

QUÍMICA DE LA PRECIPITACIÓN PLUVIAL EN DOS BOSQUES DE LA CUENCA DE LA CIUDAD DE MÉXICO

RAINFALL CHEMISTRY IN TWO TEMPERATE FORESTS IN THE MÉXICO CITY BASIN

Marlín Pérez-Suárez¹, Víctor M. Cetina-Alcalá¹, Arnulfo Aldrete¹, Mark E. Fenn² y Luis L. Landois-Palencia³

¹Forestal y ³Estadística. Campus Montecillo. Colegio de Postgraduados. 56230. Montecillo, Estado de México. (marlin@colpos.mx) (vicmac@colpos.mx) (aaldrete@colpos.mx) (llandois@colpos.mx).

²USDA Forest Service. Riverside, California. EE.UU. (mfenn@fs.fed.us)

RESUMEN

En este estudio se analizó la alteración química del agua de lluvia en dos bosques templados con alto (Desierto de los Leones; DL) y bajo depósito de contaminantes atmosféricos (Zoquiapan; ZQ) en la cuenca de la Ciudad de México. Durante la temporada de lluvia (agosto-octubre, 2003) se midió la concentración de los principales iones de origen antropogénico (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y H^+) en la precipitación pluvial, su variabilidad y la influencia de la cantidad de lluvia en la concentración iónica. Para ello se recolectó el depósito atmosférico total semanalmente, colocando recolectores en claros del bosque. La precipitación pluvial total recolectada fue 758 mm en DL y 329 mm en ZQ. La concentración iónica del agua de lluvia también fue mayor en DL con 43.3, 33.2 y 49.0 $\mu\text{eq L}^{-1}$ de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , mientras en ZQ las concentraciones fueron 28.8, 16.3 y 34.6 $\mu\text{eq L}^{-1}$. También se encontró una correlación negativa significativa ($p \leq 0.0001$) entre el volumen total de lluvia y la concentración iónica. Lo anterior evidencia la influencia de la contaminación atmosférica de la zona metropolitana de la ciudad de México en los ecosistemas forestales del DL y en la calidad del agua captada.

Palabras clave: Contaminación atmosférica, depósito ácido, depósito húmedo, ecosistemas forestales.

INTRODUCCIÓN

Las actividades humanas influyen en las características químicas de la atmósfera afectando los procesos fisiológicos de los bosques, pues la atmósfera y el suelo son las dos fuentes de nutrientes importantes para sustentar los ecosistemas forestales.

Los iones contaminantes en la atmósfera son lavados por la lluvia y se incorporan a los ecosistemas forestales (depósito húmedo). Los principales iones de origen antropogénico son los sulfatos (SO_4^{2-}), nitratos (NO_3^-), amonio (NH_4^+) e hidrógeno (H^+), (Lin

ABSTRACT

In this study chemical changes in rainfall water were evaluated in two temperate forests: (Desierto de los Leones: DL; high atmospheric deposition) and (Zoquiapan: ZQ; low deposition) in the basin of México City. During the rainy season (August-October, 2003), concentrations of the major ions of anthropogenic origin (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and H^+) in rainfall, its variability and the effect of precipitation quantity on ionic concentrations were studied. Total atmospheric deposition were collected on a weekly basis by placing rainfall collectors in forest clearings. At DL the total amount of rain collected was 758 mm and 329 mm at ZQ. Ionic concentrations in rain water were also greater at DL, with 43.3, 33.2 and 49 $\mu\text{eq L}^{-1}$ of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ , respectively, compared to 28.8, 16.3 and 34.6 $\mu\text{eq L}^{-1}$ at ZQ. A significant negative correlation ($p \leq 0.0001$) was also found between total rain volume and ionic concentration. These findings provide evidence of the influence of atmospheric pollution from the metropolitan zone of México City on forest ecosystems at DL and on water quality from these forested watersheds.

Key words: Atmospheric pollution, acid deposition, wet deposition, forest ecosystems.

INTRODUCTION

Human activities influence the chemical characteristics of the atmosphere which, in turn, affect physiological processes of forests, since atmosphere and soil, are the two major sources of nutrients that sustain forest ecosystems.

Ion pollutants in the atmosphere are washed out by rain and incorporated into forest ecosystems (wet deposition). The main ions of anthropogenic origin are sulfates (SO_4^{2-}), nitrates (NO_3^-), ammonium (NH_4^+) and hydrogen (H^+), (Lin *et al.*, 1999; Krupa, 2002), which have a high acidifying potential. Thus, the deposit of these ions in larges quantities may modify the functioning of forest ecosystems: mainly, nutrient imbalance provoked by acidification of the soil, direct damage from acidity per se or by eutrophication effects from excess N (Freedman, 1989; Taylor *et*

Recibido: Noviembre, 2004. Aprobado: Enero, 2006.

Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 40: 239-248. 2006.

et al., 1999; Krupa, 2002), los cuales tienen un elevado potencial acidificante. Así, el depósito de dichos iones en grandes cantidades puede alterar el funcionamiento de los ecosistemas forestales, principalmente, por el desbalance nutricional provocado por acidificación del suelo, por daño directo de la acidez *per se* o por efectos de eutrofización debido al exceso de N (Freedman, 1989; Taylor *et al.*, 1994; Fenn *et al.*, 2002). Así, la cuantificación y monitoreo de NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- y H^+ en el agua de lluvia captada en los bosques es un indicador útil de los niveles de contaminación atmosférica y de la influencia humana en el depósito de compuestos químicos benéficos y tóxicos en los ecosistemas forestales (Parker, 1983; Smith, 1990; Erisman *et al.*, 1994).

La zona metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), enclavada en una cuenca endorreica, es una de las metrópolis con mayor nivel de contaminación atmosférica en el mundo (PNUMA, 2000). Las características físicas de la zona impiden la dispersión de los contaminantes atmosféricos, que se depositan en los ecosistemas forestales ubicados en las áreas aledañas. En el caso del Parque Cultural y Recreativo Desierto de los Leones (ubicado en el sotavento de la cuenca), los bosques de *Abies religiosa* y *Pinus hartwegii* han manifestado síntomas de declinación como necrosis, senescencia foliar prematura (Hernández y Bauer, 1984; Alvarado *et al.*, 1993) y reducción del crecimiento en diámetro (Alarcón *et al.*, 1993; Watmough y Hutchinson, 1999), desde la década de 1980. Varios factores provocan dicha sintomatología en la masa forestal del Desierto de los Leones y otros bosques de la Cuenca, entre ellos la desmedida extracción de agua (Vázquez-Soto, 1987) y el depósito atmosférico de contaminantes (Alvarado *et al.*, 1993).

Dado que las emisiones de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y H^+ varían en espacio y tiempo, se espera que su concentración se modifique significativamente durante una temporada de lluvias, y que la cantidad de estos iones sea mayor en el Parque Cultural y Recreativo Desierto de los Leones (DL) y menor en el Parque Nacional Zoquiapan (ZQ), ubicado en el barlovento de la cuenca. Finalmente, se espera una alta correlación negativa entre el volumen de lluvia y la concentración de los iones.

Con base en lo anterior los objetivos del presente estudio fueron: 1) evaluar la variabilidad de la concentración de iones SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y H^+ en el agua de lluvia en el DL y ZQ de agosto a octubre de 2003; 2) comparar el depósito húmedo total del DL con el de ZQ; 3) determinar la relación entre la cantidad de precipitación y la concentración de los iones.

et al., 1994; Fenn *et al.*, 2002). Thus, the quantification and monitoring of NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- and H^+ in the rainwater captured in the forests is a useful indicator of the levels of atmospheric contamination and of human influence in the depositions of beneficial and toxic chemical compounds in forest ecosystems (Parker, 1983; Smith, 1990; Erisman *et al.*, 1994).

The metropolitan zone of México City (ZMCM), enclosed in an endo watershed, is one of the metropolis with the highest levels of air pollution in the world (PNUMA, 2000). The physical characteristics of the zone impede dispersion of the atmospheric pollutants, which are deposited on forest ecosystems located in the surrounding areas. In the case of the Desierto de los Leones cultural, recreational park (located on the leeward side of the basin), the forests of *Abies religiosa* and *Pinus hartwegii* have exhibited symptoms of decline such as necrosis, premature leaf senescence (Hernández and Bauer, 1984; Alvarado *et al.*, 1993) and reduction in diameter growth (Alarcón *et al.*, 1993; Watmough and Hutchinson, 1999) since the 1980s. Several factors cause this symptomology in the forest mass of the Desierto de los Leones and other forests of the basin, among these, the excessive extraction of water (Vázquez-Soto, 1987) and the atmospheric deposit of pollutants (Alvarado *et al.*, 1993).

Because emissions of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and H^+ vary over time and space, it is expected the concentrations change significantly through a rainy season and that the quantity of these ions is greater in the Desierto de los Leones (DL) cultural and recreational park and lower in the Zoquiapan (ZQ) National Park located in the windward side of the basin. Finally, it is expected a high correlation between volume of rain and ion concentration.

On this basis, this study was conducted to: 1) evaluate the variability in the concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and H^+ ions in rainwater in DL and ZQ from August to October 2003; 2) compare the wet deposition in DL with that in ZQ; 3) determine the relationship between quantity of rainfall and ion concentration.

MATERIALS AND METHODS

Study sites

One site for the study was selected in DL and another in ZQ. The former, located on the leeward side of the ZMCM (Figure 1), is a zone of high atmospheric deposition, being the final destination of polluted air from the ZMCM. ZQ is located on the windward side of the ZMCM and is an area of low atmospheric deposition (control site).

MATERIALES Y MÉTODOS

Zonas de estudio

Se seleccionó un sitio de estudio en el DL y otro en ZQ. El primero, ubicado en el sotavento de la ZMCM (Figura 1), es una zona de depósito atmosférico elevado, por ser el destino final del aire contaminado de la ZMCM. ZQ se ubica en el barlovento de la ZMCM y es una área de bajo nivel de depósito atmosférico (sitio testigo).

En ambas zonas las especies forestales dominantes son *Abies religiosa* y *Pinus hartwegii*. El DL se localiza al suroeste de la ZMCM, en la delegación Cuajimalpa, Distrito Federal, entre 19° 16' 18" y 19° 20' 00" N y 99° 17' 00" y 99° 20' 00" O, a una altitud de 2800 a 3800 m. El parque ocupa 1529 ha, pero por usos y costumbres se considera que alcanza alrededor de 2248 ha (Vázquez-Soto, 1987). El clima de la zona es semifrío con verano fresco largo: Cb'(w2)(w)ig (García, 1987) (Figura 1a). ZQ se localiza fuera de la ZMCM, en la cordillera Neovolcánica, al noroeste del volcán Iztaccihualt y al sur de Llano Grande, entre 19° 12' 30" y 19° 20' 00" N y 98° 42' 30" y 98° 30' 00" O (Maas *et al.*, 1981). El clima de la zona es semifrío con verano fresco largo (Figura 1b) y fórmula climática: Cb'(w2)(w)igw (García, 1987).

Recolección de la lluvia

Se colocaron seis recolectores de lluvia en claros dentro de las dos zonas (DL y ZQ). Cada recolector tuvo un soporte de madera y se colocó a 1.10 m para evitar la contaminación con partículas de suelo. Al soporte se sujetó un embudo de plástico (14 cm de diámetro) conectado con una manguera a un recipiente recolector de 4 L. En cada repetición se recolectó el depósito atmosférico total semanalmente, es decir, se recolectó el material que se depositó por gravedad durante

In both areas the dominant forest species are *Abies religiosa* and *Pinus hartwegii*. DL is located on the southwestern side of the ZMCM, delegation Cuajimalpa, Distrito Federal, between 19° 16' 18" and 19° 20' 00" N and 99° 17' 00" and 99° 20' 00" W, at an altitude between 2800 and 3800 m. The park covers 1529 ha, but custom considers around 2248 ha (Vázquez-Soto, 1987). The climate of the zone is temperate with long cool summers: Cb'(w2)(w)ig (García, 1987) (Figure 1a). ZQ lies outside the ZMCM in the Trans-Mexican Volcanic Belt, northeast of the Iztaccihuatl volcano and south of Llano Grande, between the coordinates 19° 12' 30" and 10° 20' 00" N and 98° 42' 30" and 98° 30' 00" W (Maas *et al.*, 1981). The climate of the zone is temperate with long cool summers (Figure 1b): Cb'(w2) w)igw (García, 1987).

Rain collection

Six rain collectors were placed in clearings within the two zones (DL and ZQ). Each collector had a wooden support and was elevated 1.10 m to prevent contamination from soil particles. A plastic funnel 14 cm in diameter was attached to the support and connected to a 4 L receptacle with a hose. In each replication, total atmospheric deposition was collected weekly; that is, the material that was deposited by gravity during the days without rain (dry deposition) and the material leached from the atmosphere by rain (wet deposition). Rain was collected in August, September and October 2003. Samples were taken on 12 occasions and there were a total of 144 samples, whose volume was measured in the field every week.

Chemical analysis

pH and CE were measured in each of the six samples collected weekly per zone. Later, three compound samples were formed per

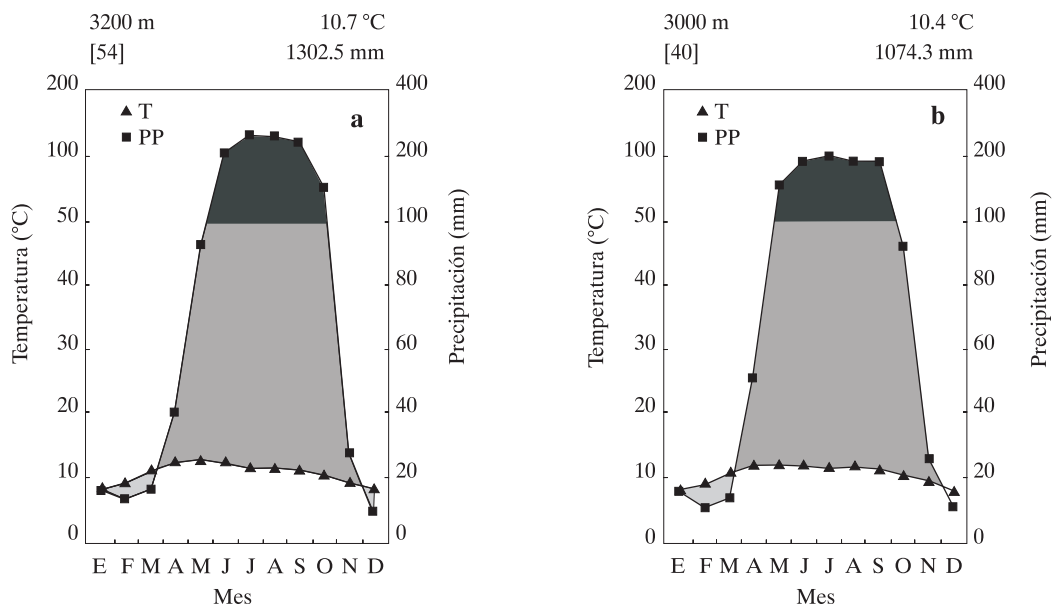


Figura 1. Temperatura y precipitación media mensual en Desierto de los Leones (a) y Zoquiapan (b) (Walter, 1979; García, 1987).
Figure 1. Temperature and mean monthly rainfall in Desierto de los Leones (a) and Zoquiapan (b) (Walter, 1979; García, 1987).

los días sin lluvia (depósito seco) y el material lavado de la atmósfera por la lluvia (depósito húmedo). La recolecta se realizó en agosto, septiembre y octubre de 2003. Se muestreó en doce ocasiones y se tuvo un total de 144 muestras, cuyo volumen se midió en campo cada semana.

Análisis químico

Se midió PH y CE en cada una de las seis muestras recolectadas semanalmente por zona. Luego se formaron tres muestras compuestas por zona, que se filtraron con una membrana de nitrocelulosa (0.45 μm) y se almacenaron en un refrigerador a 4 °C.

Para medir el pH se utilizó un potenciómetro Conductronic, precisión ± 0.01 unidades, calibrado a pH 4.0 y 7.0, a 25 °C; la concentración de los iones H^+ se calculó directamente del pH. Para medir la CE se utilizó un conductímetro (HANNA Instruments HI98129), de 1 μS a 1 mg L^{-1} de resolución y con una compensación automática de temperatura a 25 °C. La calibración se realizó con una solución estándar HI98129 a 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

La concentración de los iones NO_3^- y SO_4^{2-} se determinó por cromatografía líquida de iones (Dionex series 4000i, Sunnyvale, CA), y los iones NH_4^+ se analizaron en un Autoanalizador TRAACS 800 (Tarrytown, NY) (Fenn y Poth, 2004), en el laboratorio de incendios forestales del USDA Service-Forest, en Riverside, California, EE. UU.

Depósito total

Se calculó el depósito total multiplicando el volumen registrado de cada muestra por la concentración de cada ion en la misma, y dividiendo entre el área del colector (Erisman *et al.*, 1994; Krupa, 2002).

Análisis estadístico

El análisis estadístico se realizó promediando la concentración de cada ion en los claros para evaluar el comportamiento de los niveles de precipitación y concentración de los iones durante las doce semanas, en cada zona. El análisis de varianza incluyó el efecto de zona y semana. Dado que al realizar medidas repetidas en el tiempo o espacio las mediciones cercanas tienden a estar más correlacionadas que las distantes, se aplicó la prueba de Huynh-Feldt (H-F) para evaluar si existía o no un patrón entre la relación de las medidas repetidas. Con esta base se rechazó que la matriz de varianzas-covarianzas tuviera una estructura definida, por lo cual se realizó el análisis con un modelo Autorregresivo Integrado de Promedios Móviles (1) (ARIPM 1), usando PROC MIXED. La concentración promedio de SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ y H^+ se obtuvo con la opción LSMEANS usando PROC MIXED (SAS, 1999). También se calcularon los coeficientes de correlación de Pearson entre el volumen y la concentración de cada ion por zona.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La precipitación pluvial promedio durante el periodo de muestreo tuvo gran fluctuación y una tendencia a la

zona; these were filtered through a nitrocellulose membrane (0.45 μm) and stored in a refrigerator at 4 °C.

To measure pH a Conductronic potentiometer (precision ± 0.01 units) was used calibrated at pH 4.0 and 7.0, at 25 °C; the concentration of H^+ ions was calculated directly from pH. To measure CE, a conductimeter (HANNA Instruments HI98129), with automatic temperature compensation at 25 °C, was used at a resolution of 1413 μS to 1 mg L^{-1} . Calibration was performed with a HI98129 standard solution AT 1413 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Concentration of NO_3^- and SO_4^{2-} ions was determined by liquid ion chromatography (Dionex series 4000i, Sunnyvale, CA), and concentration of NH_4^+ ions was analyzed in a TRAACS 800 Autoanalyzer (Tarrytown, NY) (Fenn and Poth, 2004), in the forest fire laboratory of the USDA Forest Service, in Riverside, CA.

Total deposition

Total deposition was calculated by multiplying the volume recorded by the concentration of each ion contained in each sample, all divided by the area of the collector (Erisman *et al.*, 1994; Krupa, 2002).

Statistical analysis

Statistical analysis was performed by averaging the concentration of each ion in the clearings to evaluate the behavior of the levels of precipitation and ion concentration over the twelve weeks in each of the two zones. The analysis of variance included the effect of zone and week. Because, when conducting repeated measurements over time or space, close measurements tend to be more related than distant measurements, the Huynh-Feldt (H-F) test was applied to evaluate whether or not a pattern existed among the repeated measurements. On this basis, it was ruled out that the structure of variances-covariances had a definite structure, and therefore the analysis was conducted under the structure of the Integrated Autorregressive Model of Mobile Averages (1) (ARIPM 1), using PROC MIXED. The average concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ and H^+ was obtained with the option LSMEANS using PROC MIXED (SAS, 1999). Also, Pearson coefficients of correlation were calculated between volume and ion concentration per zone.

RESULTS AND DISCUSSION

Average rainfall during the sampling period fluctuated greatly with a decreasing trend at the end of the period in both zones (Figure 2a), corresponding to the end of the rainy season. Thus the ARIPM (1) model showed significant difference between zones ($p=0.0008$), and within each zone there were significant differences among weeks ($p\leq 0.0001$). In DL the fluctuation of the weekly averages was greater (10 to 101 mm) than in ZQ (8 to 46 mm).

Total rainfall collected during the period of sampling was 758 mm in DL where annual precipitation was 1251 mm, that is, in this study 61% of the total rainfall

baja al final del periodo en ambas zonas (Figura 2a), que correspondió al fin de la temporada de lluvias. Así, el modelo ARIPM (1) mostró diferencia significativa entre zonas ($p=0.0008$), y dentro de cada zona hubo diferencia significativa entre semanas ($p\leq 0.0001$). En el DL la fluctuación de los promedios semanales fue mayor (10 a 101 mm) al de ZQ (8 a 46 mm).

La precipitación pluvial total recolectada durante el muestreo fue 758 mm en DL donde la precipitación anual fue de 1251 mm, es decir, en el presente estudio se recolectó 61% de la precipitación total de 2003. En ZQ se recolectaron 329 mm durante los tres meses, lo cual fue 39% del total de precipitación anual registrado por la CNA (834 mm) en la estación de Ixtapaluca, Estado de México. En orden decreciente la precipitación fue agosto > septiembre > octubre. Sin embargo, junio y julio son los meses de mayor precipitación, principalmente en Zoquiapan, donde la precipitación entre agosto y octubre fue menos de 50% de la anual.

La CE aumentó al final de la temporada de lluvias en ambas zonas (Figura 2b), con diferencia significativa ($p\leq 0.0001$) de una semana a otra. La CE en el DL ($8 \mu\text{S cm}^{-1}$) tuvo un promedio general no significativamente diferente al de ZQ ($7 \mu\text{S cm}^{-1}$). El incremento de la CE al final de la temporada de lluvias probablemente se debió a un efecto de dilución, ya que al disminuir la cantidad y frecuencia de lluvia hay mayor acumulación de iones en la atmósfera, los cuales son lavados por la lluvia posterior. Además, al final de la temporada de lluvias la cantidad de agua disminuye y los periodos sin lluvia son más largos, y se modifica la intensidad del

of 2003 was collected. In ZQ 329 mm were collected during the three months, representing 39% of the total annual precipitation recorded by CAN (834 mm) in the meteorological station of Ixtapaluca, State of México. In decreasing order, the monthly precipitation order was August > September > October. However, June and July are rainiest months, especially in Zoquiapan where the precipitation from August to October was less than 50% of the year's rainfall.

CE increased at the end of the rainy season in both zones (Figure 2b) with significant differences from one week to the next ($p\leq 0.0001$). CE in DL ($8 \mu\text{S cm}^{-1}$) had a general average not significantly different than that of ZQ ($7 \mu\text{S cm}^{-1}$). The increase in CE at the end of the rainy season was likely due to an effect of dilution. Since as the more the quantity and frequency of rain decreases, the more is the accumulation of ions in the atmosphere, and these are later leached by rain. Also, because at the end of the rainy season the quantity of water diminishes and the periods without rain are longer, the intensity of leaching is modified. Similar behavior in concentration of chemical constituents of rain water was reported by Báez *et al.* (1993) in México City and Rancho Viejo, State of México. This also coincides with that reported by Saavedra-Romero (2003) in DL.

Baez *et al.* (1997) studied the chemistry of rainwater in Tlamacas (3900 masl), near the volcano Popocatepetl, in September 1992, July 1994 and July 1995 and they found CE of 28, 11 and $7 \mu\text{S cm}^{-1}$, respectively. The CE levels in our study coincide with these in spite of the great time variation of the variable.

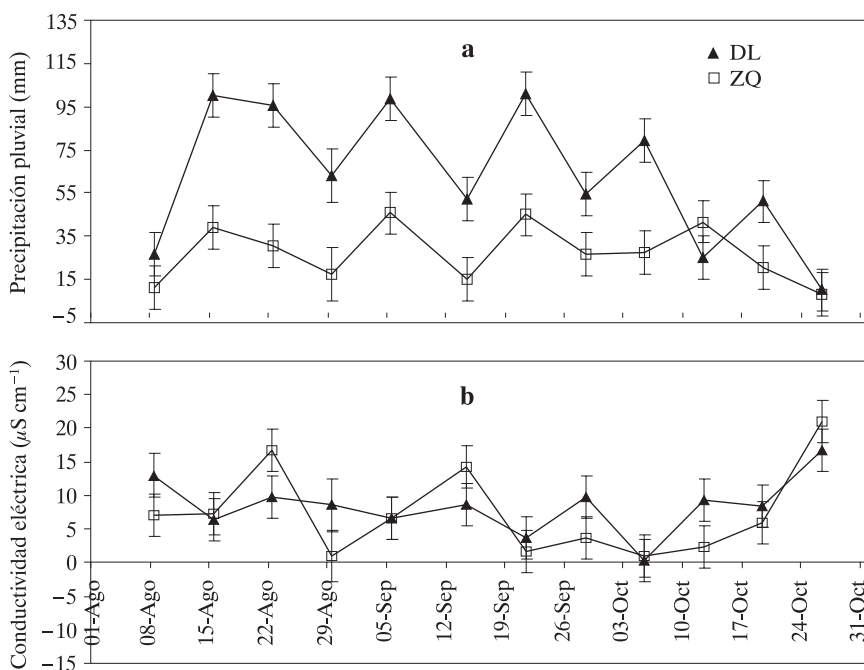


Figura 2. Tendencia de la precipitación pluvial (a) y la Conductividad Eléctrica (b) en el Desierto de los Leones (DL; alto depósito atmosférico) y Zoquiapan (ZQ; bajo depósito atmosférico).

Figure 2. Trend of rainfall (a) and electric conductivity (b) in Desierto de los Leones (DL; high atmospheric deposition) and Zoquiapan (ZQ; low atmospheric deposition).

lavado. Un comportamiento similar en la concentración de los componentes químicos del agua de lluvia fue reportado por Báez *et al.* (1993) en la Ciudad de México y en Rancho Viejo, Estado de México. Esto también coincide con lo reportado por Saavedra-Romero *et al.* (2003) en el DL.

Báez *et al.* (1997) estudiaron la química del agua de lluvia en Tlamacas (3900 m), cerca del volcán Popocatepetl, en tres ocasiones: septiembre de 1992, julio de 1994 y julio de 1995, encontrando CE de 28, 11 y 7 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Los niveles de CE en el presente estudio concuerdan con los anteriores, a pesar de la gran variación temporal de la variable.

La concentración promedio de iones H^+ por zona fue 6 $\mu\text{eq L}^{-1}$ (pH=5.2) en el DL y 5 $\mu\text{eq L}^{-1}$ (pH=5.3) en ZQ. La concentración de H^+ en la semana 6 en ZQ fue la mayor (30 $\mu\text{eq L}^{-1}$ de H^+) y por tanto la de más alta acidez (pH=4.5) en ambas zonas (Figura 3). Ésto podría deberse a las emisiones del volcán Popocatepetl, que después de 70 años de inactividad, retomó su actividad sísmica y de emisión de gases en 1993 (Cruz-Reyna y Siebe, 1997). La influencia del volcán en la química de la lluvia es importante, pues altera las concentraciones de SO_2 y CO_2 precursoras de los ácidos sulfúrico y carbónico, principales acidificadores naturales de la lluvia (Charlson y Rodhe, 1981; Groff *et al.*, 2001; Okuda *et al.*, 2005).

Sin embargo, no sólo en la semana 6 se tuvo lluvia ácida, ya que en el DL en once de las doce semanas la precipitación pluvial tuvo un pH menor a 5.65 (3 $\mu\text{eq L}^{-1}$ de H^+), considerado como normal en agua de lluvia (Charlson y Rodhe, 1981). En ZQ sólo la mitad de las semanas de muestreo mostraron este comportamiento (Figura 3). Lo anterior evidencia el efecto de la contaminación de la Ciudad de México, en la calidad del agua depositada en los ecosistemas forestales del DL.

Báez *et al.* (1997) encontraron concentraciones de H^+ de 1.9, 2.8 y 0.6 $\mu\text{eq L}^{-1}$ en 1992, 1994 y 1995, cifras inferiores a las encontradas cerca de la Ciudad de México (DL), y también a las registradas en ZQ, fuera de la zona metropolitana de la Ciudad de México y muy cerca de Tlamacas, Estado de México.

The average H^+ ion concentration per zone was 6 $\mu\text{eq L}^{-1}$ (pH=5.2) in DL and 5 $\mu\text{eq L}^{-1}$ (pH=5.3) in ZQ. The concentration of H^+ in week 6 in ZQ was the highest (30 $\mu\text{eq L}^{-1}$ H^+) and therefore the most acid (pH=4.5) in both zones (Figure 3). This could be due to the emissions of the volcano Popocatepetl, which after 70 years of inactivity, re initiated its seismic activity and gas emission in 1993 (Cruz-Reyna and Seibe, 1997). Thus, the effect of the volcano in rainwater chemistry is eminent, altering the concentrations of SO_2 and CO_2 , precursors of sulfuric and carbonic acid, which are the principal natural acidifiers of rain (Charlson and Rodhe, 1981; Groff *et al.*, 2001; Okuda *et al.*, 2005).

Week 6, however, was not the only event of acid rain, since in DL eleven of the twelve weeks of rain had pH lower than 5.65 (3 $\mu\text{eq L}^{-1}$ of H^+), considered normal in rainwater (Charlson and Rodhe, 1981). In ZQ only half of the weeks sampled exhibited this behavior (Figure 3). The above evidences the effect of the pollution in Mexico City on the quality of water deposited on the forest ecosystems of DL.

Baez *et al.* (1997) found H^+ concentrations of 1.9, 2.8 and 0.6 $\mu\text{eq L}^{-1}$ in 1992, 1994 and 1995, figures inferior to those found near México City (DL), and also lower than those found in ZQ outside the metropolitan zone of México City and very close to Tlamacas, State of México.

SO_4^{2-} , NO_3^- , and NH_4^+ ions (Figures 4a, b and c) showed a trend similar to CE, indicating that compounds formed during processes of neutralization among these ions participate in large measure in rainwater CE. According to Tang *et al.* (2005) alkaline cations act as neutralizers of acids and buffers of rain acidity. Ammonium sulfates and nitrates [$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ and NO_3NH_4] exemplifies the above. Nevertheless, these compounds are potentially acid and can participate in soil acidity and therefore, in the availability of nutrients for the trees (Freedman, 1989). Thus, a sequel of this acidity is nutrimental imbalance of forest ecosystems (Freedman, 1989; Smith, 1990; Krupa, 2003).

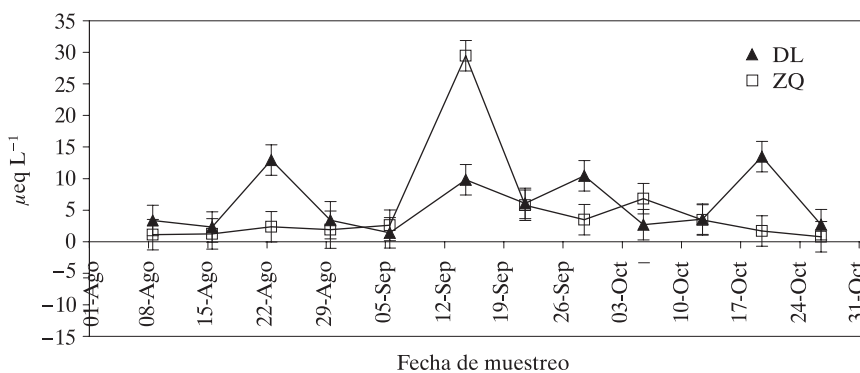


Figura 3. Tendencia de la concentración de iones H^+ en el Desierto de los Leones (DL; alto depósito atmosférico) y Zoquiapan (ZQ; bajo depósito atmosférico).

Figure 3. Trend of H^+ ion concentration in Desierto de los Leones (DL; high atmospheric deposition) and Zoquiapan (ZQ; low atmospheric deposition).

Los iones SO_4^{2-} , NO_3^- , y NH_4^+ (Figuras 4a, b y c) presentaron una tendencia similar a la CE, indicando que compuestos formados durante procesos de neutralización entre estos iones participan en gran medida en la CE del agua de lluvia. Según Tang *et al.* (2005) los cationes alcalinos actúan como neutralizadores ácidos y amortiguadores de la acidez de la lluvia. Los sulfatos y nitratos de amonio [$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ y NO_3NH_4] ejemplifican lo anterior; no obstante estos compuestos son potencialmente ácidos, pueden participar en la acidez del suelo, y por tanto en la disponibilidad de nutrientes para los árboles (Freedman, 1989). Así, una secuela de la acidez es el desbalance nutricional de los ecosistemas forestales (Freedman, 1989; Smith, 1990; Krupa, 2003).

La época de lluvias mejora la calidad del aire (SIMAT, 2002), principalmente en partículas suspendidas totales (PST), partículas menores a 10μ (PM_{10}), CO , SO_2 y NO_x . Con base en esto y los resultados obtenidos en el presente estudio, se espera que durante las primeras lluvias, no muestreadas para este estudio, haya

The rainy season improves air quality (SIMAT, 2002), principally in terms of total suspended particles (PST), particles smaller than 10μ (PM_{10}), CO , SO_2 and NO_x . Based on this and on the results obtained in the present study, it is expected that during the first rains, not sampled for this study, there would have been greater CE and therefore a higher concentration of ions in the rainwater of DL and ZQ due to the atmospheric accumulation of ions during the preceding dry season.

The average concentration of SO_4^{2-} in rainwater was $43 \mu\text{eq L}^{-1}$ in DL and $29 \mu\text{eq L}^{-1}$ in ZQ. The average concentration of NO_3^- and NH_4^+ was also higher in DL (33 and $49 \mu\text{eq L}^{-1}$) than in ZQ (16 and $35 \mu\text{eq L}^{-1}$). Báez *et al.* (1997) found average concentrations of SO_4^{2-} of 99 , 22 and $25 \mu\text{eq L}^{-1}$ in September 1992, July 1994 and July 1995 in the rainwater of Tlamacas. In September 1992, the concentration of NO_3^- was $42 \mu\text{eq L}^{-1}$ and of NH_4^+ $31 \mu\text{eq L}^{-1}$; in July 1994 that of NO_3^- was $14 \mu\text{eq L}^{-1}$ and $51 \mu\text{eq L}^{-1}$ NH_4^+ ; and in July 1995 the reported concentrations were 2 and $32 \mu\text{eq L}^{-1}$ of NO_3^- and NH_4^+ . The concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- ,

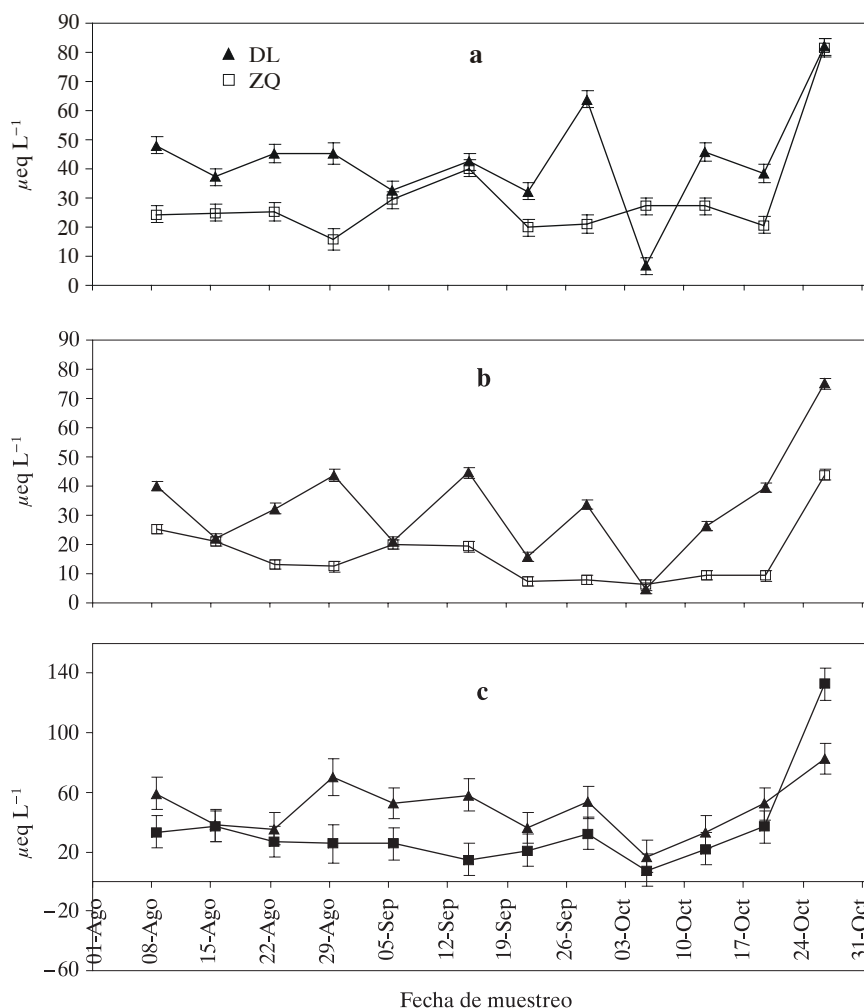


Figura 4. Tendencia de la concentración de SO_4^{2-} (a), NO_3^- (b) y NH_4^+ (c) en el Desierto de los Leones (DL; alto depósito atmosférico) y Zoquiapan (ZQ; bajo depósito atmosférico).

Figure 4. Trend of SO_4^{2-} (a), NO_3^- (b) and NH_4^+ (c) ion concentration in Desierto de los Leones (DL; high atmospheric deposition) and Zoquiapan; (ZQ; low atmospheric deposition).

habido una mayor CE y por tanto mayor concentración de iones en el agua de lluvia del DL y ZQ, debido a la acumulación atmosférica de iones durante la temporada seca precedente.

La concentración promedio de SO_4^{2-} en el agua de lluvia $43 \mu\text{eq L}^{-1}$ en el DL y $29 \mu\text{eq L}^{-1}$ en ZQ. La concentración promedio de NO_3^- y NH_4^+ también fue mayor en el DL (33 y $49 \mu\text{eq L}^{-1}$) que en ZQ (16 y $35 \mu\text{eq L}^{-1}$). Báez *et al.* (1997) encontraron concentraciones promedio de SO_4^{2-} de 99 , 22 y $25 \mu\text{eq L}^{-1}$ en septiembre de 1992, julio de 1994 y julio de 1995 en el agua de lluvia de Tlamacas. En septiembre de 1992 la concentración de NO_3^- fue $42 \mu\text{eq L}^{-1}$ y de NH_4^+ $31 \mu\text{eq L}^{-1}$; en julio de 1994 $14 \mu\text{eq L}^{-1}$ de NO_3^- y $51 \mu\text{eq L}^{-1}$ de NH_4^+ ; y en julio de 1995, las concentraciones fueron 2 y $32 \mu\text{eq L}^{-1}$ de NO_3^- y NH_4^+ . Las concentraciones de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ en el presente estudio coinciden con las reportadas por estos autores.

Los resultados de este estudio coinciden con los de otros trabajos respecto a que la concentración promedio de SO_4^{2-} y NO_3^- fue mayor en zonas boscosas cercanas a zonas industrializadas. Sin embargo, las concentraciones en el DL y ZQ fueron inferiores a las reportadas en China (Fan and Hong, 2001) y España (González-Arias *et al.*, 2000), pero superiores a las encontradas por Whelan *et al.* (1998) para un bosque de *Picea abies* (Karst) L. en Inglaterra (SO_4^{2-} $39 \mu\text{eq L}^{-1}$; NO_3^- $3 \mu\text{eq L}^{-1}$).

Además, al sumar el depósito total promedio de cada semana para cada ión (Figura 5) se obtuvo el depósito total de cada ion durante el periodo de muestreo. El depósito de azufre como SO_4^{2-} fue cuatro veces mayor en el DL que en ZQ; el nitrógeno inorgánico (NO_3^-) y SO_4^{2-} fue siete veces mayor en DL que en ZQ, y el depósito de H^+ fue 3.2 veces superior en el DL (Figura 5). Lo anterior muestra la gran cantidad de nitrógeno que se deposita en los ecosistemas forestales del DL, en comparación con los de ZQ.

El SIMAT (2005) reportó que el depósito promedio de SO_4^{2-} durante la época de lluvias (sólo depósito húmedo) en 2004 en la ZMCM oscila entre 1.5 y 6.7 kg ha^{-1} con una mayor transferencia a áreas de preservación forestal y recreación ubicadas en el suroeste; el depósito de NO_3^- varía entre 4.9 y 7.6 kg ha^{-1} con una mayor transferencia hacia el oeste. Ésto confirma la influencia de la contaminación de la ZMCM en la calidad del agua de lluvia en los bosques del DL. Entonces, los valores de SO_4^{2-} registrados en el presente estudio para DL se encuentran dentro de lo reportado por el SIMAT, pero los de NO_3^- son menores al límite inferior reportado por el SIMAT, lo cual probablemente se deba a que la mayor transferencia se da hacia el oeste y no suroeste, donde se encuentra el DL.

De acuerdo con Báez *et al.* (1993) la elevada concentración de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ en la lluvia se puede

and NH_4^+ in our study coincide with those reported by these authors.

The results of our study coincide with those of other works in terms of higher average concentrations of SO_4^{2-} and NO_3^- in forest zones near industrial zones. However, the concentrations in DL and ZQ were lower than those reported in China (Fan and Hong, 2001) and Spain (González-Arias *et al.*, 2000), but higher than those found by Whelan *et al.* (1988) for *Picea abies* (Karst) L. forest in England (SO_4^{2-} $39 \mu\text{eq L}^{-1}$; NO_3^- $3 \mu\text{eq L}^{-1}$).

Also, by adding the total average weekly deposition for each of the ions (Figure 5), the total deposition of each ion during the sampling period was obtained. The deposition of sulfur as SO_4^{2-} was four times higher in DL than in ZQ; inorganic nitrogen (NO_3^-) and SO_4^{2-} was seven times higher in DL than in ZQ, and the deposition of H^+ was 3.2 times higher in DL (Figure 5). This shows the large quantity of nitrogen that is deposited in the forest ecosystems of DL compared with that deposited in ZQ.

SIMAT (2005) reported that the average SO_4^{2-} deposition during the rainy season (wet deposition only) in 2004 in ZMCM varies between 1.5 and 6.7 kg ha^{-1} with greater transfer to forest conservation and recreational areas located to the southeast; the deposition of NO_3^- ranges between 4.9 and 7.6 kg ha^{-1} with greater transfer toward the west. This confirms the effect of the pollution in the ZMCM on the quality of rainwater on the forest of DL. Then, these values of SO_4^{2-} recorded in our study for DL are within the range reported by SIMAT, but those of NO_3^- are below the lower limit reported by SIMAT, which is likely due to greater transfer toward the west than toward the southeast, where DL is located.

According to Báez *et al.* (1993) the high concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ in rain can be attributed to the increase in burning fossil fuels, such as gasoline, natural gas and oils. In México City cars and industries are a major source of these ions, mainly S and inorganic N (Báez and Belmont, 1987; Báez *et al.*, 1993; Nava *et al.*, 2003). Deposition of N is particularly important because it is the limiting nutrient in temperate forests and an increase in its availability would cause, besides a nutrient imbalance, an increase in NO_3^- leaching into the water tables (SIMAT, 2002; Krupa, 2003).

The volume of rain had a significant negative correlation ($p \leq 0.05$) (Table 1) with SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ ions, but not with levels of acidity. With CI, the correlation was negative and significant only for DL, confirming the effect of dilution the quantity of rain exerts on the ionic concentration of the rainwater collected, the efficiency of rain in atmospheric leaching and, therefore, the importance and influence of rain in the incorporation of pollutants in forest ecosystems by contributing ions. The inverse relationship between the

atribuir al incremento en la quema de combustibles fósiles como gasolina, gas natural y aceites. En la Ciudad de México los vehículos automotores y las industrias son una fuente importante de dichos iones, principalmente en S y N inorgánico (Báez y Belmont, 1987; Báez *et al.*, 1993; Nava *et al.*, 2003). El depósito de N es particularmente importante porque es el nutriente limitativo en los bosques templados, y un incremento en su disponibilidad provocaría, además de desbalance nutricional, un aumento en la lixiviación de NO_3^- hacia los mantos freáticos (SIMAT, 2002; Krupa, 2003).

El volumen de lluvia presentó correlación negativa significativa ($p \leq 0.05$) (Cuadro 1) con los iones SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ , no así con los niveles de acidez. Con la CE la correlación fue negativa y significativa sólo para DL, lo que confirma el efecto de dilución de la cantidad de lluvia en la concentración iónica del agua de lluvia recolectada, la eficiencia de la lluvia en el lavado atmosférico y, por tanto, la importancia e influencia de la lluvia en la incorporación de contaminantes en los ecosistemas forestales, debido al aporte iónico. La relación inversa entre la concentración de los constituyentes disueltos en la lluvia y volumen total recolectado fue descrita por Schlesinger (1997).

CONCLUSIONES

La composición química del agua de lluvia tuvo gran variación espacial y temporal, siendo mayor en el Desierto de los Leones (DL) y menor en Zoquiapan (ZQ). Sin embargo, la precipitación pluvial de ambas zonas mostró un incremento en la concentración de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ al final de la temporada de lluvias, y se presentó una correlación negativa entre el volumen de lluvia y la concentración iónica.

El depósito total de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ fue más de dos veces superior en DL que en ZQ. Esto es evidencia adicional de que la contaminación atmosférica de la zona metropolitana de la Ciudad de México afecta los ecosistemas forestales del DL y la calidad del agua de lluvia que captan.

LITERATURA CITADA

Alvarado R., D., L. I. de Bauer, and J. Galindo A. 1993. Decline of sacred fir (*Abies religiosa*) in a forest park South of Mexico City. *Environ. Pollut.* 80: 115-121.

Alarcón, M. A., Ma. L. I. De Bauer, J. Jasso, G. Segura, y E. M. Zepeda. 1993. Patrón de crecimiento radial en árboles de *Pinus hartwegii* afectados por contaminación atmosférica en el suroeste del Valle de México. *Agrociencia* 3: 76-80.

Báez, A. P., and R. Belmont. 1987. Comparative study of the chemical composition of rain of three different zones in Mexico. *Contam. Ambien.* (3): 25-36.

Báez P., A., R. Belmont D., and H. Padilla G. 1993. Variation of chemical composition of wet precipitation sequential sampling urban-rural areas comparison. *Atmósfera* 6: 163-174.

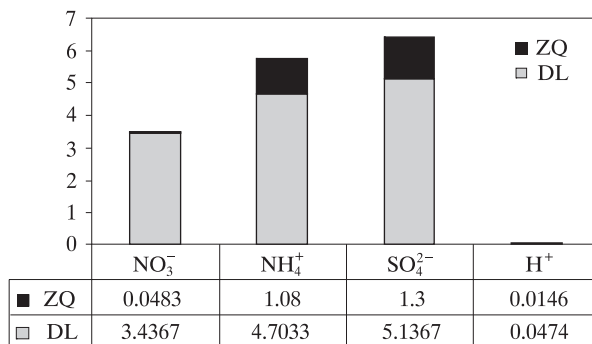


Figura 5. Depósito total de contaminantes de agosto a octubre de 2003, en el Desierto de los Leones (alto depósito) y Zoquiapan (bajo depósito).

Figure 5. Total deposition of pollutants from August to October 2003 in Desierto de los Leones (DL; high deposition) and Zoquiapan; low deposition).

concentration of the constituents dissolved in rainwater and the total volume collected was described by Schlesinger (1997).

CONCLUSIONS

The chemical composition of rain water showed great variation over space and time, and was greater in the Desierto de los Leones (DL) and lower in Zoquiapan (ZQ). However, rainfall of both zones showed an increase in the concentration of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ at the end of the rainy season, the volume of rainwater correlating negatively with the ion concentration.

The total deposition of SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ in DL was more than twice that of ZQ. This is additional evidence of how air pollution of the metropolitan zone of México City affects the forest ecosystems of DL and the quality of rainwater that falls on them.

—End of the English version—

Cuadro 1. Coeficientes de correlación entre volumen de lluvia y concentración iónica en Desierto de los Leones (alto depósito) y Zoquiapan (bajo depósito).

Table 1. Correlation coefficients between rain volume and ionic concentration in Desierto de los Leones (high deposition) and Zoquiapan (low deposition).

	DL	ZQ
CE	-0.59420 [†]	-0.30293
pH	-0.02478	-0.13939
H^+	0.06495	-0.18043
NO_3^-	-0.59844 [†]	-0.46584 [†]
SO_4^{2-}	-0.52568 [†]	-0.41791 [†]
NH_4^+	-0.45212 [†]	-0.39560 [†]

DL: Desierto de los Leones; ZQ: Zoquiapan.

[†]: Significativo al 5%.

- Báez, A. P., R. D. Belmont, E. Azpra, M. B. Torres, and H. G. Padilla. 1997. Cloudwater and precipitation chemistry at Popocatepetl volcano: a high elevation site. *J. Environ. Qual.* 26: 253-258.
- Charlson, R. J., and H. Rodhe. 1981. Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature* 295: 683-685.
- Cruz-Reyna, S., and C. Siebe. 1997. Volcanology: the giant Popocatepetl stirs. *Nature* 388: 227.
- Erisman, J. W., C. Beier, G. Draaijers, and S. Lindberg. 1994. Review of deposition monitoring methods. *Tellus*. 46B:79-93.
- Fan, H. B., and W. Hong. 2001. Estimation of dry deposition and canopy exchange in Chinese fir plantations. *For. Ecol. Manage.* 147: 99-107.
- Fenn, M. E., and M. A. Poth. 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.
- Fenn, M. E., L. I. de Bauer, K. Zeller, A. Quevedo, C. Rodríguez, and T. Hernández-Tejeda. 2002. Nitrogen and sulfur deposition in the Mexico City air basin: Impacts on forest nutrient status and nitrate levels in drainage waters. *In*: Fenn, M. E., L. I. de Bauer, and T. Hernandez-Tejeda (eds). *Urban Air Pollution and Forests. Resources at Risk in the Mexico City Air Basin*. Springer-Verlag. USA. pp: 298-319.
- Freedman, B. 1989. *Environmental Ecology. The Impacts of Pollution and other Stresses on Ecosystem Structure and Function*. Academic Press Inc. San Diego. USA. 424 p.
- García A., E. 1987. Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Köppen. Adaptación a las Condiciones de la República Mexicana. Instituto de Geografía. UNAM. México. 217 p.
- González-Arias, A., I. Amezaga, A. Echeandía, and M. Onaindia. 2000. Buffering capacity through cation leaching of *Pinus radiata* D. Don canopy. *Plant Ecol.* 149: 23-42.
- Groff F., S. P. Love, R. G. Warren, D. Counce, J. Obenholzner, C. Siebe, and S. C. Schmidt. 2001. Passive infrared remote sensing evidence for large, intermittent CO₂ emissions at Popocatepetl volcano, Mexico. *Chemical Geol.* 177: 133-156.
- Hernández T., T., y L. I. de Bauer. 1984. Evolución del daño por gases oxidantes en *Pinus hartwegii* y *P. montezumae* var. *lindleyi* en el Ajusco, D. F. *Agrociencia* 56: 183-194.
- Krupa, S. V. 2002. Sampling and physico-chemical analysis of precipitation: a review. *Environ. Pollut.* 120: 565-594.
- Krupa, S. V. 2003. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environ. Pollut.* 124: 179-221.
- Lin, N. H., H. M. Lee, and M. B. Chang. 1999. Evaluation of the characteristics of acid precipitation in Taipei, Taiwan using cluster analysis. *Water Air and Soil Pollut.* 113: 241-260.
- Maas, J., R. Patrón, A. Suárez, S. Blanco, G. Ceballos, C. Galindo, A. Pescador. 1981. *Ecología de la estación experimental Zoquiapan*. Universidad Autónoma Chapino. México. 114 p.
- Nava, M. Ma., J. L. Bravo, y J. R. Gasca. 2003. Los métodos multivariados para evaluar el efecto de la reducción de azufre en petrolíferos sobre los niveles de bióxido de azufre atmosféricos. *Contam. Ambient.* 19(1): 25-36.
- Okuda T., T. Iwase, H. Veda, Y. Suda, S. Tanaka, Y. Dokiya, K. Fushimi, and M. Hosoe. 2005. The impact of volcanic gases from Miyake Island on the chemical constituents in precipitation in the Tokyo metropolitan area. *Sci. Total Environ.* 341: 185-197.
- Parker, G. G. 1983. Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle. *Adv. Ecol. Res.* 13: 57-133.
- PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente). 2000. *Perspectivas del Medio Ambiente Mundial 2000*. GEO-2000. Mundi-Prensa. Madrid, España. 398 p.
- Saavedra-Romero, L. de L., D. Alvarado-Rosales, J. Vargas-Hernández y T. Hernández-Tejeda. 2003. Análisis de la precipitación pluvial en bosques de *Abies religiosa* (HBK.) Schltdl. et Cham., en el sur de la ciudad de México. *Agrociencia* 37: 57-64.
- SAS Institute. 1999. *SAS User's Guide, version 8.0*. SAS Institute Inc., Cary, N. C. 595 p.
- Schlesinger, W. H. 1997. *Biogeochemistry. An Analysis of Global Change*. 2nd Ed. Academic Press. San Diego, USA. 587 p.
- SIMAT (Sistema de Monitoreo Atmosférico). 2002. Informe del estado de la calidad del aire y tendencia 2001 para la Zona Metropolitana del Valle de México. Ciudad de México. Gobierno del Distrito Federal. Secretaría del Medio Ambiente. 86 p.
- SIMAT (Sistema de Monitoreo Atmosférico). 2005. Informe del estado de la calidad del aire y tendencia 2004 para la Zona Metropolitana del Valle de México. Ciudad de México. Gobierno del Distrito Federal. Secretaría del Medio Ambiente. 109 p.
- Smith, W. H. 1990. *Air Pollution and Forest. Interaction between Air Contaminants and Forest Ecosystems*. 2nd ed. Springer-Verlag. USA. 618 p.
- Tang A., G. Zhuang, Y. Wang, H. Yuan, and Y. Sun. 2005. The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing. *Atmos. Environ.* 39: 3397-3406.
- Taylor Jr., G. E., D. W. Johnson, and C. P. Andersen. 1994. Air pollution and forest ecosystems: a regional to global perspective. *Ecol. Applic.* 4: 662-684.
- Vázquez-Soto, J. 1987. El saneamiento y la limpia forestal en el Desierto de los Leones. Comisión Coordinadora para el Desarrollo Rural (COCODER). México, D. F. 24 p.
- Walter, H. 1979. *Vegetation of the Earth and Ecological Systems of the Geo-biosphere*. 2nd edition. Springer-Verlag. New York. USA. 275 p.
- Watmough, S. A., and T. C. Hutchinson. 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environ. Pollut.* 104: 79-88.
- Whelan, M. J., L. J. Sanger, M. Baker, and J. M. Anderson. 1998. Spatial patterns of throughfall and mineral ion deposition in a lowland Norway spruce (*Picea abies*) plantation at the plot scale. *Atmos. Environ.* 32: 3493-3501.