

Variabilidad espacio-temporal de aniones (SO_4^{-2} y Cl^-) en el agua lluvia de Popayán, Colombia

Martha Lucía Burbano Garcés*
Apolinar Figueroa Casas**

Recibido: 13/09/2013 • Aceptado: 12/12/2014

Resumen

Se discuten los resultados de una investigación relacionada con las variables físicas y químicas: SO_4^{-2} , Cl^- , pH y conductividad del agua lluvia en diez sitios de la ciudad de Popayán, Colombia. Los resultados se determinaron a través de la técnica de depósito total, desde septiembre de 2011 hasta febrero de 2012. El objetivo fue evaluar la sensibilidad a la formación de lluvia ácida considerando las posibles fuentes de los iones determinados. Los resultados se analizaron conforme a la variabilidad espacial y temporal, y se atribuyeron sus valores a fuentes naturales, como la influencia volcánica, los aerosoles emitidos desde el suelo y al arrastre de sales marinas provenientes del océano Pacífico, como las posibles fuentes de los iones SO_4^{-2} y Cl^- . También se explican los resultados por los aportes antropogénicos.

Palabras claves: lluvia ácida, sulfatos, cloruros, pH, conductividad.

* Bióloga, magíster en Recursos Hidrobiológicos Continentales, estudiante del Programa de Doctorado Interinstitucional en Ciencias Ambientales (Universidad del Cauca). Investigadora adscrita al Grupo de Estudios Ambientales. Carrera 2 N.º 1A-25. Teléfono 8209800-Ext. 2645 / Fax. 8209860. Popayán (Cauca), Colombia. Correo electrónico: mlburbano@unicauca.edu.co.

** Biólogo, magíster en Ecología (Universidad de Barcelona), doctor en Ciencias Biológicas (Universidad de Valencia). Director del Grupo de Estudios Ambientales (Universidad del Cauca). Carrera 2 N.º 1A-25. Teléfono 8209800-Ext. 2645 / Fax. 8209860. Popayán (Cauca), Colombia. Correo electrónico: apolinarfigueroa@gmail.com.

Spatio-temporal variability of anions (SO_4^{-2} y Cl^-) in water rain of Popayán, Colombia

Abstract

This research are discussed the results of the physical and chemical variables, SO_4^{-2} , Cl^- , pH and conductivity of rainwater in ten sites in the city of Popayan, Colombia. The results were determined by the technique of total deposit from September 2011 to February 2012. The objective was: to evaluate the sensitivity to acid rain formation considering possible sources of certain ions. The results were analyzed according to the spatial and temporal variability and its values were attributed to natural sources such as volcanic influence aerosols emitted from the ground and drag sea salt from the Pacific Ocean as possible sources of ions SO_4^{-1} y Cl^- . Results are also explained by anthropogenic inputs.

Keywords: acid rain, sulphate, chloride, pH, conductivity.

INTRODUCCIÓN

Lluvia ácida hace referencia a todo tipo de precipitación atmosférica (seca y húmeda), que es más ácida que el pH normal de 5,6. A este pH, el equilibrio entre el agua de lluvia y el CO_2 del aire permite la formación de una solución diluida de ácido carbónico [1], que se acidifica debido a la presencia de ácidos más fuertes que el CO_2 , generando la formación de lluvia ácida [2]. Por ejemplo, cuando en la atmósfera hay exceso de acidez de algunos minerales (principalmente, H_2SO_4 y HNO_3 , y ocasionalmente (HCl) con relación a las bases reactivas de las partículas de carbonato de calcio (CaCO_3) y carbonato de magnesio (MgCO_3), y algunas bases menos reactivas como silicatos y otros iones amortiguadores, el resultado es agua lluvia que contiene un exceso de ácidos fuertes [3]. Las sustancias emitidas a la atmósfera pueden retornar a la superficie químicamente transformadas, por medio de procesos de *deposición húmeda* (partículas y gases lavados del aire por las gotas de lluvia) o *deposición seca* (partículas, gases y aerosoles) [4].

En Centro y Sudamérica, la precipitación, tanto en el ámbito urbano como en el rural, está determinada por contaminación proveniente de fuentes antropogénicas y naturales, dado el marcado crecimiento de fuentes contaminantes de origen industrial, vehicular y doméstico, y el número considerable de volcanes activos a lo largo de su geografía como es reportado en la literatura [5, 6, 7, 8].

Debido a que la acidificación de la lluvia es uno de los problemas ambientales que afecta no solamente a las zonas emisoras de contaminantes sino a áreas remotas, el estudio de parámetros físicos y químicos del agua lluvia contribuye a la comprensión del proceso de acidificación en un área determinada, y a la identificación de posibles fuentes de contaminación, agentes contaminantes y factores ambientales, antropogénicos, climatológicos y topográficos, que participan en el proceso. Con este interés y con el de contribuir al conocimiento de la situación ambiental actual de la ciudad de Popayán y a futuras investigaciones de mayor profundización en los procesos implicados en la formación de lluvia ácida, se realizó una evaluación preliminar acerca de la sensibilidad a la acidificación por lluvia ácida en la ciudad, mediante la determinación de los parámetros físicos y químicos: pH, conductividad, volumen de captación, SO_4^{-2} y Cl^- en el agua lluvia. Los datos obtenidos se relacionaron con posibles fuentes de emisión tanto natural como antropogénica.

Los resultados contribuyen a robustecer las bases de información local ambiental, mediante la generación de mapas de distribución espacial y valores promedio, máximos y mínimos de las variables físicas y químicas: pH, conductividad, volumen de captación, SO_4^{-2} y Cl^- del agua lluvia de Popayán. Con el análisis de esta información se

obtuvieron evidencias de problemas ambientales presentes y potenciales relacionados con el flujo de nutrientes en un entorno urbano para la generación de propuestas de corrección y control de la calidad ambiental urbana.

1. MATERIALES Y MÉTODOS

1.1. Área de estudio

El trabajo de investigación se realizó en la ciudad de Popayán, al sur-occidente de Colombia, entre los 2° 27' de latitud Norte y 76° 37' de longitud; y a una altitud promedio de 1780 m. s. n. m. El patrón de distribución de las lluvias en Popayán presenta una variación trimestral. El período de mayor pluviosidad se inicia en octubre y concluye en diciembre, y el segundo período más lluvioso va de marzo a mayo. Los meses de menor pluviosidad son junio, julio y agosto. El promedio anual histórico de precipitación es de 379.8 mm. La temperatura histórica oscila entre los 18.2 °C y los 19.3 °C. Los vientos predominantes provienen de valle del Patía y la costa pacífica, siendo más intensos en el mes de agosto.

Se ubicaron 10 sitios de muestreo de la precipitación total en la ciudad de Popayán (tabla 1). Su ubicación se realizó teniendo en cuenta la densidad poblacional, las actividades industriales, el tránsito vehicular, las zonas de sensibilidad poblacional, actividad comercial y de servicios, patrimonio histórico-cultural, la seguridad de los implementos y la accesibilidad a los mismos. Se escogió determinar el ion SO_4^{-2} en el agua de lluvia, con el fin de establecer el nivel de incidencia de las emisiones de azufre provenientes de la cadena volcánica de los Coconucos, de gran proximidad a la ciudad de Popayán, y la incidencia de las emisiones debidas al gran parque automotor de esta ciudad. El ion Cl^- fue escogido al considerar la posible incidencia de la cercanía del océano Pacífico a la ciudad de Popayán.

Tabla 1. Sitios de Muestreo de precipitación total en la ciudad de Popayán.

<i>Estación</i>	<i>Sigla</i>	<i>Altitud (msnm)</i>	<i>Geoposición</i>	<i>Fuentes de contaminación</i>
SENA	SN	1889	02° 29.06 N y 76° 33.52 W	Actividades metalúrgicas y procesos de galvanizado en talleres del SENA. Elevada afluencia vehicular por cercanía a Avenida Panamericana Norte.
Villa del Viento	VV	1850	02° 28.58 N y 76° 35.01 W	Proyectos urbanísticos en proceso de adecuación de terrenos y construcción de viviendas.

<i>Estación</i>	<i>Sigla</i>	<i>Altitud (msnm)</i>	<i>Geoposición</i>	<i>Fuentes de contaminación</i>
Hermanas Bethlemitas	HB	1810	02° 28.19 N y 76° 34.52 W	Elevada afluencia vehicular por cercanía a la Carrera Sexta.
Ciudad Jardín	CJ	1790	02° 27.454 N y 76° 35.817 W	Elevada afluencia vehicular por cercanía a la Carrera Sexta y la Avenida Panamericana Norte.
Niño Jesús de Praga	NJP	1780	02° 27.305 N y 76° 36.246 W	Elevada afluencia vehicular por cercanía a la Carrera Sexta y la Avenida Panamericana Norte.
Barrio el Liceo	BL	1780	02° 26.876 N y 76° 36.253 W	Elevada afluencia vehicular por cercanía a la Plaza de mercado del Barrio Bolívar.
Barrio Modelo	BM	1765	02° 53.971 N y 76° 36.695 W	Elevada afluencia vehicular por cercanía a la Terminal de Transporte sobre la Vía Panamericana Sur.
Las Américas	LA	1760	02° 26.26 N y 76° 36.58 W	Elevada afluencia vehicular. Cercanía a la Plaza de mercado La Trece.
La Esmeralda	LE	1760	02° 26.38 N y 76° 37.11 W	Elevada afluencia vehicular por cercanía a la Avenida Panamericana Sur y a la Plaza de mercado La Esmeralda.
La María	LM	1749	02° 27.18 N y 76° 37.58 W	Elevada afluencia vehicular por cercanía a la calle 5, ruta de buses urbanos y e intermunicipales.

Fuente: elaboración propia

1.1. Métodos de muestreo

Se aplicó la técnica de muestreo de precipitación total (deposición húmeda+ deposición seca) [6, 9-11]. En cada sitio de muestreo se ubicó un soporte de madera sosteniendo dos colectores de precipitación abiertos permanentemente a la atmósfera. Cada colector con un embudo de polietileno (18.5 cm de diámetro), conectado a un reservorio de plástico de baja densidad (capacidad de 2 litros) por medio de una manguera transparente instalada a manera de trampa de vapor, para prevenir la evaporación del reservorio y el intercambio de gases entre la atmósfera y la muestra.

Las muestras de agua lluvia se colectaron entre 20 a 25 días desde septiembre de 2011 a febrero de 2012. Las muestras de lluvia no fueron preservadas *in situ*. Durante la recolección de las muestras, los recipientes de muestreo fueron rotulados con código, fecha y hora de recolección, y se transportaron congeladas en una nevera de icopor hasta el Laboratorio del Grupo de Estudios Ambientales donde se almacenaron en la nevera a una temperatura de 4 °C para los respectivos análisis. La determinación de pH se realizó empleando un pH Meter, marca Metrom, modelo 744; la conductividad

se determinó mediante un conductímetro marca METROM, modelo 660; la concentración de SO_4^{-2} se determinó mediante la técnica de fosfato monocálcico, empleando un espectrómetro marca Spectronic, modelo Génesis 20, y la determinación de Cl^- se efectuó por el método argentométrico, de acuerdo con protocolos reportados en la literatura [12] en los laboratorios de Agroquímica y del Grupo de Estudios Ambientales de la Universidad del Cauca.

1.2. Análisis de la información

El comportamiento espacial y temporal de la conductividad, el pH, el SO_4^{-2} y el Cl^- , presentes en el agua lluvia se procesó mediante el programa estadístico SPSS 10.0 para Windows. Se calcularon los estadísticos descriptivos, análisis de varianza multifactorial (ANOVA) de una vía y correlaciones paramétricas.

Mediante el software ArcView, se generaron: i) mapas de distribución espacial de las variables por interpolación con los valores de los puntos mediante el método de vecindad o vecino más cercano; ii) áreas de influencia directa e indirecta de cada sitio de muestreo, empleando las funciones de distancia y vecindad, por interpolación de los diferentes puntos de muestreo. El procesamiento cartográfico y con sistemas de información geográfica (SIG) se efectuó en el Grupo de Estudios Ambientales de la Universidad del Cauca.

Los flujos de SO_4^{-2} y Cl^- se calcularon multiplicando la concentración de estos compuestos por los respectivos volúmenes encontrados en los colectores [13]. Para precipitación total se consideró al área del embudo como el área de captación para la conversión de litros a mm.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Áreas de influencia

El área de influencia directa corresponde al diámetro para el cual los valores de los parámetros obtenidos en cada estación de muestreo fueron representativos. Esta área fue calculada automáticamente con el software Arcview, calculando la distancia promedio entre cada uno de los diez sitios de muestreo. Para este estudio, el área de influencia directa fue de 570.07 metros a la redonda. Las áreas de influencia indirecta para cada estación estuvieron por encima de este valor. Se asumió el alejamiento de cada área de influencia directa como la disminución de la incidencia de cada parámetro (figura 1). Estas áreas permitieron establecer deducciones acerca del comportamiento espacial de los parámetros dentro del perímetro urbano de Popayán.

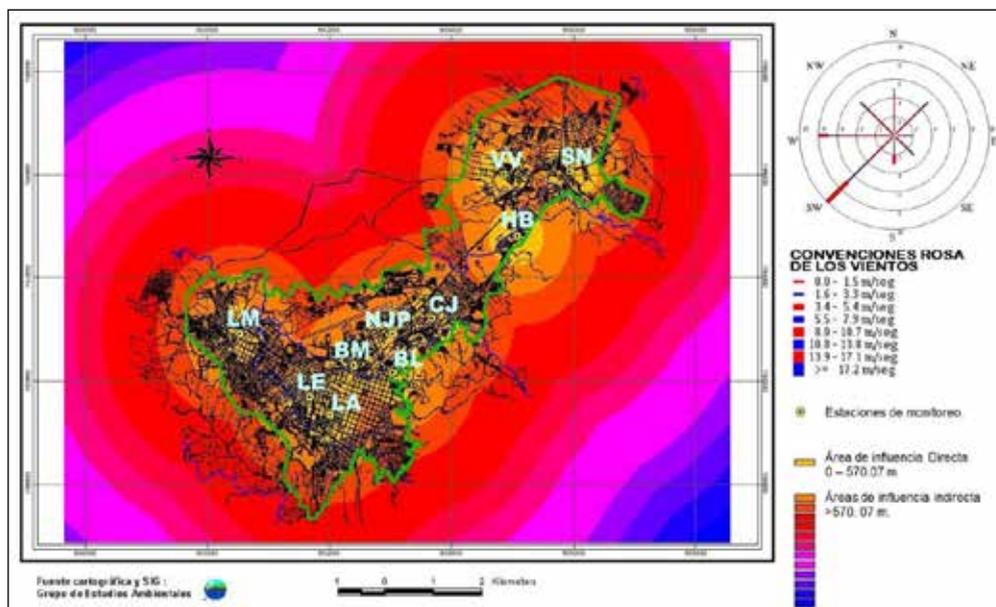


Figura 1. Áreas de influencia directa e indirecta de los sitios de muestreo de agua lluvia con Rosa de los Vientos de la ciudad de Popayán.

Fuente: elaboración propia

2.2. DISTRIBUCIÓN ESPACIAL DE LOS PARÁMETROS

La máxima de pH detectado fue 6.61 (estación VV) y la mínima de 3.68 (estación NNP). El promedio total de pH fue 5.44, por lo que se la puede considerar como ligeramente ácida [14] (figura 2). En la distribución espacial y las áreas de influencia directa e indirecta del pH en el agua lluvia de la ciudad de Popayán se registraron valores de pH por debajo del valor natural del agua lluvia (<5, 6) (figura 3), lo que hace suponer que en algún momento del muestreo ocurrieron episodios de lluvia ácida.

Para la conductividad, los valores máximos y mínimos durante el período de muestreo fueron $75.10 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y $2.80 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, correspondiente a los sitios NNP y BL, respectivamente. La media total fue $14.45 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y se ubicó entre los promedios de los sitios BL ($12.98 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y CJ ($14.85 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). En la figura 4 se observa la distribución espacial de la conductividad en el agua lluvia en la ciudad de Popayán.

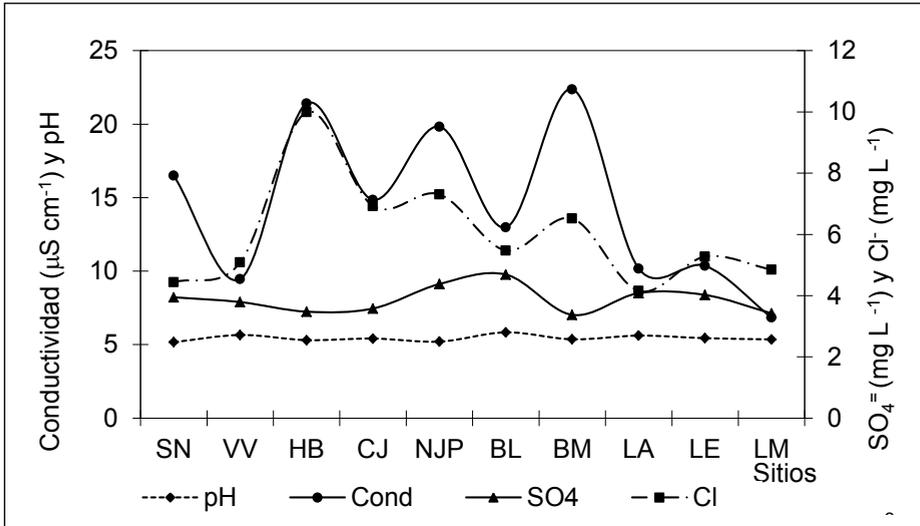


Figura 2. Comportamiento espacial de los parámetros pH, conductividad SO_4^{2-} y Cl^- en el agua lluvia en la ciudad de Popayán.

Fuente: elaboración propia

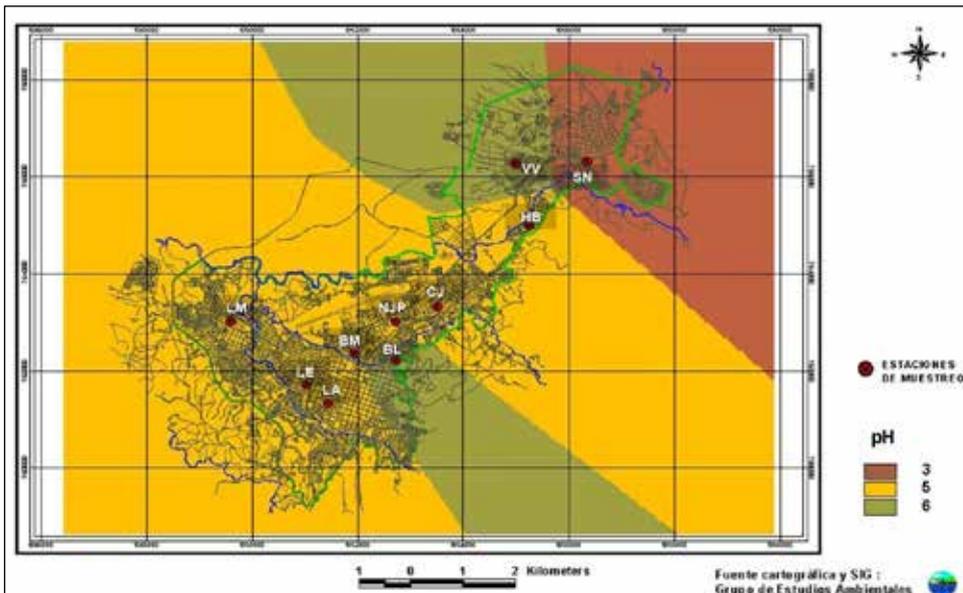


Figura 3. Distribución espacial y áreas de influencia directa e indirecta del pH en el agua lluvia en la ciudad de Popayán.

Fuente: elaboración propia

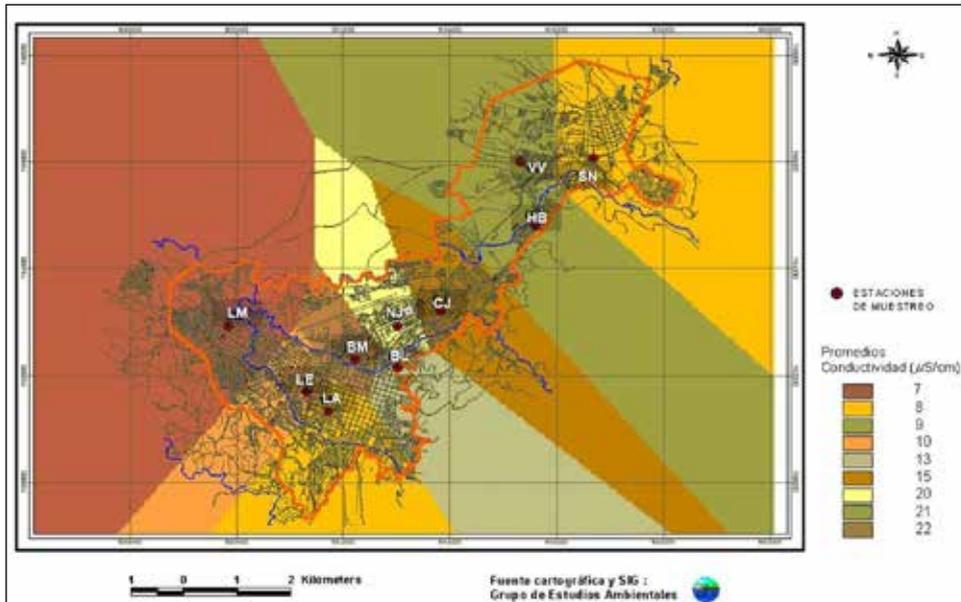


Figura 4. Distribución espacial y áreas de influencia directa e indirecta de la conductividad en el agua lluvia en la ciudad de Popayán.

Fuente: elaboración propia

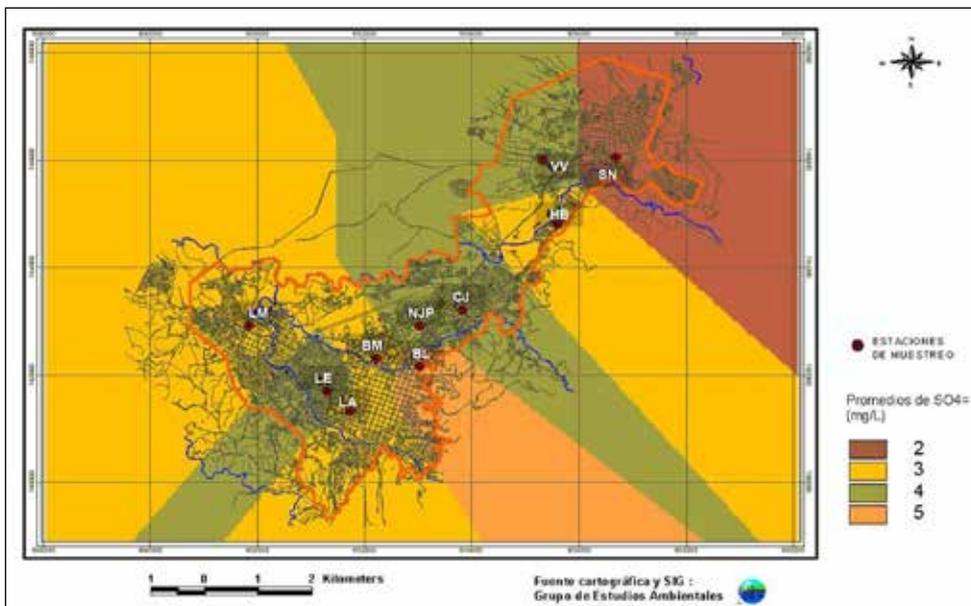


Figura 5. Distribución espacial y áreas de influencia directa e indirecta de SO_4^{2-} en el agua lluvia en la ciudad de Popayán.

Fuente: elaboración propia

El valor máximo de SO_4^{-2} fue de 7.32 mg L^{-1} , reportado en la estación BL, el mínimo de 1.07 mg L^{-1} , en la estación LM (tabla 3). La media total de SO_4^{-2} en la ciudad fue de $3,87 \text{ mgL}^{-1}$, cuyo valor se ubicó entre la media de los sitios VV ($3,79 \text{ mg L}^{-1}$) y SN ($3,95 \text{ mgL}^{-1}$). En la figura 5 se presenta el comportamiento espacial de SO_4^{-2} en el agua lluvia en la ciudad de Popayán.

Hay que considerar algunos factores que pueden contribuir a la acidificación de la lluvia en la ciudad de Popayán. El primero de ellos es la ubicación del océano Pacífico y de los volcanes activos, Puracé y Sotará, integrantes de la cadena volcánica de los Coconucos (localizada al SE de Popayán). El océano Pacífico se encuentra ubicado aproximadamente a 80 km de Popayán, el volcán Puracé a 30 km en dirección SE y el volcán Sotará a 35 km en dirección SE. El segundo factor de importancia es el comportamiento de los vientos predominantes. La rosa de los vientos para Popayán (figura 1) señala que los vientos predominantes llevan una dirección SW y W, advirtiendo que los precursores de los compuestos ácidos contenidos en el agua lluvia de la ciudad de Popayán proceden principalmente del océano Pacífico donde se generan iones SO_4^{-2} , Cl^- , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , NH_4^+ y Ca^{+2} , entre otros, los exudados producidos por la selva del Pacífico [15] y los compuestos azufrados y clorados que emanan de la cadena volcánica de los Coconucos.

Entre las fuentes de origen antropogénico en Popayán, se considera que incidió el numeroso parque automotor de la ciudad de Popayán, que entre los años 2011 y 2012, constó de 18 766 y 19 689 vehículos matriculados, respectivamente [16]. Los sitios más influenciados por este factor fueron: SN, VV, HB, CJ, NJP, ubicados en la zona nor-oriental y central de Popayán, cerca o sobre las vías más congestionadas de la ciudad. Igualmente, algunas fuentes puntuales de emisión se consideran las laderas desprotegidas y erosionadas, las obras de construcción, y la presencia de algunas fábricas de productos alimenticios que emiten contaminantes a la atmósfera, producto de la combustión de sus máquinas.

La posible influencia volcánica puede ser debida especialmente a la dispersión de compuestos azufrados y clorados emanados desde las fumarolas de los volcanes Puracé y Sotará por acción de los vientos del SE y también por el arrastre de sales marinas sulfatadas procedentes del océano Pacífico. Los aportes de sales marinas sulfatadas hacia el interior de los continentes podría ser muy importante si se tienen en cuenta los datos reportados por Möller[17], que evidencian que el porcentaje de estas sales en relación con el total de sulfatos de las áreas remotas continentales varía entre el 1 % y el 30 %, dependiendo de la proximidad a la costa. Aunque se tiene el accidente orográfico de la Cordillera Occidental, la distancia de la ciudad de Popayán al océano Pacífico es de aproximadamente 80 km en línea recta, y dado que los vientos predominantes

son SW y W, se podría pensar que el análisis de Möller tiene sentido, en cuanto a la influencia del océano en el aporte total de sulfatos a la ciudad.

El máximo valor de Cl^- durante todo el período de muestreo fue de 24.16 mgL^{-1} , reportado en el sitio BM y el mínimo de 1.15 mg mgL^{-1} , en NJP. La media total fue $6,12 \text{ mg mgL}^{-1}$, cuyo valor estuvo entre los sitios BL (5.48 mgL^{-1}) y BM (6.52 mgL^{-1}) (tabla 3). La distribución espacial de Cl^- en el agua lluvia en la ciudad de Popayán se indica en la figura 6.

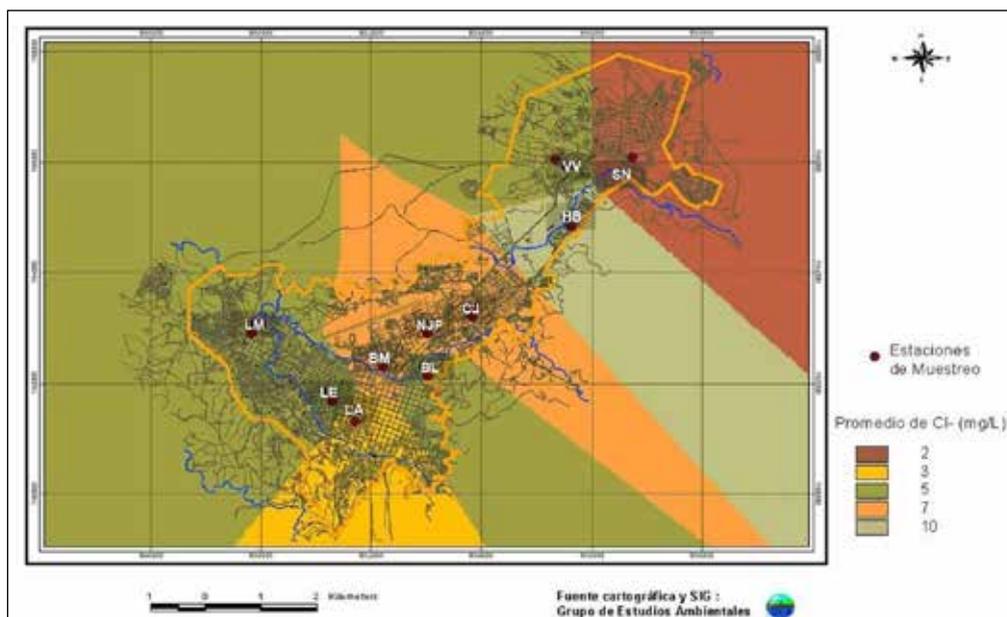


Figura 6. Distribución espacial y áreas de influencia directa e indirecta de Cl^- en el agua lluvia en la ciudad de Popayán.

Fuente: elaboración propia

Se esperaba que durante el mes de octubre al iniciar el período de lluvias, se incrementara el valor de SO_4^{2-} por el lavado atmosférico; sin embargo, este caso se dio en el mes de noviembre, cuando las lluvias se acentuaron. Esta situación pudo deberse a que la precipitación no sólo se compone de iones como SO_4^{2-} , que generan acidificación de la lluvia, sino de compuestos alcalinos que actúan como factores de neutralización. De hecho, la acidez fue menor en meses de época seca que en meses de lluvia. Esto lleva a pensar que la atmósfera de Popayán cuenta con un complejo y eficiente sistema de neutralización, ajustado a las condiciones de acidificación atmosférica constante, que se genera por el arrastre de precursores de origen oceánico y volcánico, que merece ser estudiado en profundidad. La distribución de Cl^- casi constante en toda la ciudad

hace suponer que la entrada permanente de Cl^- , ocurre en primer lugar, desde fuentes naturales.

2.3. COMPORTAMIENTO TEMPORAL DE LOS PARÁMETROS

Todos los valores promedio de pH se ubicaron en el rango correspondiente a lluvias ligeramente ácidas o no ácidas [14] (figura 7a).

La conductividad registró su máximo valor en el mes de octubre ($75.10 \mu\text{Scm}^{-1}$) y el menor valor en el mes de enero ($2.80 \mu\text{S cm}^{-1}$). El valor promedio fue $14.45 \mu\text{S cm}^{-1}$ y se ubicó entre el valor de la media de los meses diciembre ($9.55 \mu\text{S cm}^{-1}$) y febrero ($14.80 \mu\text{S cm}^{-1}$) (figura 7b). En octubre se presentó la máxima conductividad, posiblemente a consecuencia del lavado de iones atmosféricos al inicio de la temporada de lluvias abundantes. Durante este mes se registraron los valores más bajos de pH. Es probable que la conductividad se deba a una mayor acumulación de aquellos aniones que le confirieron el carácter ácido al agua lluvia en octubre. En los siguientes meses, la conductividad promedio disminuyó por el lavado iónico en la atmósfera debido al aumento de la precipitación, favoreciendo la dilución de iones.

La mínima concentración de SO_4^{-2} se ubicó en los meses de septiembre y octubre ($1,07 \text{ mgL}^{-1}$). El valor medio mensual de SO_4^{-2} fue 3.87 mgL^{-1} (figura 7c). Para los cloruros el promedio de los valores de Cl^- fue 6.12 mg L^{-1} . La deposición total calculada para iones SO_4^{-2} y Cl^- en la ciudad de Popayán fue de $4,75 \text{ kg ha}^{-1} \text{ mes}^{-1}$ y $4,67 \text{ kg ha}^{-1} \text{ mes}^{-1}$, respectivamente. La concentración de Cl^- en octubre evidenció el lavado de partículas atmosféricas, al reportar el valor promedio más elevado de todo el período de muestreo. A medida que las lluvias se intensificaron, el promedio de Cl^- fue disminuyendo y, por lo tanto, pudo presentarse una mayor dilución de este ion en el agua lluvia, manteniendo esta tendencia hasta el mes de enero, cuando se presentaron fuertes eventos de lluvia. Aunque no se pueden excluir los aportes domésticos y partículas de polvo, la ausencia en Popayán de industrias a gran escala en las cuales se quemen los plásticos fabricados con cloro lleva a descartar que los valores registrados en el presente estudio tengan un origen principalmente antropogénico de tipo industrial.

2.5. COMPARACIÓN CON OTRAS CIUDADES Y REGIONES DE COLOMBIA Y EL MUNDO

El valor promedio de conductividad en Popayán está por encima de ciudades con características similares de urbanización e industrialización de Colombia y el mundo, como Kalyan, Korba, Chembur y Delhi (India), Patros (Grecia), Turrialba (Costa Rica), Ciudad de México, entre otras [18-25]. Esto se puede deber a que, a diferencia de estas ciudades, Popayán se ubica cerca al océano Pacífico, de donde llegan aerosoles marinos que aportan al agua lluvia gran cantidad de iones que generan una conductividad más

alta. Aunque algunas ciudades presentan los valores promedio de SO_4^{-2} muy aproximados a los encontrados en Popayán, existen diferencias de ubicación latitudinal y de otras características ambientales que las influyen (figura 8).

La ubicación geográfica de Popayán, cercana tanto al océano Pacífico como a una zona volcánica, probablemente ha permitido la activación de mecanismos de neutralización de SO_4^{-2} , debido a la presencia de cationes como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ y Ca^{2+} , procedentes principalmente del océano Pacífico por acción de los sistemas de circulación atmosférica.

Por debajo de la concentración media de Cl^- para Popayán, se ubica la ciudad costera de Chemur [25], la que, además de la influencia marina, se caracteriza por ser una ciudad altamente industrializada. Sin embargo, la diferencia radica en la procedencia de la carga iónica, que para Popayán, se considera es más de origen natural que antrópico.

3. CONCLUSIONES

Durante el período de muestreo se observó el fenómeno de lluvia ácida en la ciudad de Popayán, con un promedio de 5,44, correspondiente a ligeramente ácida.

La cantidad de SO_4^{-2} en la ciudad de Popayán está determinada por fuentes antropogénicas, pero especialmente por las naturales, debido a la cercanía a una zona volcánica y al océano. Sin embargo, durante los meses de lluvias escasas, la concentración de este ion fue menor que durante la época lluviosa, contrario a lo esperado, lo que se relaciona con compuestos alcalinos responsables de su neutralización.

Las principales fuentes responsables de los iones analizados en este estudio son las fuentes naturales, tanto marinas como volcánicas, sin descartar los aportes por combustión vehicular, emisiones domésticas, por quemas forestales en los alrededores, y en menor escala, los aportes por emisiones industriales.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos al Grupo de Estudios Ambientales, Grupo de Agroquímica y Grupo de Biología Celular y Molecular de la Universidad del Cauca, quienes colaboraron de una u otra manera con la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] A. Kumar, *A textbook of environmental science*. New Delhi: APH Pub. Corp., 2004.
- [2] J. G. H. Henry, G.W., *Ingeniería ambiental*: Prentice Hall, 1999.
- [3] S. Manahan and I. Leyva, *Introducción a la química ambiental*. España: Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.

- [4] J. Henry and G. Heinke, *Ingeniería ambiental*: Pearson Educación, 1999.
- [5] A. Gallardo and L. García, “Lluvia Ácida”, S. d. M. A. D. d. D. F. G. d. E. d. México, Ed., ed, 1994.
- [6] C. D. Hendry, C. W. Berish, and E. S. Edgerton, “Precipitation chemistry at Turrialba, Costa Rica”, *Water Resources Research*, vol. 20, pp. 1677-1684, 1984.
- [7] M. Kellman, J. Hudson & K. Sanmugadas, “Temporal Variability in Atmospheric Nutrient Influx to a Tropical Ecosystem”, *Biotropica*, vol. 14, pp. 1-9, 1982.
- [8] C. M. González and B. H. Aristizábal, “Acid rain and particulate matter dynamics in a mid-sized Andean city: The effect of rain intensity on ion scavenging”, *Atmospheric Environment*, vol. 60, pp. 164-171, 12// 2012.
- [9] C. Gutzler, S. Koehler, and G. Gerold, “A comparison of throughfall rate and nutrient fluxes in rainforest and cacao plantation in Central Sulawesi, Indonesia”, in *Tropical Rainforests and Agroforests under Global Change*, T. Tschardtke, C. Leuschner, E. Veldkamp, H. Faust, E. Guhardja, and A. Bidin, Eds., ed: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 309-326.
- [10] G. Likens, F. Borman, R. Pierce, S. Eaton, and N. Jhonson, *Biogeochemistry of a forested ecosystem*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1977.
- [11] C. W. Martin, G. Likens, and D. C. Buso, “Comparison of Long-Term Precipitation Chemistry Measurements at the Hubbard Brook Experimental Forest, New Hampshire”, *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 120, pp. 359-379, 2000/06/01 2000.
- [12] APHA-AWWA-WPCF, *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Madrid: Díaz de Santos, S. A., 1992.
- [13] E. J. Veneklaas, “Nutrient Fluxes in Bulk Precipitation and Throughfall in Two Montane Tropical Rain Forests, Colombia”, *Journal of Ecology*, vol. 78, pp. 974-992, 1990.
- [14] J. J. V. Velez, M. C.; Londoño, A; González, C. M.; Mariscal, J. P., *Contaminación del aire y lluvia ácida: Diagnóstico del fenómeno para la ciudad de Manizales*. Manizales: Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, 2010.
- [15] C. D. Hendry, C. W. Berish, and E. S. Edgerton, “Precipitation chemistry at Turrialba, Costa Rica”, *Water Resour. Res.*, vol. 20, pp. 1677-1684, 1984.
- [16] Contraloría-Municipal-Popayán, “Estado de los recursos naturales y del medio ambiente 2012”, vol. Informe, ed. Popayán, 2013, p. 68.
- [17] D. Möller, “Sulfate aerosols and their atmospheric precursors”, in *Aerosol Forcing of Climate: Report of the Dahlem Workshop on Aerosol Forcing of Climate.*, R. J. C. a. J. Heintzenberg, Ed., ed Nueva York, USA: John Wiley, 1995, pp. 73-90.
- [18] CEINA, “Depósito atmosférico y lluvia ácida en la ciudad de México”, vol. 2013, ed. México D. C.: Centro de información ambiental de la ciudad de México. Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal, 2008.

- [19] IDEAM, “Condiciones e indicadores ambientales en Colombia, informe no. 108. Proyecciones en el corto, mediano y largo plazo”, M. y. E. A. Instituto de Hidrología, Ed., Santafé de Bogotá, 2004.
- [20] U. C. Kulshrestha, L. Granat, M. Engardt, and H. Rodhe, “Review of precipitation monitoring studies in India—a search for regional patterns”, *Atmospheric Environment*, vol. 39, pp. 7403-7419, 12// 2005.
- [21] L. M. Moreira-Nordemann, P. Girard, and N. R. Poppi, “Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande - MS,” *Revista Brasileira de Geofísica*, vol. 15, pp. 35-44, 1997.
- [22] F. Parungo, C. Nagamoto, S. Hoyt, and H. Bravo, “The investigation of air quality and acid rain over the Gulf of Mexico”, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, pp. 109-123, 1990.
- [23] E. Sanhueza and M. Santana, “Atmospheric Wet Depositions in Tropical America”, *Israel Journal of Chemistry*, vol. 34, pp. 327-334, 1994.
- [24] C. Rocha and B. d. A. J., “Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental”, *Química Nova*, vol. 25, pp. 259-272, 2002.
- [25] R. Kumar, A. Rani, S. P. Singh, K. M. Kumari, and S. S. Srivastava, “A Long Term Study on Chemical Composition of Rainwater at Dayalbagh, a Suburban Site of Semiarid Region”, *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 41, pp. 265-279, 2002/03/01 2002.

