de azufre a la atmósfera son los procesos de combustión que usan combustibles con un alto contenido de azufre. En México, desde el año 1991, se han venido implementando varias políticas tales como la reformulación de combustibles, la introducción de convertidores catalíticos en automóviles, nuevas leyes y regulaciones, que han disminuido substancialmente las emisiones de azufre en un periodo de 20 años. Sin embargo, aún existen zonas específicas que por su ubicación están sujetas a un estrés antropogénico significativo debido a la presencia de fuentes urbanas e industriales que liberan contaminantes como el SO₂, que dado su carácter regional, puede ser transportado a gran escala por las masas de aire y ser depositado como sulfato en sitios relativamente distantes de las fuentes. La depositación atmosférica tiene dos principales componentes: la depositación húmeda y la depositación seca. Sin embargo, para medir estos dos componentes se requiere de instrumentos especializados y de un intensivo trabajo de campo. Por esta razón, se han desarrollado aproximaciones metodológicas alternativas para medir el depósito atmosférico, algunas de ellas, basadas en la micrometeorología y otras en el monitoreo y muestreo pasivo (Drápelová, 2013). Debido a aspectos económicos y a la necesidad de incrementar el número de puntos de muestreo, a menudo se utilizan muestreadores pasivos tipo “bulk” y “throughfall” (Thimonier et al, 2005). Este tipo de dispositivos son utilizados para medir la depositación total de azufre tanto en Europa como en USA, permitiendo generar mapas de depósito atmosférico con la finalidad de identificar zonas críticas o vulnerables (Zhan et al, 2014).

Muchos ecosistemas montañosos experimentan cambios rápidos en respuesta a las actividades antropogénicas; estos ecosistemas son altamente sensibles a los compuestos de azufre emitidos a partir de industriales. Se puede asumir que los patrones lado este/lado oeste reflejan significativamente una depositación de S mayor en el lado-este a causa de que las emisiones de los corredores urbanos e industriales están ubicados viento arriba y al este de los sistemas montañosos (Baron et al, 2000). Aunque esta suposición parece razonable, a menudo, los datos de depositación de N y S en zonas montañosas no están disponibles. Adicionalmente, los patrones espaciales y temporales de la depositación en áreas montañosas son poco conocidos a causa de la compleja relación entre la depositación y el terreno, y a la falta de datos de monitoreo en sitios elevados (Clow et al, 2015). Esta falta de información se debe principalmente a la dificultad de acceso a los sitios y a la falta de energía eléctrica, lo que limita el número de puntos de muestreo. Por lo tanto, la caracterización de los patrones espaciales en el depósito de S en ecosistemas montañosos requiere de equipo de monitoreo simple, con bajo costo, fácil de operar y que no requiera de frecuentes visitas a los sitios. Los Muestreadores pasivos tipo “throughfall” pueden ser usados para evaluar los flujos de depósito atmosférico de S en zonas montañosas, además permiten tener una malla de muestreo densa y suficiente para elaborar mapas que permitan evaluar su distribución espacial (Fenn y Poth). Dichos mapas pueden servir de herramientas de gestión para los tomadores de decisiones, puesto que permiten identificar zonas vulnerables que requieran ser protegidas a través de leyes y regulaciones de tipo regional. En el presente estudio se utilizaron colectores pasivos tipo “throughfall” para evaluar en una base anual la distribución espacial y

temporal del depósito de S en el Valle de Orizaba, ubicado al pie de la ladera este del sistema montañoso conocido como Sierra Madre Oriental, en Veracruz, México

ÁREA DE ESTUDIO.

El estudio se llevó a cabo en el Valle de Orizaba en Veracruz, México; dentro de la zona conurbada Orizaba-Córdoba, que se caracteriza por tener múltiples fuentes industriales, una alta actividad agrícola y de agroindustria, así como también emisiones asociadas a fuentes vehiculares provenientes de la carretera federal 180, una de las más importantes del país. Aunado a esto, su ubicación, coloca al Valle viento abajo de tres zonas importantes del país en donde el principal sector productivo es el energético. Por lo tanto, durante la temporada de lluvias y de Nortes, las emisiones de SO₂ (generadas en los corredores industriales de Minatitlán-Coatzacoalcos, en las instalaciones petroleras terrestres del Estado de Tabasco, y en las instalaciones petroleras tanto terrestres como costa afuera del Estado de Campeche) son transportadas por las masas de aire a un nivel de la mesoescala para ser depositadas como sulfato en el Valle de Orizaba. La Figura 1 muestra la ubicación de los sitios de muestreo.

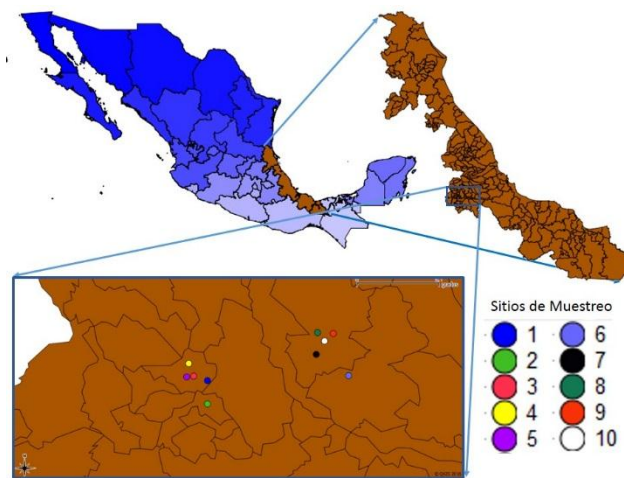


Figura 1. Ubicación de los sitios de muestreo en el Valle de Orizaba. Sitios 1-5 en la Ciudad de Orizaba, y sitios 6-10 en la Ciudad de Córdoba.

METODOLOGÍA.

MUESTREO Y ANÁLISIS.

La depositación tipo “Throughfall” puede definirse como el flujo hidrológico de iones al suelo contenido dentro de una solución. Este trabajo utilizó colectores pasivos tipo “throughfall” desarrollados y probados de acuerdo a Fenn y Poth (2004), constituidos por un lecho mezclado de resina de intercambio iónico dentro de una columna. Los colectores consistieron en un embudo unido a un tubo de PVC, conectado a una columna que contiene un lecho de resina mixta de intercambio iónico (Amberlite™ IRN 150). El embudo fue cubierto con una fina malla para evitar la caída de material sólido como hojas e insectos. La columna fue insertada dentro de un tubo interior de PVC, el tubo fue sellado con fibra de vidrio en la parte inferior (como plataforma de soporte) y en la parte superior (como un filtro). Las muestras fueron colectadas a través del embudo; la solución fue canalizada al lecho de resina a través de la columna, donde el ión de interés fue retenido. Al final del primer subperiodo de muestreo (2 meses) de un total de 6, el ión retenido dentro de la columna fue extraído usando una solución de extracción de KCl 2N en un sistema especialmente diseñado para ello con una eficiencia del 98.7 %. El periodo de muestreo incluyó tres temporadas, Lluvias, Secas y Nortes en una base anual durante el año 2015. De este modo, durante el periodo total de 12 meses, se tuvieron seis subperiodos de muestreo de dos meses cada uno. La determinación química de sulfato se realizó de acuerdo a la NMX-AA-SCFI-074-2014. El ión sulfato precipita con el cloruro de bario, en un medio ácido formando cristales de sulfato de bario de tamaño uniforme. La absorción espectral de la suspensión del sulfato de bario se mide con un nefelómetro o fotómetro de transmisión. La concentración de ion sulfato se determina por comparación de la lectura en la muestra con una curva patrón.

MAPEO Y ANÁLISIS METEOROLÓGICO.

Para obtener los mapas temáticos de depósito atmosférico de S se utilizó un procedimiento geoestadístico para interpolar las mediciones de campo dentro de un patrón espacialmente continuo, donde los datos fueron interpolados usando la técnica de kriging. Una vez que los puntos adicionales y las isolíneas fueron obtenidos utilizando la herramienta SURFER 9.0, el depósito de S fue mapeado para evaluar su distribución espacial y temporal. A partir de la estimación de las trayectorias de las masas de aire 48 y 72 horas hacia atrás utilizando el modelo de meso-escala HYSPLIT de la NOAA, se realizó el análisis meteorológico de altura para evaluar el transporte a gran escala de SO₂ desde fuentes regionales hacia el Valle de Orizaba.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Figura 2 (a) se presentan los flujos de depósito atmosférico de SO₄²⁻ para la región de Córdoba-Orizaba por temporada de muestreo, se puede observar que el ión sulfato presentó un patrón estacional evidente, con flujos más altos durante la temporada de lluvias y nortes, lo cual está de acuerdo con el carácter regional del SO₂ en la atmósfera. El SO₂ se oxida a sulfato, y la tasa de oxidación determina su tiempo de vida en la atmósfera. El ácido sulfúrico es producido a partir de la oxidación de los óxidos de azufre, que a su vez forman partículas de sulfato. Sin embargo, aún en la atmósfera de sitios rurales o no industrializados, niveles significativos de partículas de sulfato han sido encontradas, concluyendo que este sulfato está relacionado con las reacciones atmosféricas de SO₂ antropogénico (Khoder, 2002). Puesto que la oxidación seca de dióxido de azufre a sulfato, o la oxidación húmeda vía el intermediario bisulfito en condiciones atmosféricas se lleva a cabo a velocidades mucho más bajas que la de los óxidos de nitrógeno, por lo tanto, el dióxido de azufre tiene un tiempo de residencia mucho más largo en la atmósfera (13 días) y puede ser transportado a grandes distancias de su fuente, esto lo hace más susceptible de ser transportado por el movimiento de las masas de aire en comparación con los óxidos de nitrógeno. Por esta razón, el sulfato o sus precursores gaseosos son conocidos como contaminantes regionales. Adicionalmente, durante la estación lluviosa, cuando la capa de mezcla está muy alta, la mayoría de los contaminantes en la precipitación se derivan de los procesos rain-out de núcleos de condensación que han sido transportados grandes distancias en la región. Lo cual soporta el hecho de que los elevados niveles de sulfato encontrados en la región tuvieron su origen en fuentes relativamente distantes, y fueron resultado del transporte a gran escala durante las temporadas de nortes y lluvias, donde los vientos prevalecientes favorecen este fenómeno de transporte. Así mismo, es necesario tener en cuenta que la región de Córdoba-Orizaba está ubicada al pie de la ladera o cara este del sistema montañoso conocido como Sierra Madre Oriental, por lo que el efecto orográfico y el fenómeno montaña-valle fue completamente evidente. Las masas de aire que prevalecen durante estas dos temporadas del año transportan a gran velocidad el SO₂ emitido en fuentes lejanas ubicadas viento arriba, de tal modo, que al chocar con las montañas, los contaminantes se concentran y son depositados en el valle como sulfato.

En el presente estudio, el flujo medio de depositación para S (como SO₄²⁻) en el Valle de Orizaba fue de 25.01 Kg ha⁻¹ año⁻¹; y excedió 5 veces el valor superior del umbral propuesto para bosques naturales y para áreas muy sensibles (2-5 Kg ha⁻¹ año⁻¹); casi 3 veces lo reportado para Zoquiapan por Pérez et al (2008) en el Estado de México; y casi 1.5 veces lo reportado por Ponette et al (2010) en un sitio forestal en el Estado de Veracruz. A partir del análisis de las trayectorias de las masas de aire hacia atrás durante el año 2015, se pudo observar que durante las temporadas de lluvias y de Nortes, la dirección dominante es del E-SE y NE, respectivamente; dejando al Valle de Orizaba sujeto al transporte de emisiones generadas en los corredores industriales ubicados viento arriba; temporadas en las cuales los niveles de depósito de sulfato en el valle son elevados. Para inferir esta influencia local o regional, se estimó la razón sulfato: nitrato en la depositación, obteniéndose un valor de 42.3, sugiriendo que la región bajo estudio estuvo bajo la influencia de transporte a gran escala.

CONCLUSIONES.

La depositación de S tuvo su origen principalmente en fuentes regionales, siendo su contribución más alta cuando la región estuvo sujeta a la influencia de los vientos alisios y ondas del Este en la temporada

de lluvias, y a los frentes fríos durante la temporada de Nortes; siendo más significativa la influencia durante la época de lluvias, cuando tienen lugar depresiones tropicales, tormentas y huracanes. Fue evidente que si bien, algunas fuentes industriales locales pudieron contribuir a los niveles de fondo, éstos se vieron incrementados como resultado del transporte de las emisiones de SO₂ en fuentes ubicadas viento arriba.

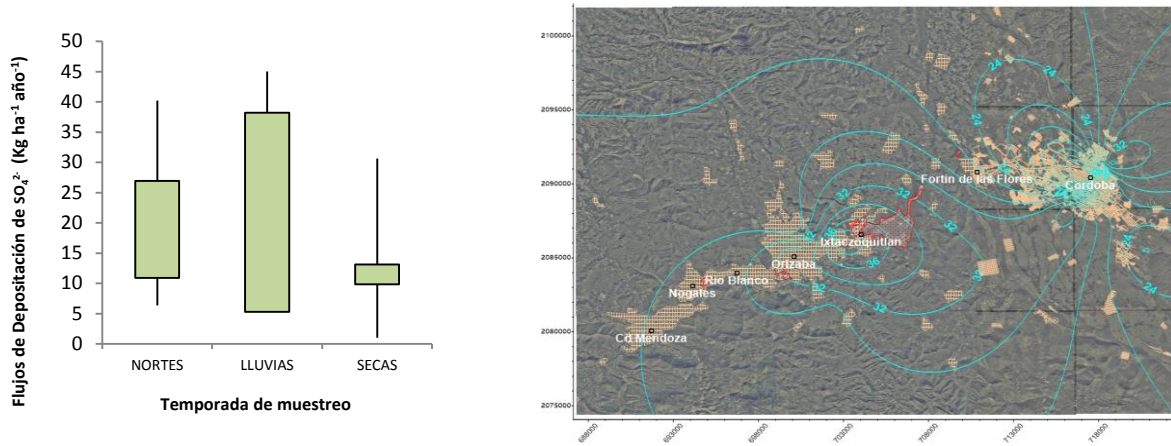


Figura 2. (a) Flujos de depósito atmosférico de Sulfato para el Valle de Orizaba por temporada; (b) Patrones de distribución espacial de la depositación de Sulfato el Valle de Orizaba.

REFERENCIAS.

- Baron, J.S., Rueth, H.M., Wolfe, A.M., Nydick, K.R., Allstott, E.J., Minear, J.T., Moraska, B. (2000). Ecosystems responses to nitrogen deposition in the Colorado Front Range. *Ecosystems*, 36, 89-99.
- Clow, D., Roop, H.S., 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.
- Drápelová, I. (2013). Evaluation of de'position fluxes in two mountain Norway spruce stands with different densities using the extended Canopy Budget Model. *Journal of Forest Science*, 59 (2), 72-86.
- Fenn, M.E., Poth, M. (2004). Monitoring nitrogen deposition in throughfall using ion exchange resin columns: a field test in the San Bernardino Mountains. *J. Environ. Qual*, 33, 2007-2014.
- Khoder, M.I. (2002). Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area. *Chemosphere*, 49, 675-684.
- NMX-AA-SCFI-074-2014. Norma Mexicana. Análisis de agua. Medición del ión sulfato en aguas naturales.
- Pérez-Suárez, M., Fenn, M.E., Cetina-Alcalá, V.M., Alderete, A. (2008). The effects of canopy cover on throughfall and soil chemistry in two forest sites in the Mexico City Air Basin. *Atmósfera*, 21, 83- 100.
- Ponette, A.G., Weathers. K.C., Curran, L.M. (2010). Tropical land-cover alters biogeochemical inputs to ecosystems in a Mexican montane landscape. *Ecological Applications*, 20, 1820-1837.
- Thimonier, A., Schmitt, M., Waldner, P., Rihm, B. (2005). Atmospheric deposition on Swiss long-term forest ecosystem research (LWF) plots. *Environmental Monitoring and Assessment*, 104, 1-38.
- Zhan, X., Yu, G., He, N., Fang, H., Jia, B., Zhou, M., Wong, Ch., Zhang, J., Zhao, G., Wang, S., Liu, Y., Yan, J. (2014). Nitrogen deposition and its spatial pattern in main forest ecosystems along north-south transect of eastern China. *Chinese Geographical Science*, 24 (2), 137-146.