

# INFLUENCIA POTENCIAL DE LAS EMISIONES Y EL TRANSPORTE DE N y S EN EL VALLE DE ORIZABA, VERACRUZ, MÉXICO

## POTENTIAL INFLUENCE OF EMISSIONS AND TRANSPORT OF N AND S IN THE ORIZABA VALLEY, VERACRUZ, MEXICO

Rosa M. Cerón-Bretón<sup>1</sup>, Julia G. Cerón-Bretón<sup>1</sup>, Jonathan Kahl<sup>2</sup>, Reyna del C. Lara-Severino<sup>3</sup>, Marcela Rangel-Marrón<sup>1</sup>, Elena Rustríán-Portilla<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Química, <sup>3</sup>Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad Autónoma del Carmen. Calle 56 No. 4 Esquina Avenida Concordia. 24180. Ciudad del Carmen, Campeche, México. (rosabreton1970@gmail.com). <sup>2</sup>Departamento de Ciencias Matemáticas, Universidad de Wisconsin-Milwaukee. Milwaukee, P.O. Box 413. Milwaukee, WI 53201, USA. <sup>4</sup>Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana. Prolongación Avenida Oriente 6 No. 1009. Colonia Rafael Alvarado. 94340. Orizaba, Veracruz, México.

### RESUMEN

El depósito atmosférico de sustancias acidificantes alteradoras del equilibrio de los sistemas montañosos tropicales altamente sensibles al depósito de compuestos de N y S se ha estudiado poco en México. El objetivo del estudio fue evaluar la distribución espacial y temporal del depósito de N y S, durante un año, en el Valle de Orizaba, y estimar el efecto del transporte a gran escala de emisiones regionales de SO<sub>2</sub> sobre el depósito atmosférico de S en la región. La hipótesis fue que los depósitos de N y S en el Valle de Orizaba provienen de fuentes locales y regionales, respectivamente. Los depósitos de N y S se midieron en recolectores pasivos con resinas de intercambio iónico (RII) en 10 sitios, a lo largo del Valle de Orizaba, Veracruz, México, en 2015. Los iones retenidos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en la columna RII se extrajeron con KCl 2 N y analizaron por el método colorimétrico del indofenol azul y turbidimetría. Las cantidades medias anuales de N y S depositados fueron 1.42 y 27.25 kg ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>. El flujo de S excedió casi seis veces la carga crítica propuesta para áreas sensibles; lo que es una posible amenaza de acidificación en la región. El transporte a gran escala fue evidente durante la estación de lluvias y de frentes fríos (Nortes). El depósito atmosférico de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tuvo origen local y el de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fue de fuentes regionales; la contribución fue mayor cuando el Valle de Orizaba estuvo sujeto a vientos alisios y del norte. Los niveles de fondo de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> incrementaron por el transporte de emisiones liberadas de plataformas de la Sonda de Campeche y fuentes industriales

### ABSTRACT

There have been few studies in Mexico about the atmospheric deposition of acidified substances that modify the balance of tropical mountain systems, which are highly sensitive to N and S compound deposits. The objective of this study was to evaluate the spatial and temporal distribution of N and S deposits during a year, in the Orizaba Valley, and to estimate the effect produced by the large-scale transport of SO<sub>2</sub> regional emissions in S atmospheric deposits. The hypothesis was that N and S deposits in the Orizaba Valley are produced by local and regional sources, respectively. N and S deposits were measured in 2015, using passive collectors with ion-exchange resin (RII) in 10 sites, throughout the Orizaba Valley, Veracruz, Mexico. The ions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) retained in the RII column were extracted using KCl 2 N, analyzed using the indophenol blue method, and subject to a turbidimetric analysis. The annual average N and S deposits were 1.42 and 27.25 kg ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup>. The S flow exceeded almost sixfold the critical load proposed for sensitive areas. This represents a potential acidification threat for the region. During the rainy and cold fronts (*nortes*) seasons, large-scale transport was evident. The NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and atmospheric deposits had a local origin while SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> had a regional origin; the contribution was higher when the trade and north winds blew in the Orizaba Valley. The SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> background levels increased as a result of the transport of emissions released by the platforms in the Sonda de Campeche and by industrial sources in northern Mexico that influence S deposit in that region of Veracruz.

\*Autor responsable ❖ Author for correspondence.  
Recibido: junio, 2017. Aprobado: noviembre, 2017.  
Publicado como ARTÍCULO en *Agrociencia* 52: 653-670. 2018.

**Key words:** atmospheric deposition, N, S, Orizaba Valley, Veracruz.

en el norte de México, con influencia en el depósito de S en esa región de Veracruz.

**Palabras clave:** depósito atmosférico, N, S, Valle de Orizaba, Veracruz.

## INTRODUCCIÓN

La liberación no controlada de contaminantes atmosféricos aumenta la cantidad de sustancias acidificantes en la atmósfera, que en sinergia con el manejo forestal inapropiado puede dañar a los ecosistemas de bosque y producir la acidificación de los suelos. En México, la Secretaría del Medioambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) estableció desde el año 1991, políticas y regulaciones que han disminuido significativamente las emisiones de S en los últimos 20 años. Sin embargo, las emisiones de compuestos con N han aumentado en la mayoría de las ciudades por el aumento en la flota vehicular. En México hay zonas protegidas legalmente, pero otras permanecen bajo estrés antropogénico, por contaminantes derivados de fuentes urbanas e industriales y del transporte en gran escala de emisiones regionales. Así, los sistemas montaña-valle pueden cambiar por las actividades antropogénicas, pues son altamente sensibles a los contaminantes de N y S. En algunos casos, los patrones de depósito de S son mayores por las emisiones generadas en corredores urbanos e industriales ubicados viento arriba (Baron *et al.*, 2000; Benedict *et al.*, 2013).

A pesar de la importancia del estudio del depósito de N y S, los esfuerzos realizados en México se han enfocado a ecosistemas ubicados en las cercanías de áreas contaminadas, como el Desierto de Los Leones y Zoquiapan en el Valle de México (Fenn *et al.*, 2002; Pérez-Suárez *et al.*, 2008). Los patrones de depósito y su distribución espacial en sistemas montañosos tropicales no se han estudiado suficientemente. A causa de la relación compleja entre el depósito atmosférico, el terreno y la escasez de estaciones de monitoreo en sitios elevados el conocimiento de los patrones espaciales de depósito en áreas montañosas es escaso (Weathers *et al.*, 2000; Weathers *et al.*, 2006). La escasez de información se debe, en parte, a la dificultad de acceso a los sitios y a la falta de energía eléctrica, por esto se requieren dispositivos simples de muestreo, económicos, fácilmente operables y que no requieran visitas frecuentes a los sitios. Recolectores pasivos, a base de resinas de intercambio iónico (RII), se usan

## INTRODUCTION

Non-controlled release of atmospheric pollutants increases the amount of acidifying substances in the atmosphere. In synergy with inappropriate forest management, these pollutants can damage forest ecosystems and produce soil acidification. In Mexico, since 1991, the Secretaría del Medioambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) established policies and regulations that, over the course of the last 20 years, have substantially reduced S emissions. However, in most cities, N compounds emissions have increased as a result of the car population. In Mexico, some zones are protected by the law; however, other zones are under anthropogenic stress caused by pollutants derived from urban and industrial sources and large-scale transport of regional emissions. Therefore, anthropogenic activities can modify mountain-valley systems because those systems are highly sensitive to N and S pollutants. In some cases, the emissions generated by urban and industrial corridors increase the S deposit patterns upwind (Baron *et al.*, 2000; Benedict *et al.*, 2013).

Despite the importance of the study of N and S deposits, the efforts made by Mexico have been focused in ecosystems located near polluted areas, such as Desierto de los Leones and Zoquiapan, in the Valley of Mexico (Fenn *et al.*, 2002; Pérez-Suárez *et al.*, 2008). There have not been enough studies about deposit patterns and their distribution in tropical mountain systems. Due to the complex relationship between the atmospheric deposition, the land, and the lack of monitoring stations in high places, there is not enough knowledge of the spatial patterns of those deposits in mountain areas (Weathers *et al.*, 2000; Weathers *et al.*, 2006). The lack of information is partly caused by the difficulty to reach those places and the lack of electric power. Therefore, simple, inexpensive, user-friendly (and that do not require frequent on-site visits) sampling devices are required. Ion-exchange resins (RII) based passive collectors are used to measure the atmospheric deposit in different ecosystems with a highly spatial resolution (Weathers *et al.*, 2000; Fenn and Poth, 2004; Root *et al.*, 2013). RII-based passive collectors is widely used in Europe and USA (Ivens, 1990)<sup>[5]</sup> to estimate atmospheric deposits in forest ecosystems, since they include both dry and wet deposits. Passive collectors provide

para medir el depósito atmosférico en diferentes ecosistemas a una muy alta resolución espacial (Weathers *et al.*, 2000; Fenn y Poth., 2004; Root *et al.*, 2013). Los recolectores pasivos a base de RII se han usado ampliamente en Europa y EUA (Ivens, 1990)<sup>5</sup> para estimar las entradas de depósito atmosférico a los ecosistemas de bosques, puesto que incluyen el depósito seco y el depósito húmedo. Los recolectores pasivos son una opción para estimaciones confiables en un sitio específico por los costos asociados, los requerimientos específicos de los recolectores automáticos (húmedo/seco) y las mediciones representativas de depósito seco (Butler y Likens, 1995). Fenn y Poth (2004) desarrollaron los recolectores pasivos que son un lecho mezclado de RII dentro de una columna; sus ventajas principales son que pueden utilizarse continuamente en periodos relativamente prolongados (meses) y su costo es bajo. Esto permite incrementar el número de sitios de muestreo en un área dada.

Las estimaciones pasivas del depósito de N y S son útiles para establecer una línea base en sitios donde no hay datos disponibles de depósito atmosférico. En la literatura hay una base amplia de datos de depósito atmosférico de N y S, por lo que las entradas atmosféricas estimadas se pueden comparar con valores de referencia para obtener un diagnóstico de la severidad del depósito de contaminantes atmosféricos, así como de la posible vulnerabilidad de los ecosistemas. El objetivo del estudio fue evaluar la distribución espacial y temporal del depósito de N y S en el Valle de Orizaba durante 2015 y estimar el efecto del transporte a gran escala de emisiones regionales de SO<sub>2</sub> en el depósito atmosférico de S en esta región. La hipótesis fue que los depósitos de N y S en el Valle de Orizaba provienen de fuentes locales y regionales, respectivamente.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Área de estudio

El área de estudio corresponde al Valle de Orizaba, en el centro de Veracruz, México, incluyendo las ciudades de Orizaba y Córdoba (Figura 1). Esta región se caracteriza por una alta actividad agrícola, múltiples fuentes industriales y emisiones asociadas a fuentes vehiculares de la autopista 150 D, la cual es una de las más importantes del país. Además, el Valle de Orizaba está ubicado viento abajo de importantes zonas urbanas e industriales, donde

reliable estimations for a specific place, due to the associated costs, the specific requirements of (wet/dry) automatic collectors, and the representative dry deposit measurements (Butler and Likens, 1995). Passive collectors were developed by Fenn and Poth (2004), which are made of a bed mixed with RII inside a column. Their main advantages are that they can be used constantly during relatively long periods (months) and that their cost is low. This increases the number of sample sites in a given area.

Passive estimations of N and S deposits are useful to establish a base line in areas where no atmospheric deposition data are available. A comprehensive database about atmospheric deposition of N and S is included in the literature. Therefore, estimated atmospheric inputs can be compared using reference values, in order to obtain a diagnosis of the severity of the atmospheric pollutants deposits and the potential vulnerability of the ecosystems. The objective of this study was to evaluate the spatial and temporal distribution of the N and S deposits in the Orizaba Valley (2015) and to estimate the effect of the large-scale transport of the SO<sub>2</sub> regional emissions in the S atmospheric deposit. The hypothesis was that the N and S deposits in the Orizaba Valley come from local and regional sources, respectively.

## MATERIALS AND METHODS

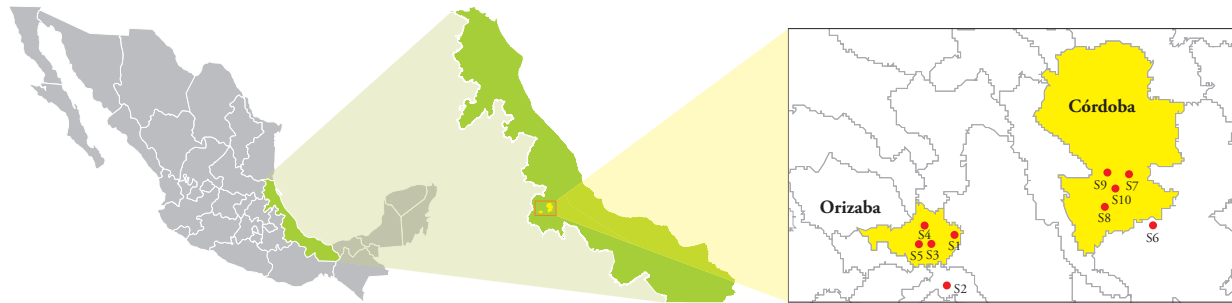
### Study area

The study area is located in the Orizaba Valley, in the center of Veracruz, Mexico, including the cities of Orizaba and Córdoba (Figure 1). This region is characterized by its high agricultural activity and many industrial sources, as well as the emissions associated with vehicular sources from the 150D highway (one of the most important highways in Mexico). Additionally, the Orizaba Valley is located downwind from important urban and industrial zones, where oil and oil products are the main productive activity. The sampling areas were distributed as follows: sites S1 to S5 were located in the City of Orizaba and sites S6 to S10 were located in the City of Córdoba (Figure 1).

### Sampling and analysis procedure

The experimental design was a simple classification comparison, with three treatments (climatic season: dry, rainy and

<sup>5</sup> Ivens, W. P. M. F. 1990. Atmospheric deposition onto forests. An analysis of the deposition variability by means of throughfall measurements. Ph. D. thesis, University of Utrecht. Utrecht, The Netherlands.



**Figura 1. Área de estudio y ubicación de los sitios de muestreo en el Valle de Orizaba, Veracruz, México.**  
**Figure 1. Study area and sampling area locations in the Orizaba Valley, Veracruz, Mexico.**

la principal actividad productiva es el petróleo y sus derivados. La distribución de los sitios de muestreo fue la siguiente: sitios S1 a S5 localizados en la Ciudad de Orizaba y los sitios S6 a S10 en la Ciudad de Córdoba (Figura 1).

#### Procedimiento de muestreo y análisis

El diseño experimental fue clasificación simple de comparación, con tres tratamientos (temporadas climáticas: secas, lluvias y nortes) y 10 unidades experimentales (sitios S1 a S5 en la ciudad de Orizaba y sitios S6 a S10 en la ciudad de Córdoba). Las variables cuantitativas de respuesta fueron los flujos cuatrimestrales y totales (1 año) de depósito atmosférico de N y S en la región del Valle de Orizaba. El recolector fue un embudo unido a un tubo de PVC conectado a una columna con 30 g de RII (Amberlite™ IRN 150). La columna se selló con fibra de vidrio en la parte superior (como un filtro) y en la parte inferior (como una plataforma de soporte). Una malla cubrió el embudo para evitar la entrada de material sólido, como hojas e insectos. La columna se colocó dentro de un tubo de PVC para evitar la radiación solar directa sobre la resina. El extremo inferior de la columna se conectó a una válvula estándar de PVC abierta para permitir el drene del flujo. Los dispositivos de muestreo se dejaron expuestos en áreas abiertas. El embudo dirige la solución de las muestras recolectadas a través de la columna de RII, donde los iones son retenidos (Fenn y Poth, 2004; Root *et al.*, 2013) (Figura 2).

El muestreo entre 1 de enero y 31 de diciembre de 2015, por tres subperiodos de muestreo (de 4 meses cada uno), incluyó los tres periodos estacionales principales: frentes fríos (Nortes), estación seca y estación lluviosa. Al final de cada subperiodo de muestreo (4 meses) los iones se recuperaron con una solución de KCl 2 N, dispositivos diseñados específicamente para este propósito. Las columnas de RII se extrajeron en dos secuencias con 100 mL de KCl 2 N. Los extractos se analizaron para determinar  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NH}_4^+$ . Los testigos (extractos de columnas RII no expuestas) se analizaron y el promedio se restó al de iones totales recuperados, para cada columna de resina. Los flujos de

cold front seasons) and 10 experimental units (sites S1 to S5 in the City of Orizaba and sites S6 to S10 in the City of Córdoba). The response quantitative variables were classified based on four-month and total flows (1 year) of the N and S atmospheric deposit in the Orizaba Valley region. The collector was made of a funnel attached to a PVC tube, connected to a column that contained 30 g of RII (Amberlite™ IRN 150). The column was sealed using fiberglass at the top (as a filter) and at the bottom (as a support platform). The funnel was covered with a mesh to prevent solid matter (leaves and bugs) from entering. The column was placed inside a PVC tube to protect the resin from direct solar radiation. The bottom of the column was connected to an open PVC standard valve, allowing the flow to drain. The sampling devices were left outdoors. The funnel sent the solution of the collected samples through the RII column, where ions were retained (Fenn and Poth, 2004; Root *et al.*, 2013) (Figure 2).



**Figura 2. Dispositivo de muestreo utilizado para la recolección pasiva de N y S.**  
**Figure 2. Sampling device used for N and S passive collection.**

depósito de N (como  $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ ) y S (como  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en  $\text{kg ha}^{-1}$  por cuatrimestre para cada subperiodo y en  $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$  para el periodo completo de muestreo (2015) se obtuvieron al dividir la masa de soluto entre el área superficial del embudo y el periodo de exposición (total y cuatrimestral, respectivamente). Para determinar las eficiencias de absorción y de recuperación se realizó una prueba en laboratorio con seis columnas de resina, preparadas con una solución sintética, con tres repeticiones. La absorción de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  contenidos en la solución sintética fue 98 %. La eficiencia de recuperación en las columnas de RII fue 95.3 a 96.8 % para  $\text{NO}_3^-$ , 97.6 a 99.5 % para  $\text{SO}_4^{2-}$  y 98.2 a 100 % para  $\text{NH}_4^+$ .

El ion  $\text{NH}_4^+$  se determinó por espectrometría de absorción molecular con el método del indofenol azul (Fresenius *et al.* 1988). El ion  $\text{SO}_4^{2-}$  se cuantificó con el método turbidimétrico en la NMX-AA-074-SCFI-2014 (Secretaría de Economía, 2015). El  $\text{NO}_3^-$  se analizó por el método colorimétrico de la brucina en la NMX-AA-079-SCFI-2001 (Secretaría de Economía, 2000). En los tres casos, se usó el espectrofotómetro UV HACH (modelo DR2800).

#### Datos meteorológicos

Para trazar el origen de las masas de aire durante el estudio, las trayectorias de las masas de aire (96 h antes) se estimaron para los sitios y fechas seleccionadas en el Valle de Orizaba. Para esto se utilizó el modelo HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) de la U.S. NOAA ([https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php)).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Flujos de depósito de $\text{NH}_4^+$

Los flujos de depósito de  $\text{NH}_4^+$  fueron mayores durante la estación de frentes fríos (Figura 3a). Estos correspondieron a los sitios S7, S10 y S2. Los sitios S2 y S6 están en zonas rurales, fuera de las ciudades de Orizaba y Córdoba (Figura 3b). Los suelos de estas zonas pueden considerarse como suelos de uso agrícola, por lo que el uso extensivo de fertilizantes pudo influir en los flujos de  $\text{NH}_4^+$  durante la época de frentes fríos y de secas. Sin embargo, puesto que esta zona está rodeada por la autopista 150 D (Ciudad de México-Veracruz), las emisiones vehiculares también pudieron contribuir en los niveles de fondo de  $\text{NH}_4^+$ . Hay reportes de emisiones de  $\text{NH}_3$  desde vehículos que usan gasolina (Pierson y Brachaczek, 1983). Las emisiones de

The sampling was carried out from January 1 to December 31, 2015, and it was divided into three sampling sub-periods (4 months each). This included the three main seasonal periods: cold fronts (*nortes*), dry, and rainy seasons. At the end of each sampling sub-period, ions were recovered using a KCl 2 N solution and specifically designed devices. RII columns were extracted in two sequences, using 100mL of KCl 2 N. Those extracts were analyzed, in order to determine  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$ . Control (extracts from non-exposed RII column) was analyzed and the average was subtracted from the average of total recovered ions for each resin column. The  $\text{kg ha}^{-1}$  per sub-period flow in the N deposit (such as  $\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$ ) and in the S deposit (such as  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and the  $\text{kg ha}^{-1} \text{year}^{-1}$  full-period flow (2015) were obtained dividing the mass of solute by the funnel surface area and the exposition period (total and four-monthly, respectively). In order to determine the absorption and recovery efficiency, a lab test was carried out, using six resin columns, prepared with a synthetic solution, with three replicates. The absorption of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  contained by the synthetic solution was 98 %. The RII columns recovery efficiency ranged from 95.3 % to 96.8 % ( $\text{NO}_3^-$ ), from 97.6 % to 99.5 % ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), and from 98.2 % to 100 % ( $\text{NH}_4^+$ ).

The  $\text{NH}_4^+$  ion was determined through a molecular absorption spectrometry using the indophenol blue method (Fresenius *et al.*, 1988). The  $\text{SO}_4^{2-}$  ion was quantified using the NMX-AA-074-SCFI-2014 turbidimetric analysis (Secretaría de Economía, 2015). The  $\text{NO}_3^-$  ion was analyzed using the NMX-AA-079-SCFI-2001 brucine method (Secretaría de Economía, 2000). In the three cases, a UV HACH (DR2800 model) spectrometer was used.

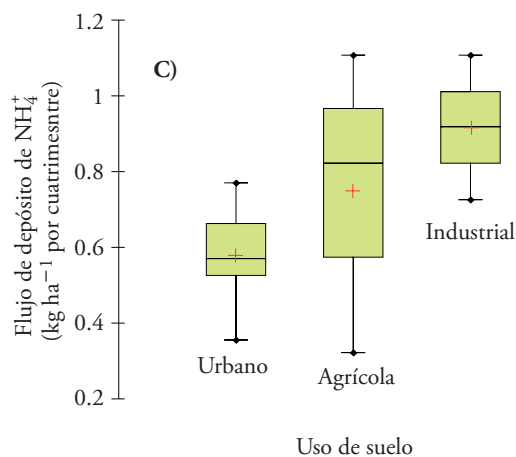
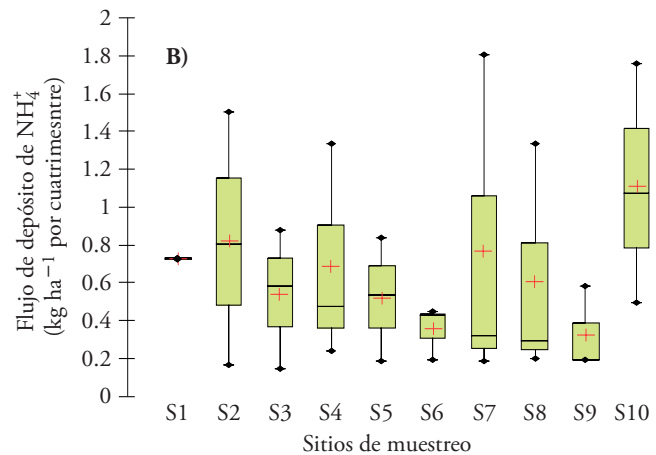
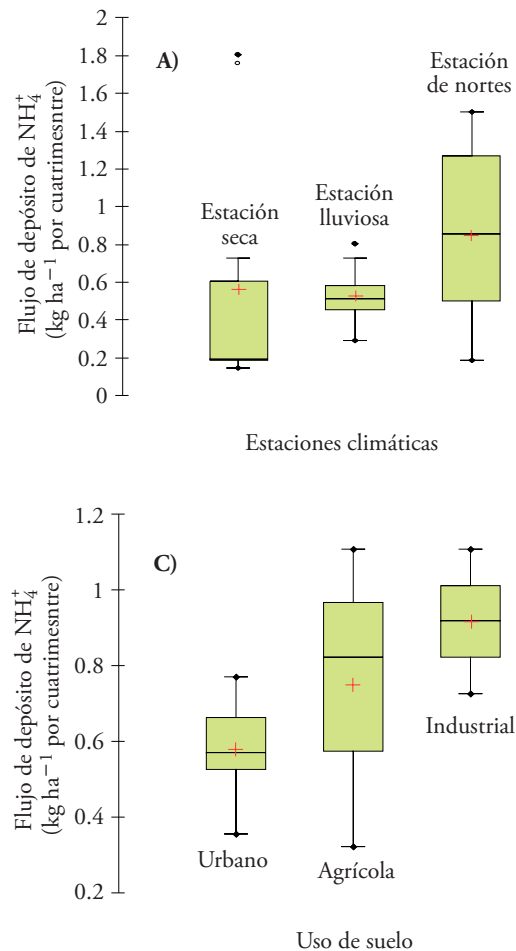
#### Meteorological data

In order to trace the origin of air masses during the study, the air mass trajectories were estimated for the 96 previous hours for the selected sites and dates in the Orizaba Valley. The U.S. NOAA's HYSPLIT model (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model) was used to carry out this task ([https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php)).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Flow of $\text{NH}_4^+$ deposits

The flows of  $\text{NH}_4^+$  deposits were higher during the cold front season (Figure 3a). These belonged to sites S7, S10, and S2. Sites S2 and S6 located in rural areas, outside the cities of Orizaba and Córdoba (Figure 3b). The soils of this area can be considered as agricultural soils and, as a result, the extensive use of fertilizers may influence the  $\text{NH}_4^+$



**Figura 3.** Flujos de depósito de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (kg ha<sup>-1</sup> cuatrimestre) en el Valle de Orizaba durante 2015: A) por estación climática, B) por sitio de muestreo, y C) por uso de suelo.

**Figure 3.** Flows of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> deposits (kg ha<sup>-1</sup> per each four-month period) in the Orizaba Valley during 2015: A) per season, B) per sampling site; and C) per soil use.

NH<sub>3</sub> dependen del vehículo, que produzca NO en presencia de convertidores catalíticos, que almacenen suficiente H<sub>2</sub> para reducir NO a NH<sub>3</sub>. La autopista cruza el Valle de Orizaba y las emisiones de NH<sub>3</sub> pudieron contribuir a los niveles de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en esta región. Además, la Ciudad de Orizaba presenta actividad minera y cementera. Materia particulada, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub> y cantidades menores de NH<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> constituyen las emisiones primarias en la manufactura de cemento. La región de Córdoba muestra desarrollo de la agroindustria y la producción de fertilizantes. Los sitios S7 y S10 están en la cercanía de esas industrias y adyacentes a la autopista 150D, por lo que las emisiones vehiculares también pudieron haber contribuido a los niveles de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en esta zona. Las diferencias en los niveles de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> entre estaciones de muestreo fueron significativas. Esto permite sugerir que la ocurrencia de lluvia condiciona el mecanismo por el cual el N reducido es removido de la atmósfera, como NH<sub>3</sub> o como NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Entre sitios de muestreo no hubo

flows during cold front and dry seasons. However, because this area is surrounded by the 150 D highway (Mexico City-Veracruz), vehicular emissions could also contribute to the NH<sub>4</sub><sup>+</sup> background levels. NH<sub>3</sub> emissions from gasoline-fuelled vehicles were reported by Pierson and Brachaczek (1983). Vehicles that produce NO as a result of their catalytic converters will store enough H<sub>2</sub> to reduce NO to NH<sub>3</sub>. The highway crosses the Orizaba Valley and the NH<sub>3</sub> emissions might have contributed to NH<sub>4</sub><sup>+</sup> levels of this region. Additionally, mining and cement industries are established around the City of Orizaba. Particulate matter, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> and lower amounts of NH<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> are the primary emissions of cement production. Agro-industrial development and fertilizer production are carried out in the Córdoba region. Sites S7 and S10 are found in the vicinity of those industries and are adjacent to the 150D highway. Those vehicular emissions might also have contributed to the levels in this area. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> levels showed significant

diferencias significativas, esto indica que los niveles de  $\text{NH}_4^+$  estuvieron uniformemente distribuidos. Los flujos de depósito de  $\text{NH}_4^+$  fueron mayores en los sitios de muestreo con uso de suelo agrícola e industrial; lo que concuerda con lo discutido previamente (Figura 3C). Así, la contribución relativa de las fuentes puede categorizar como: industrial > actividad agrícola > fuentes vehiculares.

### Flujos de depósito de $\text{NO}_3^-$

El  $\text{NO}_3^-$  tuvo un patrón estacional con valores mayores en la estación seca (Figura 4A). Esto concuerda con el carácter local de  $\text{NO}_2$  en la atmósfera ( $\text{NO}_2$  tiene un tiempo de residencia aproximado en la atmósfera de 1d). Debido a su tiempo de vida, concentraciones altas de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$  están en la cercanía de las fuentes (Noone, 2012). También, emisiones vehiculares significativas de  $\text{NO}_x$  pueden generarse por el tráfico vehicular diario en horas pico de una ciudad. Los niveles de  $\text{NO}_3^-$  obtenidos se originaron en

differences between sampling stations. This suggests that rainfall conditions the mechanism that removes the reduced N from the atmosphere (such as  $\text{NH}_3$  or  $\text{NH}_4^+$ ). There were not significant differences between sampling sites, indicating that  $\text{NH}_4^+$  levels were evenly distributed. The flows of  $\text{NH}_4^+$  deposits were higher in the sampling sites with soils used for agricultural and industrial purposes. This matches previous discussions about the subject (Figure 3C). Therefore, the relative contribution of sources can be categorized as follows: industrial > agricultural activities > vehicular sources.

### Flows of $\text{NO}_3^-$ deposits

$\text{NO}_3^-$  had a seasonal pattern, with higher values during dry season (Figure 4A). This matches the local character of atmospheric  $\text{NO}_2$  (the atmospheric residence time of  $\text{NO}_2$  is approximately). As a result of their life,  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  are found in high concentrations near their sources (Noone, 2012).

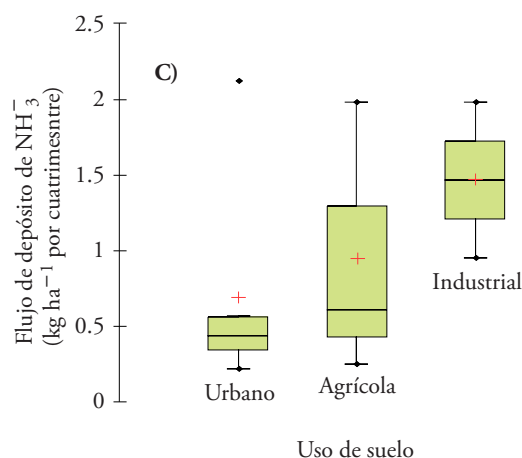
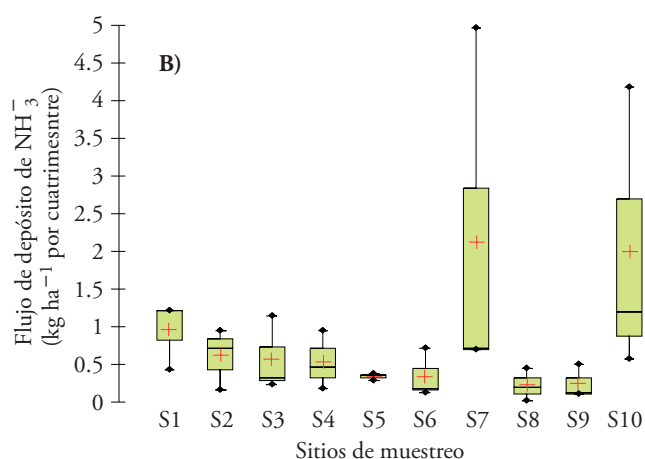
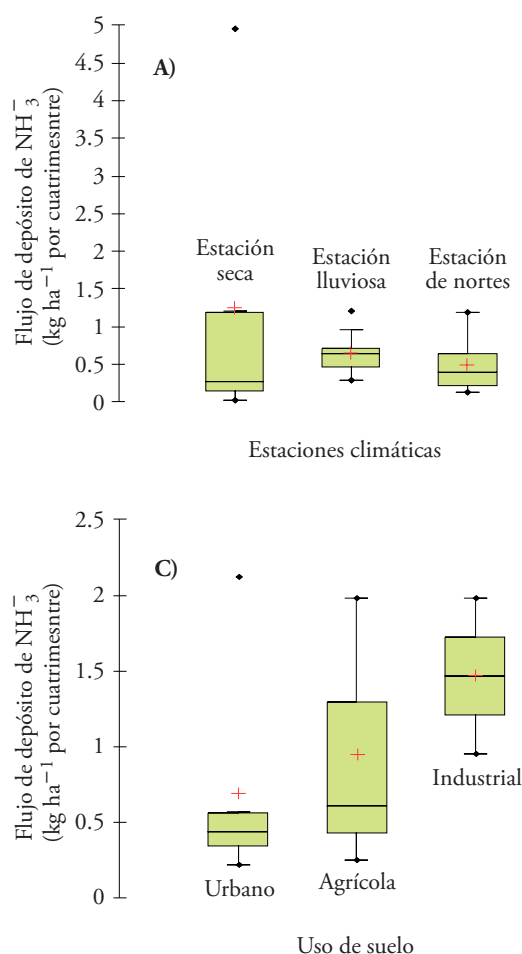


Figura 4. Flujos de depósito de  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{kg ha}^{-1}$  cuatrimestre) en el Valle de Orizaba durante 2015: A) por estación climática, B) por sitio de muestreo, y C) por uso de suelo.

Figure 4. Flows of  $\text{NO}_3^-$  deposits ( $\text{kg ha}^{-1}$  per each four-month period) in the Orizaba Valley during 2015: A) per season, B) per sampling site, and C) per soil use.

fuentes locales mezcladas. Las Figuras 4 (B) y 4 (C) indican que los flujos de depósito fueron mayores en sitios con uso industrial y agrícola del suelo. Así, la contribución relativa de fuentes en esta región puede ser categorizada como: industrial > actividad agrícola > fuentes vehiculares. Las diferencias en los niveles de  $\text{NO}_3^-$  fueron significativas entre estaciones. Esto indica que la ocurrencia de precipitación condiciona la vía por la cual el  $\text{NO}_3^-$  es removido de la atmósfera. Entre los sitios de muestreo no hubo diferencias significativas, por lo cual los niveles de  $\text{NO}_3^-$  tuvieron una distribución uniforme.

### Flujos de depósito de $\text{SO}_4^{2-}$

El ión  $\text{SO}_4^{2-}$  mostró un patrón estacional, con los niveles mayores durante las estaciones de lluvias y de frentes fríos (Figura 5A). Este comportamiento concordó con el carácter regional de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera (Seinfeld y Pandis, 1998). Puesto que el depósito seco de  $\text{SO}_4^{2-}$  es lento, la fracción atmosférica de

Additionally, significant vehicle emissions of  $\text{NO}_x$  can be generated due to daily traffic during the rush hours of a city. The  $\text{NO}_3^-$  levels obtained were caused by a mixture of local sources. Figures 4 (B) and 4 (C) indicate that the flows of deposits were higher in areas where utilization of soils are industrial and agricultural. Therefore, the relative contribution of sources in this region can be categorized as follows: industrial > agricultural activities > vehicular sources. levels were significantly different between seasons. This indicates that rainfall conditions the way in which  $\text{NO}_3^-$  is removed from the atmosphere. There were no significant differences between sampling sites. Therefore,  $\text{NO}_3^-$  levels were evenly distributed.

### Flows of $\text{SO}_4^{2-}$ deposits

The ion had a seasonal pattern, with higher levels during rainy and cold front seasons (Figure 5A). This behavior matches the  $\text{SO}_2$  regional character in the atmosphere (Seinfeld and Pandis, 1998). Since  $\text{SO}_4^{2-}$

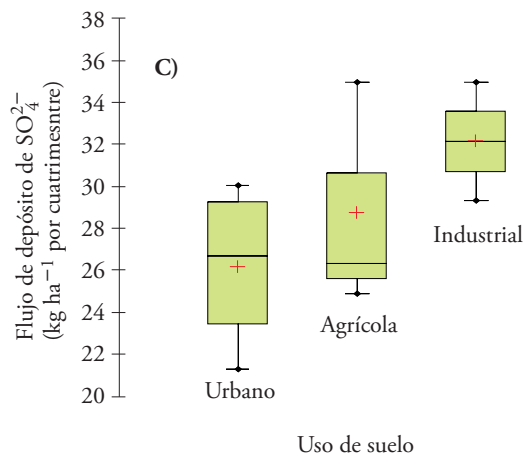
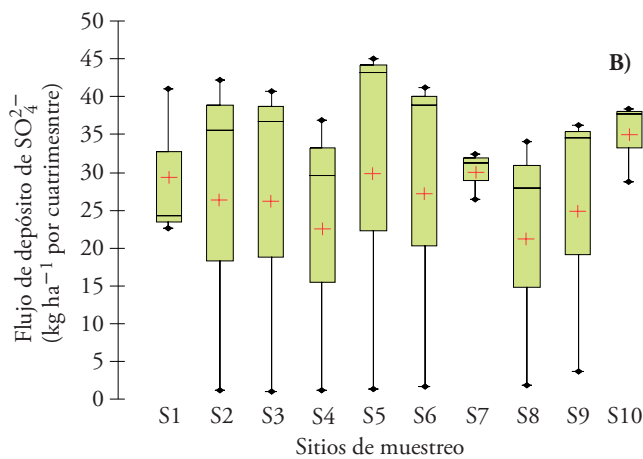
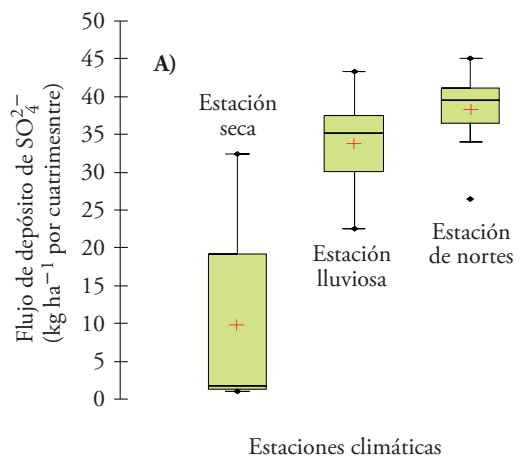


Figura 5. Flujos de depósito de  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{kg ha}^{-1}$  cuatrimestre) en el Valle de Orizaba durante 2015: A) por estación climática, B) por sitio de muestreo, y C) por uso de suelo.

Figure 5. Flows of  $\text{SO}_4^{2-}$  deposits ( $\text{kg ha}^{-1}$  per each four-month period) in the Orizaba Valley during 2015: A) per season, B) per sampling site, and C) per soil use.



$\text{SO}_4^{2-}$  es esencialmente removida por precipitación. Según Junge (1960), el tiempo de residencia de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera es 2.5 a 5 d, pero Finlayson-Pitts y Pitts (1986) indicaron que es de 60 h a 2.5 d. Los resultados son consistentes con el tiempo de transporte como una función de la velocidad del viento durante las estaciones de frentes fríos, lluvias y secas: 1, 2 a 3 y 4 a 5 d, respectivamente (Figura 5A).

Además del transporte en gran escala de  $\text{SO}_2$ , las fuentes industriales en la región también contribuyeron significativamente a la contaminación (Figuras 5B y C). Sin embargo, los niveles de fondo de sulfato en el Valle de Orizaba tuvieron influencia regional, probablemente debido al transporte en gran escala (Figura 5A). La contribución relativa de las fuentes en esta región puede categorizarse como: industrial > actividad agrícola > fuentes vehiculares.

Las diferencias en los niveles de  $\text{SO}_4^{2-}$  entre la estación seca y las otras dos fueron significativas. Por lo que, la ocurrencia de precipitación y el transporte a gran escala asociado a las condiciones meteorológicas durante estas dos estaciones condicionaron la vía por la cual el  $\text{SO}_2$  es removido de la atmósfera. En contraste, entre sitios no hubo diferencias significativas, por lo cual los niveles de  $\text{SO}_4^{2-}$  fueron uniformes.

#### **Efecto de las emisiones regionales de $\text{SO}_2$ transportadas a gran escala sobre el depósito de S en el Valle de Orizaba**

##### **Circulación atmosférica a gran escala**

De acuerdo con el último inventario nacional de emisiones en México (<http://sinea/semarnat.gob.mx/sinea.php>), las emisiones de  $\text{SO}_2$  ( $\text{t año}^{-1}$ ) fueron 576 247.83, 15 104.43 y 167 448.54, para Campeche, Tabasco y Veracruz. Así, los tres estados juntos contribuyen 33.85 % a las emisiones totales de  $\text{SO}_2$  en el país. Campeche contribuye 25.71 %. Al este-sureste del Valle de Orizaba está el corredor industrial Coatzacoalcos-Minatitlán, donde hay refinerías de petróleo, industria química y petroquímica. Por esto la Secretaría del Medioambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) considera esta una zona crítica en materia de contaminación atmosférica. En Tabasco hay numerosas instalaciones petroleras terrestres (exploración y producción, terminales marítimas y de almacenamiento, plantas de procesamiento de gas). Además, en Campeche se realiza exploración y

dry deposit is slow, rainfall essentially removes the atmospheric fraction of  $\text{SO}_4^{2-}$ . Junge (1960) reported that the residency time of atmospheric ranges from 2.5 to 5 days; in contrast, Finlayson-Pitts and Pitts (1986) indicated that it lasts from 60 hours to 2.5 days. The results are consistent with the transport time as a wind speed function during the cold fronts, rainy, and dry seasons: 1, 2-3 d, and 4-5 d, respectively (Figure 5A).

In addition to the large-scale transport of  $\text{SO}_2$ , industrial sources in the region significantly contributed to pollution (Figure 5B and C). However, background levels of sulfate in the Orizaba Valley influenced the whole region, as a result of large-scale transport (Figure 5A). The relative contribution of regional sources can be categorized as follows: industrial > agricultural activities > vehicular sources.

$\text{SO}_4^{2-}$  levels had significant differences between dry, rainy and cold fronts seasons. Therefore, rainfall and large-scale transport —associated with weather conditions during these two seasons— conditioned the way in which is removed from the atmosphere. In contrast, there were no significant differences between sampling sites. Therefore,  $\text{SO}_4^{2-}$  levels were evenly distributed.

#### **Effect of regional emissions transported at large-scale over the S deposit in the Orizaba Valley**

##### **Large-scale atmospheric circulation**

According to the last Mexican domestic emissions inventory (<http://sinea/semarnat.gob.mx/sinea.php>),  $\text{SO}_2$  emissions ( $\text{t year}^{-1}$ ) were 576 247.83, 15 104.43, and 167 448.54, for Campeche, Tabasco, and Veracruz, respectively. Therefore, the three states jointly contributed 33.85 % to the total  $\text{SO}_2$  emissions in the country. Campeche contributes 25.71 %. The Coatzacoalcos-Minatitlán industrial corridor —where oil refineries and chemical and petrochemical industries are located— is found east-southeast of the Orizaba Valley. The Secretaría de Medioambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) considers it as an atmospheric pollutant critical zone. Numerous land oil facilities are found in Tabasco —including exploration and production facilities, shipping and storage terminals, and gas processing plants. Additionally, offshore oil and gas exploration and production is carried out in the coast of Campeche. Most of the

producción costa afuera de petróleo y gas; la mayoría de sus instalaciones están en la Sonda de Campeche, e incluyen una planta de recompresión de gas amargo, que recibe y procesa ese gas de la plataforma costa afuera, en la Península de Atasta. Por lo cual, los niveles altos de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el Valle de Orizaba se pueden deber al transporte, en gran escala, de las emisiones de  $\text{SO}_2$  liberadas desde estas fuentes ubicadas viento arriba.

En ciertos escenarios meteorológicos identificados las emisiones de  $\text{SO}_2$  son transportadas al Valle de Orizaba. Las emisiones de  $\text{SO}_2$  generadas en plataformas costa afuera (Figuras 6 A, B, y C), en instalaciones terrestres de producción de gas, aceite y derivados del petróleo (Figura 6 F: Coatzacoalcos-Minatitlán, Atasta y campos petroleros en Tabasco) influenciaron el Valle de Orizaba en el periodo de estudio. Durante la estación de frentes fríos, las masas de aire se transportaron desde el norte del país, por lo que las fuentes en esta dirección pudieron contribuir a los niveles de sulfato en el Valle de Orizaba (Figuras 6 D y E). Al norte de las ciudades de Altamira en Tamaulipas y de Poza Rica en Veracruz existen centrales termoeléctricas e instalaciones petroleras, y junto con las ciudades de Tampico y Matamoros en Tamaulipas, Monterrey en Nuevo León y Brownsville en Texas pudieron contribuir con contaminación adicional. Nuestros resultados coincidieron con los publicados por Kahl *et al.* (2007), quienes demostraron un transporte a gran escala desde estas dos direcciones al norte de Veracruz.

Kahl *et al.* (2007) estudiaron el transporte a gran escala hacia El Tajín y usaron recursos meteorológicos como el re-análisis global de campos de viento, el análisis de trayectorias de las masas de aire y la medición de fuentes locales; así, identificaron emisión y transporte de compuestos precursores de ácidos desde fuentes potenciales significativas: campos petroleros costa afuera, en el Sur del Golfo de México y las instalaciones petroleras de Atasta y Dos Bocas en los estados de Campeche y Tabasco. A partir de las trayectorias durante 5 d de las masas de aire que arribaron a este sitio, Kahl *et al.* (2007) establecieron dos regímenes meteorológicos que controlan el transporte hacia la región norte del estado de Veracruz. Uno fue el flujo del este que domina el transporte durante el verano (junio a agosto), cuando las trayectorias de las masas de aire pasan sobre el Mar Caribe, cruzan la Península de Yucatán y el Sur del

facilities are located in the Sonda de Campeche and include a sour gas recompression plant (in the Atasta Peninsula), which receives and processes the gas sent from the offshore platform. Therefore, high  $\text{SO}_4^{2-}$  levels in the Orizaba Valley can be a consequence of the large-scale transport of the  $\text{SO}_2$  emissions released by these upwind sources.

In certain weather scenarios  $\text{SO}_2$  emissions are transported to the Orizaba Valley.  $\text{SO}_2$  emissions generated in offshore platforms (Figures 6A, B, and C) and in land gas, fuel, oil, and oil products facilities (Figure 6F: Coatzacoalcos-Minatitlán, Atasta and oil fields in Tabasco) affected the Orizaba Valley during this study. During the cold front season, air masses were transported from northern Mexico. As a result, sources from that direction might have contributed to the sulfate levels in the Orizaba Valley (Figures 6 D and E). Thermoelectric plants and oil facilities can be found to the North of the cities of Altamira (Tamaulipas) and Poza Rica (Veracruz). Along with the cities of Tampico and Matamoros (Tamaulipas), Monterrey (Nuevo León), and Brownsville (Texas), they might have contributed additional pollutants. These results match the findings of Kahl *et al.* (2007), who proved a large-scale transport from these two areas to northern Veracruz.

Kahl *et al.* (2007) studied the large-scale transport towards El Tajín. They used weather resources such as global wind field re-analysis, air mass trajectory analysis, and local sources measurement. In this way, the emission and transport of precursor chemicals of acids from potential significant sources were identified, such as offshore oil fields in the south of the Gulf of Mexico and oil facilities in Atasta and Dos Bocas, in Campeche and Tabasco. Based on the air mass trajectories during the 5 d since their arrival, Kahl *et al.* (2007) established two weather regimes that control the transport to northern Veracruz. One was the eastern flow that dominates the transport during the summer (from June to August), when air mass trajectories go through the Caribbean Sea, crossing the Yucatan Peninsula and the south of the Gulf of Mexico (the Sonda de Campeche, where the offshore platforms are located). The second was a north-northwest flow, associated with the North American anticyclonic circulation. This flow affects the atmosphere during winter or cold front seasons, favoring the transport from central and southern USA —with air mass

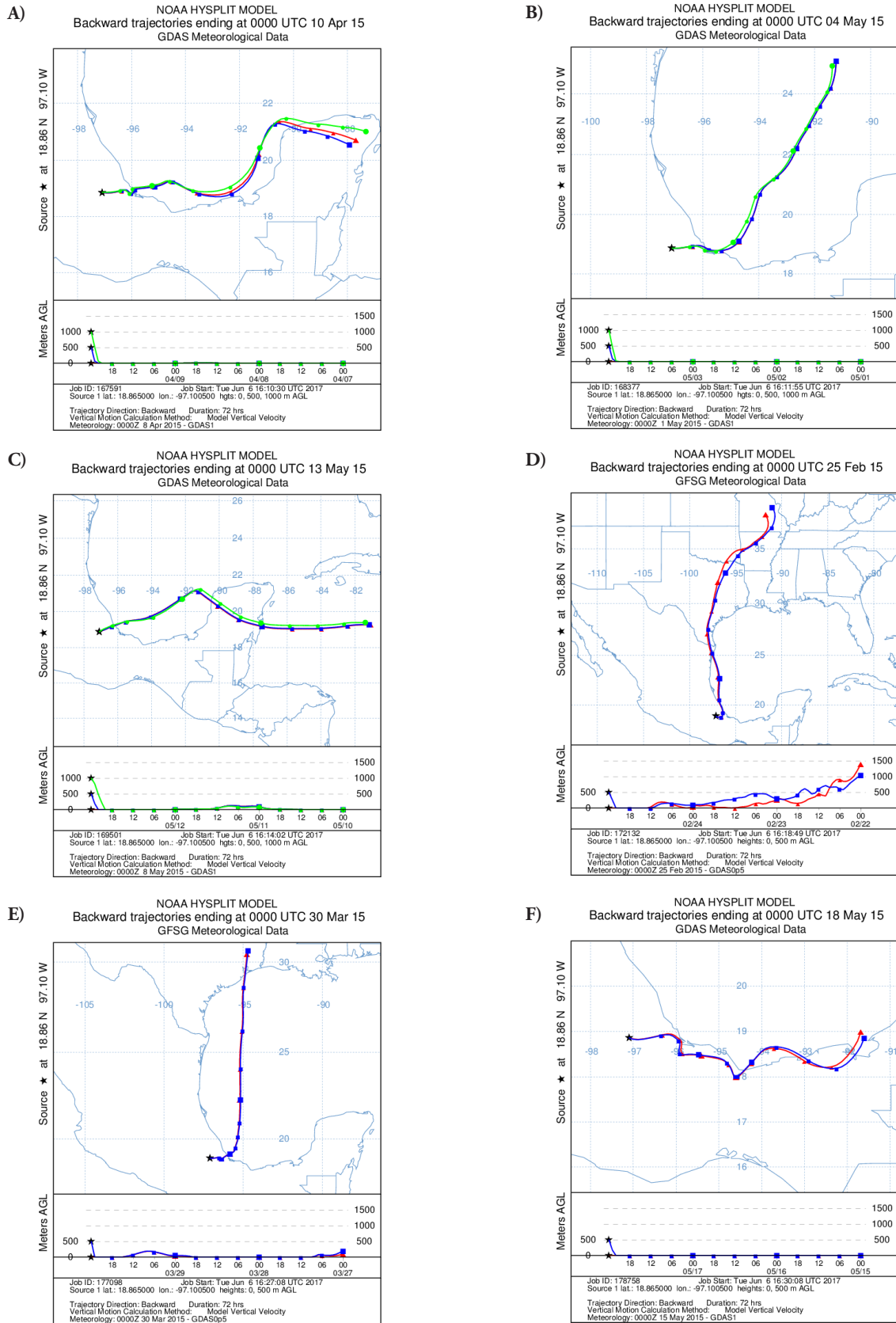


Figura 6. Trayectorias de las masas de aire típicas para el valle de Orizaba durante 2015.  
Figure 6. Typical air mass trajectories for the Orizaba Valley (2015).

Golfo de México (Sonda de Campeche, donde están las plataformas costa afuera). El segundo fue un flujo norte-noroeste asociado con la circulación anticiclónica de Norteamérica, que influye durante la estación de invierno o frentes fríos, favorece el transporte desde el centro y sur de EUA, con trayectorias de las masas de aire que pasan sobre Texas, el norte del Golfo de México (donde también hay instalaciones petroleras) y el norte de México antes de El Tajín. Además, Kahl *et al.* (2007) reportaron que de junio a agosto, cuando la dirección del transporte multi-días (5 d) es del este, el aire permanece en altitudes bajas (200-600 msnm). En estas condiciones la contribución de fuentes regionales a la contaminación es significativa.

La distancia en línea recta entre El Tajín y las plataformas costa afuera de la Sonda de Campeche (aproximadamente 500 km) es comparable con la distancia entre el Valle de Orizaba y las plataformas en el Estado de Campeche (aproximadamente 450 km al este). El transporte estimado desde las plataformas petroleras en la Sonda de Campeche hacia el Valle de Orizaba como una función de la velocidad del viento es de 1 a 5 d. Por lo tanto, ambos flujos observados por Kahl *et al.* (2007) probablemente influyen también en el transporte de las masas de aire arribando al Valle de Orizaba durante las estaciones de lluvias y de frentes fríos. Respecto a la influencia de fenómenos locales, los sistemas de brisa montaña/valle creados por la topografía regional pueden contribuir a la variación en la concentración de los contaminantes entre los sitios. Para sustentar esta hipótesis deberá aplicarse un protocolo de muestreo diario, con una resolución diaria; durante el desarrollo de este estudio estaciones de monitoreo de la calidad del aire en el Valle de Orizaba no estuvieron disponibles.

### El carácter regional del sulfato y sus precursores

El  $\text{SO}_4^{2-}$  en la atmósfera puede formarse directamente desde la oxidación de  $\text{SO}_2$  y su tasa de oxidación determina su tiempo de residencia en la atmósfera; también se forma desde  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el cual se origina desde  $\text{SO}_x$  y produce partículas de  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sin embargo, aún en atmósferas limpias, en sitios sin fuentes urbanas e industriales, se han cuantificado niveles significativos de partículas de  $\text{SO}_4^{2-}$ , lo cual permitió concluir que los niveles de  $\text{SO}_4^{2-}$  están relacionados

trayectorias que go through Texas, the North of the Gulf of Mexico (where oil facilities can also be found), and northern Mexico— before it arrives to El Tajín. Additionally, Kahl *et al.* (2007) reported that, from June to August —when the transport direction during several days (5 d) come from the East—, the air remains at a low altitude (200-600 msnm). Under these conditions, regional sources make a significant contribution to pollution.

The straight distance between El Tajín and the offshore platforms of the Sonda de Campeche (approximately 500 km) can be compared with the distance between the Orizaba Valley and the platforms in the State of Campeche (approximately 450 km East). The estimate transport from the oil platforms in the Sonda de Campeche to the Orizaba Valley takes 1 to 5 days (as a wind speed function). Therefore, both flows probably also affect the air mass transport when they arrive to Orizaba Valley, during rainy and cold fronts seasons (Kahl *et al.*, 2007). Regarding the influence of local phenomena, mountain-valley breeze systems created by regional topography can contribute to the variation of the pollutant concentration between areas. To support this hypothesis, a daily sampling protocol (with a daily resolution) must be applied. During the development of this study, air quality monitoring stations were not available in the Orizaba Valley.

### The regional nature of sulfate and its precursors

The  $\text{SO}_4^{2-}$  can directly be formed in the atmosphere from  $\text{SO}_2$  oxidation, and its oxidation rate determines how long it remains in the atmosphere. It can also originate from  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , which, at the same time, is formed from  $\text{SO}_x$  and produces  $\text{SO}_4^{2-}$  particles. However, even in clean atmospheres (zones without urban and industrial sources), significant levels of  $\text{SO}_4^{2-}$  particles have been quantified. Therefore, the conclusion is that  $\text{SO}_4^{2-}$  levels are related to the atmospheric reactions to anthropogenic  $\text{SO}_2$  and that they can be the consequence of regional large-scale transport processes (Khoder, 2002). The dry  $\text{SO}_2$  to oxidation rate and the wet oxidation rate in atmospheric conditions is lower than those of  $\text{NO}_x$ .  $\text{SO}_2$  and its oxidative products stay longer in the atmosphere than  $\text{NO}_2$ . While  $\text{SO}_2$  stays from 2 to 5 d in the atmosphere (Seinfeld and Pandis, 1998),  $\text{NO}_2$  only stays 1 d. Therefore, compared to  $\text{NO}_x$ ,

con las reacciones atmosféricas de  $\text{SO}_2$  antropogénico y que pueden resultar de procesos de transporte a gran escala de emisiones regionales (Khoder, 2002). La tasa de oxidación vía seca de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  y la oxidación vía húmeda en condiciones atmosféricas es menor que las de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  y sus productos oxidativos muestran tiempo de residencia (en el caso de  $\text{SO}_2$  es 2 a 5 d; Seinfeld y Pandis, 1998) en la atmósfera mayor que  $\text{NO}_2$ , que es 1 d. Por esto,  $\text{SO}_2$  puede transportarse por el movimiento de las masas de aire a mayor distancia comparado con  $\text{NO}_x$ . En consecuencia,  $\text{SO}_4^{2-}$  y sus precursores gaseosos se conocen como contaminantes regionales y  $\text{NO}_3^-$  es un contaminante local. Este hecho soporta la hipótesis de que los niveles altos de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el Valle de Orizaba se originaron en fuentes relativamente distantes, como resultado del transporte a gran escala de las emisiones regionales de  $\text{SO}_2$  durante las estaciones de lluvias y frentes fríos, cuando el Valle de Orizaba estuvo sujeto a fenómenos meteorológicos de meso-escala. Pero, los datos de monitoreo de calidad del aire para Tabasco, Campeche y Veracruz no se tuvieron para dar seguimiento a las concentraciones de  $\text{SO}_2$  en esta región.

#### Flujos de depósito y valores de referencia

Cargas críticas se han estimado para varias regiones del mundo. Los ecosistemas alpinos, que son más sensibles que los ecosistemas en tierras bajas, presentan un valor de carga crítica de  $5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  (Fenn y Geiser, 2011), mientras que para Nuevo México y California los valores de referencia son  $3\text{-}8 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  y  $4\text{-}7 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ , respectivamente (Grennfelt y Nilsson, 1988). Una carga crítica de  $3 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  y valores de  $2 \text{ a } 5 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  se propusieron para áreas muy sensibles y para bosques naturales, respectivamente. En México, no hay valores de carga crítica disponibles y muy pocos estudios se han realizado al respecto, con enfoque principal en bosques de pino. Hay reportes de entradas atmosféricas de  $15 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  para rodales de pino en El Desierto de Los Leones alrededor de la Ciudad de México (Fenn *et al.*, 2002), mientras que en Zoquiapan (un sitio al este y viento arriba de la Ciudad de México), se reportaron entradas de  $5.5$  y  $8.8 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  para N y S, respectivamente (Pérez-Suárez *et al.*, 2008).

La magnitud de los flujos de S en nuestro estudio fue similar a los encontrados en algunas regiones

$\text{SO}_2$  can be transported at a greater distance by the movement of air masses. Consequently,  $\text{SO}_4^{2-}$  and its precursor gas are known as regional pollutants, while  $\text{NO}_3^-$  is a local pollutant. This fact supports the hypothesis that high levels of  $\text{SO}_4^{2-}$  in the Orizaba Valley are originated in relatively distant sources, as a result of the large-scale transport of  $\text{SO}_2$  regional emissions during rainy and cold fronts seasons, when the Orizaba Valley was subjected to meso-scale meteorological phenomena. However, quality air monitoring data for Tabasco, Campeche, and Veracruz were not available, and  $\text{SO}_2$  concentrations in this region went unrecorded.

#### Flows of deposit and reference values

Critical loads have been estimated for several regions of the world. Alpine ecosystems—which are more sensitive than lowlands ecosystems—showed a critical load of  $5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  (Fenn and Geiser, 2011), while Nuevo Mexico and California have reported reference values of  $3.8 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  and  $4\text{-}7 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ , respectively (Grennfelt and Nilsson, 1988). A critical load of  $3 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  and  $2\text{-}5 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  have been proposed for very sensitive areas and for natural forests, respectively. In Mexico, no critical load values are available and there are very few studies about this subject (mainly focused in pine forests). Atmospheric inputs of  $15 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  were reported for pine groves in Desierto de los Leones, on the outskirts Mexico City (Fenn *et al.*, 2002), while in Zoquiapan—a place located to the east and upwind from Mexico City—N and S inputs of  $5.5$  and  $8.8 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ , respectively, were reported (Pérez-Suárez *et al.*, 2008).

The magnitude of the S flows in our study was similar to those found in some temperate mountain regions in Mexico. A research carried out in central Veracruz about several types of vegetation covers and soil uses reports  $6\text{-}27 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  and  $2\text{-}4 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  inputs for S and N, respectively (Ponette-González *et al.*, 2010). Flows of S obtained by Ponette-González *et al.* (2010) can be compared with those found in forests around Mexico City that receive from  $9$  to  $20 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  (Fenn *et al.*, 1999). According to Ponette-González *et al.* (2010), certain zones in central Veracruz face an acidification risk and that uplands are downwind from the more important industrial zones in Mexico, where facilities

templadas montañosas de México. Una investigación realizada en el centro de Veracruz para varios tipos de cubierta vegetal y usos de suelo, reporta entradas de  $6\text{--}27 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  y  $2\text{--}4 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  para S y N, respectivamente (Ponette-González *et al.*, 2010). Los flujos de S obtenidos por Ponette-González *et al.* (2010) son comparables con los observados en bosques alrededor de la Ciudad de México que reciben  $9 \text{ a } 20 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  (Fenn *et al.*, 1999). Según Ponette-González *et al.* (2010), en ciertos sitios en el centro de Veracruz hay un riesgo de acidificación y las tierras altas se encuentran viento abajo de las regiones industrializadas más importantes de México, donde se concentran instalaciones que emiten cantidades significativas de  $\text{SO}_2$  (centrales termoeléctricas, extracción de gas y petróleo, refineras, complejos petroquímicos, industria del papel e ingenios azucareros). Los hallazgos de Ponette-González *et al.* (2010) concuerdan con los reportados por Parungo *et al.* (1990) de que las fuentes antropogénicas ubicadas viento arriba incrementan el depósito de S en los ecosistemas de montaña en la Sierra Madre Oriental en el estado de Veracruz. Los resultados de Parungo *et al.* (1990), Kahl *et al.* (2007) y Ponette-González *et al.* (2010) soportan la hipótesis establecida en nuestra investigación. En nuestro estudio, los flujos medios de depósito estimados para N (como  $\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-$ ) y para S (como  $\text{SO}_4^{2-}$ ) en el Valle de Orizaba fueron  $1.42 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$  y  $27.25 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ , respectivamente. El flujo medio de depósito de N no excedió los valores de cargas críticas propuestos para ecosistemas sensibles. Sin embargo, el flujo medio de S excedió casi 6 veces los valores umbral límites propuestos para bosques naturales y áreas sensibles. Además, el flujo medio de depósito de S obtenido en nuestro estudio excedió tres veces los valores reportados para Zoquiapan (Pérez-Suárez *et al.*, 2008) en el Estado de México. El flujo medio anual estimado en nuestro estudio para depósito de S ( $27.25 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ) es comparable con el máximo valor obtenido por Ponette-González *et al.* (2010) en sitios ubicados en agro-bosques en el centro del Estado de Veracruz. Es importante destacar que los flujos de depósito de S en el Valle de Orizaba mostraron una variabilidad estacional:  $9.75 \text{ kg ha}^{-1}$  por cuatrimestre durante la estación seca y  $33.8$  y  $38.24 \text{ kg ha}^{-1}$  por cuatrimestre durante las estaciones de lluvias y frentes fríos, respectivamente. Desafortunadamente, no es posible comparar y

that emit significant amounts of  $\text{SO}_2$  are concentrated. Those facilities include thermoelectric plants, gas and oil extraction facilities and refineries, petrochemical plants, paper industry facilities, and sugar refineries. The findings of Ponette-González *et al.* (2010) matched those reported by Parungo *et al.* (1990), who observed that upwind anthropogenic sources increase S deposits in mountain ecosystems in Sierra Madre Oriental (State of Veracruz). The results found by Parungo *et al.* (1990), Kahl *et al.* (2007), and Ponette-González *et al.* (2010) support the hypothesis established in our research. In our study, the mean flows of deposits estimated for N (as  $\text{N-NH}_4^+ + \text{N-NO}_3^-$ ) and for S (as  $\text{SO}_4^{2-}$ ) in the Orizaba Valley were  $1.42 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$  and  $27.25 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ , respectively. The mean flows of N deposits did not surpass the critical load values proposed for sensitive ecosystems. However, the mean flows of S exceeded almost sixfold the threshold limit values proposed for natural forests and sensitive areas. Additionally, the mean flows of S deposits obtained in this study exceeded three times the values reported for Zoquiapan, Estado de Mexico (Pérez-Suárez *et al.*, 2008). The annual mean flow estimated in this study for S deposits ( $27.25 \text{ kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ ) can be compared with the maximum value obtained by Ponette-González *et al.* (2010) in sites located in agro-forestry systems in central Veracruz. It is important to emphasize that the flows of S deposits in the Orizaba Valley had a seasonal variability:  $9.75 \text{ kg ha}^{-1}$  per each four-month period during dry season and  $33.8$  and  $38.24 \text{ kg ha}^{-1}$  per each four-month period during rainy and cold front seasons, respectively. Unfortunately, this seasonal behavior could not be compared and discussed with the data obtained by Ponette-González *et al.* (2010), because they did not evaluate seasonality. However, comparing only the flows of S deposits during the dry season ( $9.75 \text{ kg ha}^{-1}$  per a four-month period), the resulting values are very similar to those reported for Zoquiapan (Pérez-Suárez *et al.*, 2008).

Cerón *et al.* (2015) and Cerón *et al.* (2016) reported flows of N deposits of  $0.8$  and  $2.15 \text{ kg ha}^{-1}$  per each four-month period for Astata and Ciudad del Carmen, respectively. Both cities are located in Campeche. These levels are not significantly different from those obtained in our study, suggesting a local origin in all cases. Nevertheless, for S deposit, Cerón *et al.* (2015) reported  $9.22$  and  $4.7 \text{ kg ha}^{-1}$  per each four-month period for Astata and Ciudad del

discutir este comportamiento estacional con los datos obtenidos por Ponette-González *et al.* (2010), porque ellos no evaluaron estacionalidad. Sin embargo, comparando sólo los flujos de depósito de S durante la estación seca ( $9.75 \text{ kg ha}^{-1}$  cuatrimestre), los valores son muy parecidos a los reportados para Zoquiapan (Pérez-Suárez *et al.* 2008).

Cerón *et al.* (2015) y Cerón *et al.* (2016) reportaron flujos de depósito de N de  $0.8$  y  $2.15 \text{ kg ha}^{-1}$  por cuatrimestre para Atasta y Ciudad del Carmen, respectivamente, ambas ciudades en el estado de Campeche. Estos niveles no difieren significativamente con los obtenidos en nuestro estudio, sugiriendo un origen local en todos los casos. Sin embargo, para el depósito de S, Cerón *et al.* (2015) reportan  $9.22$  y  $4.7 \text{ kg ha}^{-1}$  por cuatrimestre para Atasta y Ciudad del Carmen, respectivamente. Estos valores son más bajos que los obtenidos en nuestro estudio. Es importante mencionar que Ciudad del Carmen está ubicado viento arriba de Atasta, y a su vez, Atasta está viento arriba del Valle de Orizaba, ambos sitios ubicados al este del Valle de Orizaba y precisamente en los puntos de emisión más importantes en el estado de Campeche. Puesto que  $\text{SO}_2$  es un contaminante regional, éste no se deposita en los alrededores de su punto de emisión, su variabilidad espacial y temporal, así como su tiempo de residencia en la atmósfera, determinan que se deposite como sulfato en sitios viento abajo y relativamente distantes de su fuente de emisión.

Conforme los sitios se ubican al oeste de la Sonda de Campeche, los niveles de S tienden a incrementar (Figura 7). El tiempo de residencia de  $\text{SO}_2$  en la atmósfera es aproximadamente 2-5 d, tiempo suficiente para que las masas de aire viajen cruzando la parte sureste y noreste del país con una componente del oeste-suroeste (durante las estaciones lluviosas y de frentes fríos). A lo largo de esta trayectoria, el  $\text{SO}_2$  se transforma y deposita como  $\text{SO}_4^{2-}$  y estos valores son más altos en dirección oeste y suroeste.

Los estudios sobre los flujos de depósito de S en México son escasos y los datos disponibles son insuficientes para evaluar esta variación. Pero, en la región sureste del país no existen redes de monitoreo ambiental que midan variables meteorológicas como velocidad y dirección del viento y humedad relativa. Esto impide conocer los niveles de  $\text{SO}_2$  en esta región y correlacionarlos con los flujos de depósito de S.

Carmen, respectively. These values are lower than the ones obtained in our study. It is important to mention that Ciudad del Carmen is located upwind from Atasta and that, in turn, Atasta is located upwind from the Orizaba Valley. Both zones are located east of the Orizaba Valley and the more important emission points are located in Campeche. Since  $\text{SO}_2$  is a regional pollutant, its deposits do not affect the surroundings of its emission point. As a result of its spatial and temporal variability—as well as its residence time in the atmosphere—it becomes a sulfate deposit in downwind sites which are relatively distant from its source.

Levels of S tend to increase in areas located west of the Sonda de Campeche (Figure 7).  $\text{SO}_2$  stays in the atmosphere approximately 2-5 d; this is enough time for the air masses to cross southeastern and northern Mexico, with a West-Southwest component (during rainy and cold front seasons). Along this trajectory,  $\text{SO}_2$  is transformed and deposited as  $\text{SO}_4^{2-}$ . Its values are higher in the western-southwestern direction.

The studies about the flows of S deposits are scarce in Mexico and there are not enough data to evaluate this variation. Additionally, there are not environmental monitoring networks in southern Mexico that measure meteorological variables—such as speed and direction of the wind, and relative humidity. Therefore, the  $\text{SO}_2$  levels in this region remain unknown and they cannot be correlated with the flows of S deposits.

## CONCLUSIONS

The atmospheric deposits of  $\text{NO}_3^-$  had a local origin; they were mainly distributed along the urban area and were higher during the dry season. The main local sources of  $\text{NH}_4^+$  were cars, along with the industrial and agricultural activities carried out in nearby rural areas.  $\text{SO}_4^{2-}$  had its origin in regional sources, and their contribution was higher when the Orizaba Valley was under the influence of trade winds during rainy season and to the North wind during the cold fronts season. An increase of the background levels of  $\text{SO}_4^{2-}$  was evident, as a result of large-scale transport of  $\text{SO}_2$  regional emissions released from sources located upwind of Orizaba Valley (even very distant sources).  $\text{SO}_2$  emissions released in offshore platforms of the Sonda de Campeche and industrial sources in

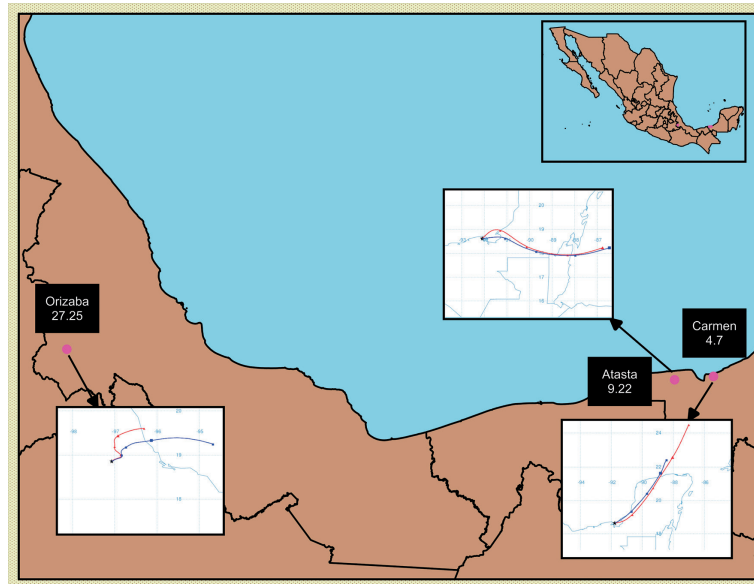


Figura 7. Tendencia en el depósito de S en  $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$  para Ciudad del Carmen, Campeche; Atasta, Campeche; y Valle de Orizaba conforme las masas de aire viajan de dirección Este-Noreste a dirección Oeste-Suroeste.

Figure 7. Trend of the S deposit in  $\text{kg ha}^{-1} \text{year}^{-1}$  for Ciudad del Carmen (Campeche), Atasta (Campeche), and the Orizaba Valley, as the air masses that travel from the East-Northeast direction to the West-Southwest direction.

## CONCLUSIONES

El depósito atmosférico de  $\text{NO}_3^-$  tuvo origen local, estuvo distribuido principalmente a lo largo de la zona urbana y fue mayor durante la estación seca. Las fuentes locales para  $\text{NH}_4^+$  fueron principalmente vehículos automotores, industrias y actividades agrícolas desarrolladas en las áreas rurales cercanas. El  $\text{SO}_4^{2-}$  se originó en fuentes regionales, cuya contribución fue más alta, cuando el Valle de Orizaba estuvo bajo la influencia de vientos alisios durante la época de lluvias y a vientos del Norte durante la temporada de frentes fríos. Hubo un evidente incremento en los niveles de fondo de  $\text{SO}_4^{2-}$  debido al transporte a gran escala de emisiones regionales de  $\text{SO}_2$  liberadas en fuentes ubicadas viento arriba del Valle de Orizaba, aún inclusive desde fuentes muy distantes. Las emisiones de  $\text{SO}_2$  liberadas en plataformas costa afuera de la Sonda de Campeche y en fuentes industriales en el norte de México influyen de modo significativo sobre el proceso de depósito de S en esta región de Veracruz. Las excedencias en las cargas críticas son indicador del riesgo potencial de acidificación y vulnerabilidad de los ecosistemas.

northern Mexico significantly affected the S deposit process in this region of Veracruz. The excess of critical loads are an indicator of the potential acidification and vulnerability risk faced by the ecosystems. Specific critical loads for this region of the country have not yet been established. Two meteorological regimes control the transport towards the Orizaba Valley. The first one takes place during rainy season, when air masses travel from the East, transporting emissions from the Caribbean Sea, the Yucatan Peninsula, and the South of the Gulf of Mexico; the second one occurs during cold fronts season, when air masses come from the North, transporting emissions generated in southern USA, northern Mexico, and the North of the Gulf of Mexico. The effect of regional transport—as a result of large-scale meteorological phenomena—on the  $\text{SO}_4^{2-}$  levels was evident; however, local and regional meteorological data is lacking and it was impossible to characterize the meteorological patterns that dominate the Orizaba Valley region.

—End of the English version—





Falta establecer las cargas críticas específicas para esta región del país. Los regímenes meteorológicos que controlan el transporte hacia el Valle de Orizaba son dos. El primero, durante la época de lluvias, cuando las masas de aire viajan desde el este, transporta emisiones desde el Mar Caribe, Península de Yucatán y sur del Golfo de México y el segundo, durante la temporada de frentes fríos, cuando las masas de aire provienen del Norte, transportan emisiones generadas en el sur de EUA, el norte de México y el norte del Golfo de México. El efecto del transporte regional como resultado de fenómenos meteorológicos a gran escala sobre los niveles de  $\text{SO}_4^{2-}$  fue evidente, pero falta información meteorología local y regional para caracterizar los patrones meteorológicos dominantes en la región del Valle de Orizaba.

### LITERATURA CITADA

- Baron, J. S., H. M. Rueth, A. M. Wolfe, K. R. Nydick, E. J. Allstott, J. T. Minear, and B. Moraska. 2000. Ecosystem responses to nitrogen deposition in the Colorado Front Range. *Ecosystems* 3: 352-368.
- Benedict, K. B., D. Day, F. M. Schwandner, S. M. Kreidenweis, B. Schichtel, W. C. Malm, and J. L. Collett Jr. 2013. Observations of atmospheric reactive nitrogen species in Rocky Mountain National Park and across northern Colorado. *Atmos. Environ.* 64: 66-76.
- Butler, T. J., and G. E. Likens. 1995. A direct comparison of throughfall plus stemflow to estimates of dry and total deposition for sulfur and nitrogen. *Atmos. Environ.* 29: 1253-1265.
- Cerón B., R. M., J. G. Cerón B., M. Muriel, F. Anguebes, M. Ramírez, J. Zavala, C. Carballo, and R. C. Escoffie. 2015. Spatial and temporal distribution of throughfall deposition of nitrogen and sulfur in the mangrove forests associated to Terminos Lagoon. *In: Nejadkoorki, F (ed). Current Air Quality Issues. INTECH Open Access Publisher. Rijeka, Croatia. pp: 147-164.*
- Cerón J., R. Cerón, C. Aguilar, C. Montalvo, A. García, M. Muriel, E. Ramírez, A. Córdova, and C. Carballo. 2016. Mapping temporal and spatial variation of sulphur and nitrogen deposition to a complex ecosystem in Campeche, Mexico. *Trans. Ecol. Environ.* 203: 113-123.
- Escoffie, R. C., R. M. Cerón, J. G. Cerón, E. C. Guevara, C. G. Carballo, J. A. Benítez, J. C. Zavala, F. Anguebes, and M. Ramírez. 2014. Throughfall deposition of N and S to mangrove ecosystems in the Southeast of Mexico. *In: Cerón Bretón, J. G., Quartieri, J., Guida, M., Guida, D., Guarnaccia, C. (eds). Latest Trends in Energy, Environment and Development. Salerno, Italy. June 3-5 WSEAS. pp: 59-65.*
- 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 level in drainage water. *In: Fenn, M.E., L.I. de Bauer., and T. Hernández-Tejeda (eds). Urban Air Pollution and Forest Resources at risk in the Mexico City Air Basin. Springer-Verlag, New York. pp: 298-319.*
- Fenn, M. E. and L.H. Geiser. 2011. Temperate Sierra. *In: Pardo, L.H., M.J. Robin-Abbot, and C.T. Driscoll (eds). Assessment of nitrogen deposition effects and empirical critical loads of nitrogen for ecoregions of the United States. United States Department of Agriculture. General Technical Report NRS-80. Delaware, OH. pp: 175-180.*
- Fenn, M. E., and M. A. Poth. 2004. Monitoring nitrogen deposition in throughfall using ion exchange resin columns. *J. Environ. Qual.* 33: 2007-2014.
- Finlayson-Pitts, B. J., and J. N. Pitts. 1986. Atmospheric Chemistry. Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons. New York, N. Y. 1098 p.
- Fresenius, W., K. E. Quentin, and W. Schneider (eds). 1988. Water Analysis: A Practical Guide to Physico-Chemical, Chemical and Microbiological Water Examination and Quality Assurance. Springer-Verlag. New York, N.Y. pp: 420-421.
- Grennfelt, P., and J. Nilsson. 1988. Critical loads for sulphur and nitrogen. *In: Report from a Workshop of Nordic Council Ministers. 19-24 March. Skokloster, Sweden. 418 p.*
- Kahl, J. D. W., H. Bravo-Álvarez, R. Sosa-Echeverría, P. Sánchez Álvarez, A. L. Alarcón-Jiménez, and R. Soto-Ayala. 2007. Characterization of atmospheric transport to the El Tajín archaeological zone in Veracruz, México. *Atmósfera* 20: 359-371.
- 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.
- Noone, K. 2012. Human impacts on the atmosphere. *In: Matthews, J.A. (ed). The SAGE Handbook of Environmental Change. Volume II. SAGE Publications Ltd. Thousand Oaks, CA., USA. pp: 95-110.*
- Parungo, F., C. Nagamoto, S. Hoyt, and H. Bravo A. 1990. The Investigation of air quality and acid rain over the Gulf of Mexico. *Atmos. Environ. A-Gen.* 24: 109-123.
- Pérez-Suárez, M., M. E. Fenn, V. M. Cetina-Alcalá, and A. Alderete. 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.
- Pierson, W. R., and W. W. Brachaczek. 1983. Emissions of ammonia and amines from vehicles on the road. *Environ. Sci. Technol.* 17: 757-760.
- Ponette-González, A. G., K. C. Weathers, and L. M. Curran. 2010. Tropical land-cover change alters biogeochemical inputs to ecosystems in a Mexican montane landscape. *Ecol. Appl.* 20: 1820-1837.
- Root, H. T., L. H. Geiser, M. E. Fenn, S. Jovan, M. A. Hutten, S. Ahuja, K. Dillman, D. Schirokauer, S. Berryman, and J. A. McMurray. 2013. A simple tool for estimating throughfall nitrogen deposition in forests of western North America using lichens. *Forest Ecol. Manag.* 306: 1-8.
- Secretaría de Economía. 2015. Norma Mexicana NMX-AA-074-SCFI-2014. Medición del ión sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-Método de prueba, Dirección General de Normas.
- Secretaría de Economía. 2000. Norma Mexicana NMX-AA-079-SCFI-2001. Análisis de Aguas - Determinación de Nitratos en Aguas Naturales, Potables, Residuales y

- Residuales Tratadas - Método de Prueba, Dirección General de Normas.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis. 1998. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons. New York, N. Y. 1326 p.
- Weathers, K. C., G. M. Lovett, G. E. Likens, and R. Lathrop. 2000. The effect of landscape features on deposition to hunter mountain, Catskill Mountains, New York. *Ecol. Appl.* 10:528-540.
- Weathers, K. C., S. M. Simkin, G. M. Lovett, and S. E. Lindberg. 2006. Empirical modeling of atmospheric deposition in mountainous landscapes. *Ecol. Appl.* 16: 1590-1607.