

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES



**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE AGUA DE LLUVIA EN UNA CUENCA
ATMOSFÉRICA URBANA Y UNA RURAL EN EL ESTADO DE NUEVO LEÓN**

Por

M.C. DARITSA LOYA GONZÁLEZ

Como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN CIENCIAS CON
ORIENTACIÓN EN MANEJO DE RECURSOS NATURALES**

JUNIO, 2021

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES



**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE AGUA DE LLUVIA EN UNA CUENCA
ATMOSFÉRICA URBANA Y UNA RURAL EN EL ESTADO DE NUEVO LEÓN**

Por

M.C. DARITSA LOYA GONZÁLEZ

Como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN CIENCIAS CON
ORIENTACIÓN EN MANEJO DE RECURSOS NATURALES**

JUNIO, 2021

**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE AGUA DE LLUVIA EN UNA CUENCA
ATMOSFÉRICA URBANA Y UNA RURAL EN EL ESTADO DE NUEVO LEÓN**

Aprobación de tesis



Dr. Israel Cantú Silva
Director



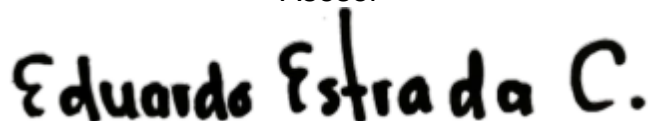
Dr. Humberto González Rodríguez
Codirector



Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa
Asesor Externo



Dr. José Guadalupe Marmolejo Monsiváis
Asesor



Dr. Andrés Eduardo Estrada Castellón
Asesor

JUNIO, 2021

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento a la Facultad de Ciencias Forestales, de la Universidad Autónoma de Nuevo León, que por medio de su personal académico y administrativo han contribuido con esta parte importante de mi desarrollo profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada (No. CVU: 660428), sin su apoyo esto no hubiera sido posible para mí.

A mi asesor, el Dr. Israel Cantú Silva, por el apoyo, consejos, amistad y experiencia compartidas a lo largo del proyecto de doctorado, nunca terminare de agradecer su paciencia, tiempo y compromiso para con mi persona y con el proyecto realizado.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Huberto González Rodríguez, Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa, Dr. José Guadalupe Marmolejo Monsiváis y Dr. Andrés Eduardo Estrada Castellón, por sus valiosas contribuciones y soporte para mejorar el proyecto.

Al Dr. Daniel, y a todo el equipo del laboratorio que estuvo detrás apoyando con la realización de este proyecto, mi más sincero aprecio. Al Dr. Toño López Reyes, por ser un excelente consejero, maestro y guía en momentos de desesperación, me llevo grandes momentos, anécdotas y consejos, gracias.

A la Maestra Armandina Valdez Cavazos y a toda la dirección de calidad del aire del gobierno del estado de Nuevo León, por su apoyo para la instalación del muestreo del presente proyecto. De igual manera, al Arq. Jorge Alfonso Llanas Mendoza por la apertura a sus instalaciones durante el proceso de muestreo en el hermoso municipio de Allende.

A mis compañeros, en especial a todo el grupo de Laboratorio de Suelos, chicos gracias por tantos momentos buenos y cosas compartidas, ojalá la amistad perdure en los años.

A mis amigos que estuvieron tolerando los cambios de humor que vinieron con el proceso de formación, Ramiro, Fabi, Toño y Miguel, gracias por acompañarme durante esta etapa.

DEDICATORIA

Muchos pasan la vida buscando su verdadero amor y otros pasamos la vida luchando por no caer profundamente en él, hasta que llega el día de crecer y aceptar que somos lo que somos, aunque eso implique que amemos profundamente descubrir lo que a nadie más le interesa saber.

Equipado con sus cinco sentidos, el Hombre explora el Universo que lo rodea y a sus aventuras las llama Ciencia.

Edwin Powell Hubble

Desde lo más profundo de mis sentimientos y razón, con todo lo que soy hasta hoy, dedico este trabajo y esfuerzo a lo más bello que tengo, mi familia. Prometo que esta tesis ya será la última, tal vez.

A mis papás, Joel y Edith, por su comprensión y amor incondicional.
A mi hermanita, espero seguir siendo siempre un buen ejemplo para ti.

ÍNDICE

RESUMEN.....	6
ABSTRACT	6
INTRODUCCIÓN.....	7
JUSTIFICACIÓN.....	10
HIPÓTESIS	11
OBJETIVOS	11
Objetivo general	11
Objetivos específicos.....	11
CAPÍTULO I. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PRECIPITACIÓN DENTRO DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY, NUEVO LEÓN, MÉXICO	14
Resumen.....	15
Abstract.....	16
1.Introducción.....	17
2. Metodología.....	20
2.1 Área de estudio	20
2.2 Método de muestreo	22
2.3 Variables ambientales y concentración de material particulado dentro del Área Metropolitana de Monterrey	23
2.4 Análisis químico	24
2.5 Índice de toxicidad potencial	25
2.6 Análisis estadístico.....	26
3. Resultados y discusión	26
3.1 Variables ambientales	26
3.2 Composición química	35
3.3 Índice de toxicidad potencial	42
3.4 Análisis de correspondencia canónica.....	45
CAPÍTULO II. VARIACIÓN ESTACIONAL DE LA DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA A LO LARGO DE UN GRADIENTE DE URBANIZACIÓN EN NUEVO LEÓN, MÉXICO	49
Resumen.....	50
Abstract.....	51

1. Introducción	52
2. Metodología.....	54
2.1 Área de estudio	54
2.2 Método de muestreo	56
2.3 Análisis químico	56
2.4 Análisis estadístico.....	57
2.5 Factores de Enriquecimiento	58
2.6 Trayectorias de las masas de aire	59
3. Resultados y discusión	60
3.1 Precipitación.....	60
3.2 Conductividad eléctrica y pH	62
3.3 Análisis de la deposición atmosférica por evento de lluvia	64
3.4 Deposición atmosférica acumulada anual	67
3.5 Análisis de componentes principales y patrones de distribución de elementos	70
3.6 Variación estacional de los elementos analizados.....	77
3.7 Comparación de los valores de deposición encontradas en este estudio <i>versus</i> lo reportado en la literatura	81
CONCLUSIONES	84
BIBLIOGRAFÍA.....	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estadísticas descriptivas de pH, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) y concentración anual de metales ($\mu\text{g L}^{-1}$) por sitio de monitoreo.....	35
Tabla 2. Estadísticos del análisis de varianza de la prueba de Kruskal-Wallis entre los sitios de monitoreo y entre los eventos de lluvia.....	41
Tabla 3. Coeficientes de correlación de Spearman para la concentración de metales en la precipitación masiva (las correlaciones de moderadas a fuertes >0.5 se muestran en negritas).	42
Tabla 4. Valores de Toxicidad Potencial (TP) de los metales evaluados bajo dos límites máximos permisibles diferentes (MCL de la EPA-EUA y NOM-127-SSA1-1994-México) para cada sitio de monitoreo.	43
Tabla 5. Valores de los ejes del análisis de correspondencia canónica correspondiente a la Figura 10.	47
Tabla 6. Cargas de los factores del Análisis de Componentes Principales para el conjunto de datos de concentración de metales y variables ambientales. Las cargas > 0.7 se muestran en negritas.	48
Tabla 7. Ubicación de los sitios de monitoreo, altitud y distancia al centro del Área Metropolitana de Monterrey.	55
Tabla 8. Resultados de las pruebas Post hoc de Kruskal-Wallis con la corrección de Bonferroni para los elementos que mostraron diferencias significativas entre sitios de monitoreo.....	65
Tabla 9. Deposición atmosférica acumulada anual ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) por elemento químico.....	67
Tabla 10. Factores de enriquecimiento para cada sitio de monitoreo por elemento, considerando como elemento conservativo el Fe (para metales) y el Ca (para iones mayores).	70
Tabla 11. Coeficientes de las correlaciones de Spearman para la deposición atmosférica en masa de los elementos químicos estudiados (correlaciones altas >0.8 se muestran en negritas).	71
Tabla 12. Resultados de la prueba Post hoc de Kruskal-Wallis con la corrección de Bonferroni para los elementos que presentan diferencias significativas entre estaciones del año.....	78
Tabla 13. Cargas de cada factor del Análisis de Componentes Principales por estación. Las cargas > 0.7 se muestran en negritas.	80
Tabla 14. Comparación entre la deposición de elementos para el presente estudio y otros estudios reportados en la literatura en $\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$ (Ca, K y Mg están reportados en $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$).	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mapa del Área Metropolitana de Monterrey y ubicación de los sitios de monitoreo (puntos en rojo).....	21
Figura 2. Cantidad de precipitación por evento de lluvia en cada sitio de monitoreo dentro del Área Metropolitana de Monterrey	27
Figura 3. Rosa de los vientos durante el período experimental para los sitios: a) Cadereyta, b) Escobedo, c) Obispado), d) Pastora, e) Pueblo Serena, f) Santa Catarina, y g) Universidad.	28
Figura 4. Rosas de contaminantes para los sitios: a) Obispado y b) Pueblo Serena.....	30
Figura 5. Concentración media de metales y de partículas suspendidas (PM ₁₀ y PM _{2.5}), un día antes del evento y durante el evento de lluvia, para el sitio Obispado. *DA= día antes del evento de lluvia.	31
Figura 6. Concentración media de metales y de partículas suspendidas (PM ₁₀ y PM _{2.5}), un día antes del evento y durante el evento de lluvia, para el sitio Pueblo Serena. *DA= día antes del evento de lluvia.	32
Figura 7. Trayectoria en retroceso de las masas de aire que arribaron al centro del Área Metropolitana de Monterrey durante el día 05 de marzo 2019.	33
Figura 8. Trayectoria en retroceso de las masas de aire que arribaron al centro del Área Metropolitana de Monterrey durante el día 11 de marzo 2019.	34
Figura 9. Distribución espacial y temporal de las concentraciones de metales en la precipitación masiva para el Área Metropolitana de Monterrey: a) Fe, b) Zn, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Cd. Los datos graficados son promedio \pm error estándar.	39
Figura 10. Concentraciones promedio de: a) Zn y Fe, b) Cd, Cu, Ni y Mn, para cada sitio de monitoreo. Los datos graficados son promedio \pm error estándar.	40
Figura 11. Grafico del Análisis de Correspondencia Canónica (ACC) entre concentraciones de metales (en negrita) y variables ambientales (flecha roja) para todos los sitios estudiados. Los números con diferentes colores representan los eventos para cada sitio: rojo (Pastora), verde (Escobedo), amarillo (Obispado), azul (Pueblo Serena), morado (Universidad), magenta (Santa Catarina) y negro (Cadereyta).	46
Figura 12. Ubicación de los sitios de monitoreo a través del gradiente de urbanización estudiado. Los puntos negros en la figura denotan los sitios descritos en la Tabla 6.....	55
Figura 13. Precipitación acumulada para cada sitio de monitoreo y temperatura para el sitio de Allende, Linares y Monterrey.....	61
Figura 14. Precipitación acumulada anual para cada sitio de monitoreo.....	62
Figura 15. Valores medios mensuales de a) pH y b) conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) para cada sitio de monitoreo. Dentro de cada gráfico, los asteriscos (*) denotan diferencias significativas ($p < 0.05$) entre sitios en pH o conductividad eléctrica según la prueba de Kruskal-Wallis.	63

Figura 16. Deposición atmosférica en masa por evento de lluvia de a) Cd, Cu, Ni y Mn, b) Ca, K y Mg, y c) Zn y Fe. Valores promedio \pm error estándar de todos los sitios de monitoreo.	66
Figura 17. Deposición anual de a) Cd, Cu, Ni y Mn, b) Zn y Fe, y c) Ca, K y Mg por sitio de monitoreo.	68
Figura 18. Gráfico de carga para el Análisis de Componentes Principales (ACP). Los elementos pertenecientes a cada componente principal se indican en círculos rojos.	72
Figura 19. Trayectorias de las masas de viento en retroceso que arribaron a Linares durante el invierno.....	74
Figura 20. Trayectorias de las masas de viento en retroceso que arribaron a Linares durante el verano.	75
Figura 21. Trayectorias de las masas de viento en retroceso que arribaron a Allende durante el invierno.	76
Figura 22. Trayectorias de las masas de viento en retroceso que arribaron a Allende durante el verano.	77
Figura 23. Deposición atmosférica estacional de a) Cd, Cu, Ni y Mn, b) Zn y Fe, y c) Ca, K y Mg.	78

RESUMEN

La composición química de la lluvia fue estudiada a lo largo de un gradiente de urbanización en el estado de Nuevo León, durante un periodo de un año (enero 2019-enero 2020), en siete sitios dentro del Área Metropolitana de Monterrey (AMM) y dos sitios rurales (Allende y Linares). Se evaluaron en total 32 muestras de lluvia, encontrando un pH promedio de 7.15 ± 0.02 , lo que indica la presencia de sustancias neutralizantes en el agua de lluvia. Además, la conductividad eléctrica promedio fue de $153.96 \pm 6.83 \mu\text{S cm}^{-1}$ considerando todos los sitios. Los elementos depositados a través de la lluvia siguieron un orden descendente global de $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni}$, y no muestra diferencias significativas entre áreas urbanas y rurales, excepto por el Ca ($p = 0.017$). La variación estacional de elementos encontrados mostro que Zn, Fe, Cd, Cu, Ni, Mn, Ca y Mg son mayores durante el otoño y K durante el invierno. El Cd mostró representar un riesgo potencial de toxicidad para todos los sitios monitoreados, mientras que el Fe solamente para el sitio Universidad, Obispado, Pastora y Santa Catarina. Los factores de enriquecimiento muestran que Zn y Cd estaban muy enriquecidos, Cu y Ni moderadamente enriquecidos, y Ca, K y Mn no estaban enriquecidos. Finalmente, las trayectorias en retroceso para los sitios rurales mostraron que para el sitio Allende se observa un posible arrastre de contaminantes durante el verano, ya que las corrientes de viento provienen preferentemente de la parte norte del AMM.

ABSTRACT

The rainwater chemical composition was studied along an urbanization gradient in the state of Nuevo Leon, during a yearlong period (January 2019-January 2020), in seven sites within the Metropolitan Area of Monterrey (MAM) and two rural sites (Allende y Linares). A total of 32 rainwater samples were evaluated, finding an average pH of 7.15 ± 0.02 , which indicates the presence of neutralizing substances in the rainwater. Furthermore, the average electrical conductivity was $153.96 \pm 6.83 \mu\text{S cm}^{-1}$ considering all the sites. The elements deposited by the rainfall followed a global descending order of $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} >$

Ni and does not show significant differences between urban and rural sites, except for Ca ($p = 0.017$). The seasonal variation of elements found showed that Zn, Fe, Cd, Cu, Ni, Mn, Ca, and Mg are greater during the autumn and K during the winter. The Cd values represent a potential toxicity risk for all the sites, while the Fe values only for the Universidad, Obispado, Pastora, and Santa Catarina sites. The enrichment factors show that Zn and Cd were highly enriched, Cu and Ni moderately enriched, and Ca, K, and Mn were not enriched. Finally, the backward trajectories for rural sites showed that for the Allende site a possible carry-over of pollutants is observed during the summer since the wind currents come preferably from the northern part of the MAM.

INTRODUCCIÓN

El aire que conforma la atmósfera terrestre está compuesto por una mezcla de gases (N_2 78%, O_2 21%, Ar 0.9%, CO_2 0.03%, vapor de agua y otros gases 0.07%) que permiten la existencia de la vida sobre la tierra, debido a diversas actividades antropogénicas dicha composición se ha visto alterada, provocando contaminación (Vásquez-Cortés, 2017). La contaminación atmosférica se define como la presencia en el aire de toda materia o energía en cualesquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, altere o modifique su composición y condición natural (Manahan, 2007).

Los principales contaminantes del aire son el dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NO_x), óxidos de azufre (SO_x), el Ozono (O_3), el material particulado ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) y los compuestos orgánicos volátiles (COV), así como algunos metales adsorbidos al material particulado y compuestos orgánicos volátiles. Estos provienen primordialmente de actividades industriales y del uso de combustibles fósiles (Manahan, 2007).

La contaminación del aire ocasiona una serie de impactos negativos sobre el ambiente y la salud humana. En años recientes, la Organización Mundial de la Salud (OMS) señala que en el mundo nueve de cada diez personas respiran un aire insalubre y para el año 2012 se registraron 6.5 millones de muertes relacionadas a problemas de contaminación de aire (ONU, 2005). Los problemas

de la contaminación también se ven reflejados sobre los ecosistemas, principalmente en los efectos que esta puede ocasionar de manera directa en el desarrollo de las plantas (Paoletti et al., 2010). La atmósfera se regenera a través de diversos ciclos biogeoquímicos (ciclo del oxígeno, nitrógeno, carbono y azufre) y procesos de deposición seca y húmeda, ya que a través de la lluvia algunas sustancias presentes en la atmósfera se precipitan, depositándose en el suelo, plantas y los mantos acuíferos (Barrie & Hales, 1984).

La atmósfera está cargada de una gran cantidad de partículas de distinta composición, incluyendo sustancias contaminantes (Xing et al., 2017). Las partículas actúan como núcleos de condensación sobre los cuales las moléculas de vapor de agua tienden a reunirse para transformarse en líquido, formando gotas de agua. Conforme las gotas crecen y alcanzan un mayor tamaño pueden dar lugar a la formación de una nube. Una nube es un agregado de gotas, cuyo radio está en el orden de las 10 μm y contiene aproximadamente 100 gotas por centímetro cúbico (Takahashi, 1976). Las nubes son estructuras en donde las gotas son estables, no tienden a unirse ni a aumentar de tamaño. La precipitación surge cuando en un conglomerado de gotas unas comienzan a crecer a expensas de otras y el sistema se vuelve inestable. Los mecanismos que producen este efecto son la colisión (choque directo entre gotas) y la interacción entre gotas de agua y cristales de hielo (en nubes cuya temperatura es mayor a cero grados). El proceso de la formación de las nubes explica porque los contaminantes son arrastrados por la lluvia (Yang, Xiao, & Hong, 2012).

Las partículas sólidas, líquidas y gases que existen en la atmósfera, cuya composición química es afín a las moléculas de agua (hidrofílicas), actúan como núcleos de condensación de nubes. El contaminante absorbido dentro de las gotas de agua reacciona dentro de la nube, forma productos secundarios y luego precipita; este mecanismo se conoce como “desbordamiento” o *wash-out* (Flossmann & Pruppacher, 1988). La remoción por impacto o barrido bajo la nube, denominada “lavado” o *rain-out*, se da cuando las gotas colectan partículas secas que se encuentran debajo de la nube, las cuales son secuestrados por las gotas de lluvia a lo largo de su caída (Flossmann & Pruppacher, 1988).

Las partículas atmosféricas están constituidas principalmente de SO_4^{2-} , Ca^{2+} , NO_3^- , Mg^{2+} , Cl^- , metales, carbón orgánico y elemental (John, Wall, Ondo, & Winklmavr, 1990). Los metales pesados más comúnmente encontrados en la lluvia son Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb y Zn. Aunque algunos de estos elementos son esenciales para los organismos, pero cuando se encuentran en altas concentraciones pueden tener efectos tóxicos (Liang, Fang, Zhang, Wang, & Liu, 2017; Ouyang et al., 2015).

Los estudios realizados acerca de la deposición de metales por la lluvia, muestra como en diversas áreas se da un enriquecimiento en la concentración de estos, lo que sugiere que las actividades antropogénicas provocan dichos aumentos de concentración (Cong, Kang, Zhang, & Li, 2010). El transporte atmosférico y la deposición húmeda son procesos importantes en el ciclo global de los metales traza y las características químicas de estos metales, permiten relacionarlos con sus fuentes de emisión. En general, los metales pesados están disueltos en la precipitación pluvial y por consiguiente, puede investigarse su efecto en la deposición en la vegetación y el suelo (García-Martínez, 2007).

La investigación de las concentraciones y variaciones en la composición química de la precipitación resulta de evidente importancia si se desea estimar el efecto de la deposición húmeda sobre el medio ambiente. Las grandes metrópolis, que concentran a una proporción importante de la población y además poseen un alto grado de industrialización, regularmente presentan problemas de contaminación atmosférica, lo que pudiera ocasionar que sean fuentes de emisión de contaminantes que luego se dispersen y depositen en áreas naturales y rurales, afectando su equilibrio ambiental.

El Área Metropolitana de Monterrey (AMM) localizada en el Noreste de México, genera una aportación importante (7.4%) al Producto Interno Bruto (PIB) nacional gracias a la presencia de la industria de manufactura (Gobierno del Estado de Nuevo León, 2020). Aunado al crecimiento acelerado de la región y su carácter industrial, se ha considerado que esta área es una de las más pobladas y contaminadas en Latinoamérica (González et al., 2018), ya que regularmente se

presentan problemas de contaminación del aire por material particulado y ozono (Valdez Cerda, Hinojosa Reyes, Alfaro Barbosa, Elizondo-Martinez, & Acuña-Askar, 2011). Pocos estudios respecto a la química de la lluvia se han llevado a cabo en esta región (Cerón-Bretón et al., 2019; Ramírez-Lara, Cerón-Bretón, Cerón-Bretón, López-Chuken, & Kahl, 2016; Ramírez-Lara et al., 2010), pero en ninguno se ha evaluado la toxicidad de los metales que pueden depositarse sobre la superficie. Por lo cual, es de relevancia conocer el papel que juega la precipitación en el arrastre de contaminantes dentro del área metropolitana y la influencia que tiene sobre municipios aledaños.

JUSTIFICACIÓN

La deposición húmeda y seca de sustancias se hace presente en el ciclo de nutrientes y en la distribución de contaminantes sobre los ecosistemas. Muchos de los gases y partículas que llegan a la atmósfera interactúan con las moléculas de vapor de agua, formando las nubes, provocando que mediante el proceso de precipitación los productos de esas interacciones sean arrastradas por la lluvia como diluciones o partículas insolubles. Por su parte, los gases y partículas también pueden ser arrastrados por acción del viento o simplemente depositarse sobre la superficie por efecto de la gravedad. Las sustancias químicas depositadas pueden provocar desequilibrios en la composición y propiedades del suelo, influir directa o indirectamente sobre la vegetación y la salud humana, causar cambios en las propiedades químicas de los cuerpos de agua y sus sedimentos. Para poder entender el estado actual de las condiciones de la deposición de sustancias sobre la superficie y sus efectos ambientales, es necesario investigar y establecer redes de monitoreo de deposición (húmeda y seca) desde las áreas urbanas, que regularmente presentan problemas de calidad del aire dada la gran cantidad de fuentes emisoras de contaminantes que se encuentran ahí concentradas, hacia zonas rurales o naturales, que no cuentan con alta carga de fuentes de emisión de contaminantes del aire. En este sentido el Área Metropolitana de Monterrey (AMM), ubicada en el Noreste de México, es el tercer centro urbano más grande e industrializado del país, que presenta a lo

largo del año severos problemas de contaminación del aire, principalmente por la presencia de partículas suspendidas (PM_{10} y $PM_{2.5}$) así como ozono (O_3) troposférico. Los efectos de la deposición atmosférica de sustancias químicas dentro y fuera del AMM ha sido escasamente estudiada, por lo que esta investigación va referida a evaluar los patrones de depósito global (húmedo más seco) dentro del AMM y dos zonas aledañas a la metrópoli que se ubican en la parte sur y agrícola del estado de Nuevo León.

HIPÓTESIS

La composición química de la precipitación pluvial tiene una alta carga de elementos en la zona urbana a diferencia de la zona rural, esto se debe a la contaminación atmosférica existente en el Área Metropolitana de Monterrey. Además, debido a la orografía del Área Metropolitana, los contaminantes no se trasladan hacia la zona rural.

OBJETIVOS

Objetivo general

Cuantificar las especies químicas (Ca, K, Mg, Mn, Zn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cd y Cr) presentes en la precipitación pluvial del Área Metropolitana de Monterrey y municipios aledaños (Allende y Linares) del estado de Nuevo León.

Objetivos específicos

1. Determinar la composición química de la lluvia en los sitios receptores del área de estudio.
2. Determinar la variación espacial en la química del agua de lluvia en una atmósfera urbana y rural típica del estado de Nuevo León.

3. Identificar la posible fuente de origen de las especies químicas presentes en la lluvia.
4. Evaluar si existe transporte a larga distancia de las especies químicas en el agua de lluvia entre los sitios receptores del área de estudio.
5. Analizar el impacto de la lluvia en la deposición de elementos (nutrientes o tóxicos) en los sitios receptores.

ESTRUCTURA DE TESIS

El presente documento fue redactado estructurando capítulos, los cuales se fueron desarrollando con la finalidad de contribuir a los objetivos planteados para este proyecto. Se inicia con una breve introducción de la importancia del análisis de las sustancias que se depositan desde la atmósfera hacia la superficie, se establecen los objetivos e hipótesis a desarrollar dentro del área de estudio seleccionada y la justificación del proyecto. El Capítulo 1 presenta los resultados encontrados acerca de la composición química de la precipitación dentro del Área Metropolitana de Monterrey (AMM), sus relaciones con los parámetros ambientales prevalecientes durante cada evento de lluvia y su posible potencial de toxicidad para el medio ambiente y la salud humana. Para el desarrollo de este Capítulo se llevó a cabo un análisis de varianza de Kruskal-Wallis, para identificar diferencias entre la composición química entre sitios y entre eventos de lluvia; de igual forma, para conocer la relación entre las variables ambientales y la concentración de metales encontrados en la lluvia se realizó un Análisis por Correspondencia Canónica (ACC). Aunado al análisis estadístico, una metodología para calcular el índice potencial de toxicidad fue aplicado a las concentraciones de metales encontrados en el agua de lluvia de cada sitio analizado dentro del AMM. Los resultados obtenidos fueron publicados en la revista *Environments* (<https://doi.org/10.3390/environments7120106>). El Capítulo 2 presenta los flujos de elementos depositados a lo largo de un gradiente de urbanización, desde el AMM hacia los municipios de Allende y Linares. Los patrones espaciales y estacionales de la deposición de elementos fueron estudiados con la finalidad de explicar la posible influencia del área urbana

sobre los sitios rurales, así como las posibles fuentes de origen de los elementos encontrados. Para lograr identificar dichos patrones, los valores de deposición atmosférica encontrada se sometieron a varios análisis estadísticos, comenzando por el análisis de varianza, análisis de los coeficientes de correlación de Spearman y análisis factorial por componentes principales (ACP). Finalmente, Los resultados obtenidos se compararon con lo reportado en literatura, el documento se publicó en la revista *Atmósfera* (<https://doi.org/10.20937/ATM.52943>).

CAPÍTULO I. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA PRECIPITACIÓN DENTRO DEL ÁREA METROPOLITANA DE MONTERREY, NUEVO LEÓN, MÉXICO.



Fotografía de los colectores de muestreo de lluvia colocados en el techo de la estación Obispado del Sistema de Monitoreo Ambiental (SIMA), tomada el 12 de febrero de 2019 después de haber realizado una de las primeras colectas de muestra de lluvia en el sitio.

Este Capítulo fue publicado según la descripción dada a continuación:
Loya-González D, López-Serna D, Alfaro-Barbosa JM, López-Reyes A, González Rodríguez H, Cantú-Silva I. 2020. Chemical composition of bulk precipitation and its toxicity potential index in the Metropolitan Area of Monterrey, Northeastern Mexico. *Environments* 7(12):106.

<https://doi.org/doi:10.3390/environments7120106>.

Resumen

La composición química del agua de lluvia fue estudiada dentro del Área Metropolitana de Monterrey (AMM) durante un período de un año (enero de 2019-enero de 2020) en siete sitios de muestreo. La concentración de los metales Zn, Fe, Cd, Cu, Ni y Mn se analizó en muestras de precipitación masiva y se calculó el índice de Toxicidad Potencial (TP) para cada metal. Se aplicó un análisis de correspondencia canónica (ACC) para identificar las relaciones entre las variables ambientales y las concentraciones de metales. Se obtuvo una precipitación promedio global de $26.6 \pm 10\text{mm}$. El pH fue de 7.2 ± 0.3 y la conductividad eléctrica de $177.8 \pm 8.7 \mu\text{S cm}^{-1}$ en promedio. La concentración media de metales en todos los sitios siguió un orden descendente de $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$. El sitio Universidad presentó los valores promedio más altos de Fe, Zn, Cu y Mn, lo cual se atribuye a su proximidad con fuentes de emisión de la industria metalúrgica. El valor de TP para Cd reflejó un riesgo en todos los sitios de monitoreo, mientras que para el Fe solo se mostró en el sitio Universidad, Obispado, Pastora y Santa Catarina, utilizando como valor de referencia para agua potable los límites de la EPA y de la NOM-127-SSA1-1994. El ACC mostró que solo Ni y Cd tienen una fuerte correlación con la variable ambiental humedad relativa del aire.

Palabras clave: química del agua de lluvia; potencial de toxicidad; contaminación, Área Metropolitana de Monterrey

Abstract

The rainwater chemistry within the Metropolitan Area of Monterrey (MAM) was studied during a year period (January 2019-January 2020), in seven sampling sites. The metal concentration of Zn, Fe, Cd, Cu, Ni, and Mn was analyzed in bulk samples and the toxicity potential (TP) was calculated for each metal. A canonical correspondence analysis (CCA) was applied to identify the relationships between environmental variables and metals concentrations. An average of 26.6 ± 10 mm of rainfall was obtained. The mean pH was 7.2 ± 0.3 and $177.8 \pm 8.7 \mu\text{S cm}^{-1}$ for electrical conductivity. The average concentration of metals in all sites follows a descending order of $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$. The University site showed the highest averages of Fe, Zn, Cu and Mn, which is attributed to the proximity to the metallurgical industry. The TP value of Cd reflects a risk in all sites and Fe only for Universidad, Obispado, Pastora and Santa Catarina sites, using as a reference value for drinking water EPA and Mexican normative (NOM-127-SSA1-1994). The CCA analysis showed that only Ni and Cd had a strong correlation with the relative humidity of air.

Keywords: rainwater chemistry; toxicity potential; pollution, Metropolitan Area of Monterrey

1.Introducción

La composición química del agua de lluvia depende en gran medida de la concentración de contaminantes atmosféricos y partículas; es por eso que se puede utilizar como indicador de la calidad del aire en un área determinada (Keresztesi, Nita, Birsan, Bodor, & Szép, 2020). El análisis del agua de lluvia proporciona información importante para la composición química atmosférica, los mecanismos que influyen en la distribución y transporte de las especies químicas atmosféricas y su posible fuente de origen (Xing et al., 2017).

En las últimas décadas, se han realizado un gran número de estudios al respecto, con la finalidad de determinar los compuestos químicos presentes en el agua de lluvia de diferentes regiones, los mecanismos de dispersión local y regional, las fuentes de emisión contribuyentes y los efectos ambientales del depósito de sustancias en la superficie (Bao, Shen, Wang, & Le Roux, 2015; Keresztesi, Nita, Boga, et al., 2020; Sicard et al., 2016; Szép, Mateescu, Nechifor, & Keresztesi, 2017; Xing et al., 2017).

Los compuestos químicos transferidos de la atmósfera a la superficie del suelo a través de la lluvia, llamados depósito húmedo, interactúan con las moléculas de vapor de agua durante la formación de las nubes o pueden ser arrastrados por las gotas de agua durante su caída, movilizandando así algunos contaminantes al suelo o superficies acuáticas, provocando alteraciones dentro de los bosques o ecosistemas (deposición ácida, deposición de metales traza y eutrofización), y en los ciclos biogeoquímicos (Deusdará et al., 2017). Además, la composición química del agua de lluvia depende no solo de las concentraciones y el tipo de sustancias, sino también de los procesos de recolección de las especies químicas por parte de la lluvia y los factores meteorológicos (Rao et al., 2016). El tipo y las concentraciones de especies químicas en el agua de lluvia varían entre ubicaciones y regiones. Además, refleja la influencia de las fuentes locales, las condiciones de transporte atmosférico, el desarrollo temporal atmosférico y su nivel de contaminación (Rivera-Rivera, Escobedo-Urías, Jonathan, Sujitha, & Chidambaram, 2020).

Las trayectorias de las masas de aire combinadas con los datos de la composición química de la precipitación proporcionan información valiosa sobre el origen de los contaminantes del aire. Por lo cual, comprender los patrones de distribución de los contaminantes es necesario para proteger la calidad del aire y los ecosistemas locales (Sharma & Kulshrestha, 2020). En algunas regiones, las emisiones locales no son significativas para los niveles de contaminación encontrados o, en algunos casos, los compuestos químicos que se encuentran en el aire no corresponden a las fuentes de emisión local, esto se debe principalmente a que el viento transporta sustancias desde otras regiones (Lai & Brimblecombe, 2020). Con la finalidad de mejorar las políticas que regulan la emisión de contaminantes atmosféricos y, también, comprender el comportamiento del movimiento de emisiones regionales o globales, en las últimas décadas la investigación se han centrado en el análisis del transporte de contaminantes a larga distancia, fuentes y condiciones meteorológicas, combinando estos parámetros para proporcionar modelos más precisos de las trayectorias de masas de aire y por lo tanto de los contaminantes (Bodor, Bodor, Keresztesi, & Szép, 2020; Keresztesi, Nita, Birsan, et al., 2020; Szép et al., 2017). A nivel internacional, los estudios sobre el flujo de iones principales (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} y HCO_3^-) han sido ampliamente reportados; mostrando la abundancia de iones, patrones de deposición, principales fuentes de emisión que contribuyen a la presencia de los iones, mostrando la relación entre los componentes ácidos y alcalinos, y sus efectos en el medio ambiente (Keresztesi, Birsan, Nita, Bodor, & Szép, 2019; Keresztesi, Nita, Boga, et al., 2020). Asimismo, se han documentado ampliamente las trazas de metales encontradas en el agua de lluvia, principalmente de metales o metaloides que representan un riesgo por su toxicidad para la salud y los ecosistemas, como mercurio (Hg), plomo (Pb) y cadmio (Cd), entre algunos otros (Cao et al., 2020; Pearson, Howard, Moore, & Obrist, 2019). Estos metales potencialmente tóxicos han aumentado su presencia en la atmósfera debido a la industrialización y al crecimiento urbano. A escala regional, se ha identificado que la deposición

atmosférica es la principal fuente de entrada de metales, especialmente en sistemas agrícolas o naturales (Cao et al., 2020).

El Área Metropolitana de Monterrey (AMM) ubicada en el Noreste de México, en el estado de Nuevo León, aporta el 7.4% del Producto Interno Bruto (PIB) nacional. Es la tercera ciudad industrial más importante de México y su PIB se adquiere debido a la industria manufacturera ubicada en la zona norte y noreste del AMM (alrededor del 24%) (Gobierno del Estado de Nuevo León, 2020). Además, el crecimiento acelerado de la región y su alta actividad industrial ha catalogado a esta zona como una de las ciudades más pobladas y contaminadas de América Latina (González et al., 2018), que presenta regularmente problemas de contaminación del aire por la presencia de material particulado y ozono troposférico (Valdez Cerda et al., 2011). En esta ciudad se han realizado pocos estudios sobre la química de la lluvia (Cerón-Bretón et al., 2019; Ramírez-Lara et al., 2016, 2010). Sin embargo, estos estudios se han realizado teniendo en cuenta un solo punto de muestreo o pocas áreas de la ciudad, no existe una correlación clara entre los parámetros ambientales (como la humedad o material particulado en suspensión) con la concentración de elementos y, las relaciones no han se ha llevado a cabo utilizando técnicas estadísticas precisas (como el análisis de correspondencia canónica). Solo existen algunas reportes sobre los efectos de la dirección del viento y su influencia en el movimiento de las emisiones. Además, estos estudios se realizaron hace varios años y aún no se ha logrado una interpretación completa de la situación actual del AMM, aunado a que ningún estudio reportado ha evaluado la toxicidad de los metales que pueden estarse depositando en la superficie.

Por lo anterior este capítulo se enfoca en reportar el estudio realizado dentro del AMM, teniendo por objetivo (1) analizar las concentraciones y tendencias de los metales (Zn, Fe, Cu, Ni, Mn, Cd, Pb y Cr) encontrados en la precipitación masiva de siete sitios diferentes dentro del AMM durante un año, (2) evaluar si las concentraciones de metales encontradas en el agua de lluvia representan un potencial de toxicidad y finalmente, (3) identificar las relaciones entre los metales

encontrados en el agua de lluvia y las variables ambientales (meteorológicas y de calidad de aire) de los siete sitios de estudio.

2. Metodología

2.1 Área de estudio

Los sitios de muestreo se encuentran dentro del AMM (25 ° 40´ N, 100 ° 18´ O, elevación 540 m). Esta metrópoli tiene un área de 7,657 km², con una población de 4,106,054 habitantes en 2015 (Gobierno del Estado de Nuevo León, 2016), más de dos millones de automóviles registrados en su flota vehicular, alrededor de doscientas industrias de diversas ramas (cemento, vidrio, acero, textil, química, refinería de petróleo, entre otros); además, de medianas y pequeñas empresas/fábricas (Ramírez-Lara et al., 2010). El clima es semiseco y cálido, con una precipitación media anual de 623 mm y una temperatura media anual de 32 °C, que puede alcanzar los 40 °C en verano y -2 °C en invierno. Los vientos predominantes provienen del este y sureste durante el verano, y del noreste durante el invierno. Se encuentra rodeada por la Cordillera de la Sierra Madre Oriental, el Cerro de la Silla, el Cerro de las Mitras y el Cerro del Topo Chico, que constituyen una barrera orográfica natural, que impide el flujo de aire hacia el exterior del AMM, lo que regularmente provoca que la presencia de contaminantes atmosféricos permanezca dentro de la cuenca urbana (Gobierno del Estado de Nuevo León, 2016). Debido a las condiciones orográficas de la región, el crecimiento industrial y poblacional, el aumento del parque vehicular y la falta de una planificación urbana adecuada, esta zona presenta constantes problemas de contaminación atmosférica (López-Ayala et al., 2019; Ramírez-Lara et al., 2010).

El AMM se encuentra integrada por 13 municipios que tienen diferentes características de uso del suelo: áreas preferentemente residenciales/comerciales ubicadas en el sur-sureste, áreas con alta presencia de industrias en el norte-noroeste y áreas comerciales en la zona centro-noroeste. Por lo cual, para la realización de este estudio se seleccionaron seis de los trece municipios (General Escobedo, San Nicolás de los Garza, Monterrey,

Guadalupe, Santa Catarina y Cadereyta Jiménez) para establecer un sitio de muestreo en cada municipio. Sin embargo, dentro del municipio de Monterrey, que es la capital del estado, se seleccionaron dos sitios de muestreo, uno en la zona centro y otro en el punto más al sur de la ciudad. Los sitios de muestreo se ubicaron en las estaciones de la red de monitoreo ambiental del gobierno del estado de Nuevo León. La Figura 1 muestra los municipios del AMM y las ubicaciones de los sitios exactos de monitoreo para este estudio.

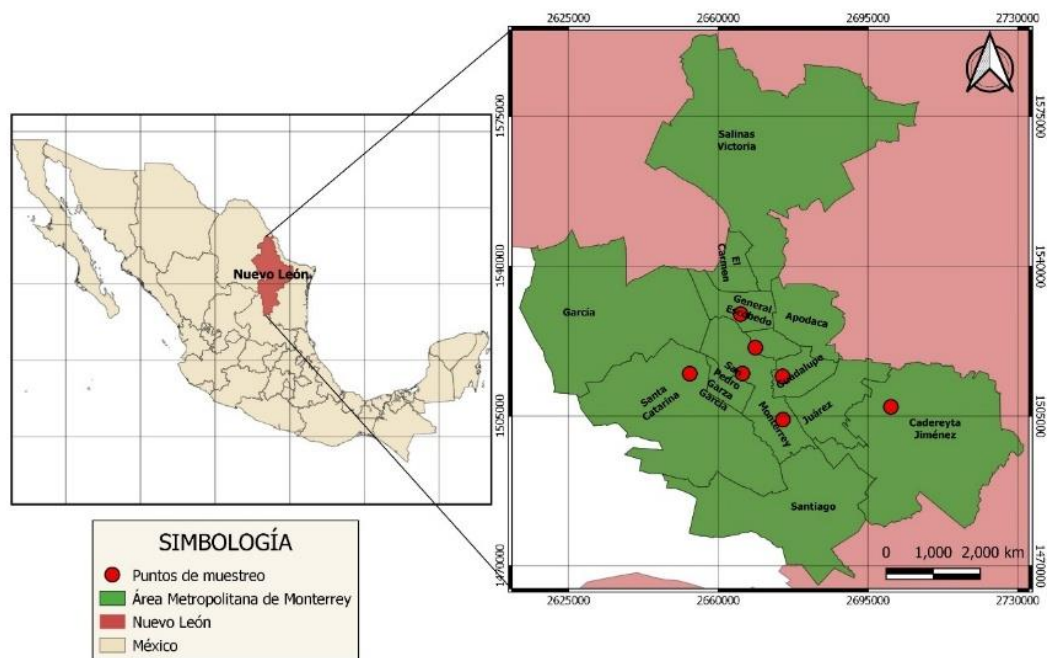


Figura 1. Mapa del Área Metropolitana de Monterrey y ubicación de los sitios de monitoreo (puntos en rojo).

Los sitios de monitoreo seleccionados en el presente estudio cuentan con las siguientes características de urbanización/industrialización. En el sitio de Cadereyta (urbano/industrial) destaca la refinería de petróleo y las fábricas de escobas. Escobedo (industrial/alto tráfico) destaca por su actividad industrial. Además, el sitio de monitoreo está cerca de una de las avenidas de más alta carga vehicular de la ciudad (autopista del libramiento Noreste). El sitio del Obispado (urbano/de alto tráfico) corresponde al centro de la ciudad; es una zona caracterizada por su actividad comercial y avenidas de alta importancia que

conectan la ciudad. El sitio Pueblo Serena (urbano/de alto tráfico) es el punto de monitoreo más al sur considerado en el estudio; este sitio está cerca de la Carretera Nacional No. 85, que conecta el centro y sur del país con la ciudad fronteriza de Nuevo Laredo. El sitio Pastora (urbano) se encuentra en el zoológico del AMM y está cercano al Cerro de la Silla. El sitio de Santa Catarina (industrial/de alto tránsito) se caracteriza por la actividad industrial (pinturas, cerámica, plásticos, agrícola, aluminio, etc.) y alto tránsito vehicular, ya que este sitio conecta al AMM con el estado vecino de Coahuila. Finalmente, el sitio Universidad (urbano/industrial), se ubica dentro de la Universidad Autónoma de Nuevo León, la cual se encuentra cercana a industria metalúrgica y avenidas que conectan el área universitaria.

2.2 Método de muestreo

El colector de lluvia estaba compuesto por un cilindro de plástico de 10 L de capacidad, en el cual se colocó un embudo de 22.5 cm de diámetro, llenando el espacio libre entre el embudo y la tapa con silicona fría para evitar la contaminación de la muestra. También se colocó una malla de plástico sobre el embudo para evitar la entrada de insectos o partículas. Los colectores de agua de lluvia no eran automáticos. Con el objetivo de obtener réplicas en cada sitio seleccionado, se colocaron tres colectores en el techo de cada estación de monitoreo ambiental. Los colectores permanecieron abiertos durante el período experimental, por lo que se consideró que la precipitación analizada fue la correspondiente a la precipitación masiva (depósito húmedo más seco), término que se utilizará de aquí en adelante para referirnos al tipo de precipitación que se caracterizó químicamente en el presente estudio.

Los nombres de los sitios de monitoreo se indicaron de acuerdo con la nomenclatura de ubicación de la estación señalada por el Sistema de Integral de Monitoreo Ambiental del gobierno del estado (SIMA). El período de monitoreo se estableció del 30 de enero de 2019 al 30 de enero de 2020. La recolección de muestras de agua de lluvia se llevó a cabo con base a eventos de lluvia. Se consideró un evento de lluvia singular a aquellas lluvias en las que la caída de

agua permaneció ininterrumpida y cuando se alcanzó un período seco de más de 8 horas se consideró un evento nuevo, por lo cual se tomó la muestra cuidando no mezclar diferentes eventos (Yáñez-Díaz, Cantú-Silva, González-Rodríguez, & Uvalle-Sauceda, 2014).

Después de cada evento de lluvia, se midió el volumen de agua de lluvia. Luego, la muestra se transfirió a frascos de polietileno esterilizados con una capacidad de 125 mL. Las muestras recolectadas se colocaron inmediatamente en una hielera para ser transportadas al laboratorio para su posterior análisis. Los colectores de muestras se enjuagaron rigurosamente con agua desionizada varias veces y luego se volvieron a colocar en su sitio de muestreo fijo después de cada recolección de muestra. Se descartaron todos aquellos eventos de lluvia en los que los colectores no alcanzaron un mínimo de 125 mL de muestra, por no cumplir con la cantidad mínima requerida para los análisis químicos.

2.3 Variables ambientales y concentración de material particulado dentro del Área Metropolitana de Monterrey

Las variables ambientales y las concentraciones de partículas suspendidas (PM_{10} y $PM_{2.5}$) se utilizaron para describir las condiciones de los sitios de monitoreo, que serán referidos en el documento como el conjunto de variables ambientales. Las variables ambientales se obtuvieron directamente del sitio web del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, a través de su plataforma SINAICA para las estaciones de monitoreo ambiental correspondientes a cada sitio de muestreo (INECC, 2020). Las rosas de los vientos se obtuvieron utilizando el software WRPLOT versión 8.0.2. Posteriormente, las variables ambientales consideradas para el estudio (humedad relativa, dirección y velocidad del viento, y para la calidad del aire la concentración de PM_{10} y $PM_{2.5}$) se correlacionaron con las concentraciones encontradas en el agua de lluvia.

Para identificar el posible origen de las masas de aire que arribaron sobre el AMM durante los eventos de lluvia analizados para el período enero de enero 2019 a 2020, se analizó el movimiento de las trayectorias de las masas de aire, tomando como referencia dos eventos de lluvia específicos (5 de marzo de 2019 y 11 de

julio de 2019) y un punto central en el AMM que corresponde al sitio del Obispado, teniendo en cuenta 24 horas antes del evento de lluvia y las condiciones prevalecientes durante el evento de lluvia. Para las simulaciones de la trayectoria de la masa de aire se utilizó el Modelo Híbrido de Trayectoria Integrada Lagrangiana de Partícula Única (HYSPLIT), basado en datos meteorológicos $1^\circ \times 1^\circ$ (GDAS - Global Data Assimilation System).

2.4 Análisis químico

El pH y la conductividad eléctrica (CE) se midieron usando un medidor digital Oakton modelo Waterproof pH/CON 10 Meter, justo después de coleccionar cada muestra. Previamente a las determinaciones de pH y CE se calibró el medidor Oakton utilizando soluciones tampón de pH con valores de 4, 7 y 10. En el caso de la conductividad, se utilizó un estándar de conductividad con un valor de $1413 \mu\text{S cm}^{-1}$. Posteriormente, se tomaron 125 mL de muestras (por triplicado) y se almacenaron en recipientes de polietileno. Para su conservación, se acidificaron con ácido nítrico ultrapuro (HNO_3 , 14.34 M) y se refrigeraron a 4°C previo a la determinación de los metales. Para proceder con la medición y mantener la integridad del instrumento de análisis, las muestras se filtraron a través de membranas de celulosa (Whatman® no. 42) para eliminar partículas. Para determinar la concentración de los elementos en el agua de lluvia, las muestras se trataron mediante digestión ácida utilizando ácido nítrico ultrapuro (HNO_3), siguiendo el método de la US EPA (Environmental Protection Agency) 3010A, con el fin de eliminar la presencia de materia orgánica. Para los elementos analizados (Zn, Fe, Cu, Ni, Mn, Pb, Cd y Cr), se construyeron las curvas estándar de calibración correspondientes; se utilizaron valores de 10 a $400 \mu\text{g L}^{-1}$, para cada elemento. Posteriormente, se procedió a realizar la medición de las concentraciones de los elementos en cada muestra. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un equipo de espectroscopía de emisión atómica (Agilent MP-AES, modelo 4200). Las muestras de agua de lluvia se analizaron por triplicado para asegurar la precisión en la determinación de los elementos. Además, las muestras que quedaron fuera del rango de trabajo de la curva de calibración se

diluyeron adecuadamente para lograr su lectura. Para el aseguramiento de la calidad y el control de calidad (AC/CC), los blancos y los estándares se procesaron por duplicado después de cada 10 muestras.

2.5 Índice de toxicidad potencial

El índice de toxicidad potencial (TP) del agua de lluvia se calculó tomando en cuenta las concentraciones promedio de los metales encontrados en la precipitación masiva y los límites superiores recomendados para los valores de dichos metales en agua, como describen Keresztesi et al. (2020), según la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$TP = \frac{\text{Concentración del metal en el depósito húmedo}}{\text{Límites superiores recomendados para la concentración del metal}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde, un valor de TP mayor que 1 implica un potencial de deposición atmosférica tóxica. Con la finalidad de conocer dicho índice para cada sitio de monitoreo, se seleccionó como valor de referencia el límite máximo permisible mexicano para agua potable (NOM-127-SSA1-1994): para Cd (0.005 mg L^{-1}), Cu (2 mg L^{-1}), Fe (0.30 mg L^{-1}), Mn (0.15 mg L^{-1}) y Zn (5 mg L^{-1}) (DOF, 2020), que representa la concentración medida en agua (en suspensión o diluida) que no se debe exceder para uso y consumo humano. Además, también se empleó la norma de la EPA para agua potable, con el fin de comparar los índices alcanzados, teniendo en cuenta que los valores de referencia tienen diferentes niveles de restricción; para la EPA se utilizaron valores de MCL (Niveles Máximos de Concentración): para Cd (0.005 mg L^{-1}) y para el resto de los elementos (Zn, Fe, Cu y Mn) los valores que la EPA considera como Regulación Secundaria de Agua Potable ($5, 0.3, 1, 0.05 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) (Environmental Protection & Water, 2018). Para los metales estudiados en cada sitio de monitoreo, se usó el valor de concentración promedio como se indica arriba.

2.6 Análisis estadístico

Los valores de concentración de metales estudiados, pH, CE y cantidad de precipitación se utilizaron para realizar los análisis estadísticos. Primero, se llevó a cabo la prueba de Kolmogorov-Smirnov ($\alpha= 95\%$) para verificar los supuestos de distribución normal de los datos. Los resultados mostraron falta de normalidad para todas las variables investigadas. Por tanto, se realizó la prueba de Kruskal-Wallis ($\alpha= 95\%$) para detectar diferencias significativas en las variables estudiadas entre sitios de muestreo y fechas de muestreo. Se realizó un análisis estadístico descriptivo (media, varianza, desviación estándar, error estándar, valor mínimo y máximo) para las concentraciones de cada metal analizado en cada sitio, así como el pH y la conductividad eléctrica. Posteriormente, se llevó a cabo un análisis de correlación de Spearman para determinar las asociaciones entre los valores de concentración de metales. Se utilizó el software SPSS® (Statistical Package for Social Sciences, versión 22 para Windows, SPSS Inc., Chicago, IL, USA) para realizar todos los procedimientos estadísticos.

Se aplicó un análisis de correlación canónica y un análisis factorial de reducción de dimensiones por componentes principales (ACP) para determinar las relaciones entre las variables ambientales predominantes un día antes del evento de lluvia y la presencia de los metales encontrados en el agua de lluvia. Los datos se analizaron utilizando el software RStudio © (RStudio, versión 1.2.5033 para Windows, 2009-2019, RStudio, Inc.). Para la visualización del gráfico de correlación entre las variables ambientales y la concentración de elementos, se utilizó el Software CANOCO para Windows versión 4.56 (Canonical Community Ordination, versión 4.5 para Windows, Microcomputer Power. Ithaca, New York).

3. Resultados y discusión

3.1 Variables ambientales

Se recolectaron un total de 12, 15, 18, 21, 19, 17 y 18 eventos de lluvia para el sitio Cadereyta, Escobedo, Obispado, Pastora, Pueblo Serena, Santa Catarina y Universidad, respectivamente. Se registró una precipitación media acumulada anual de 448.23 mm (2019-2020). La precipitación promedio entre eventos

recolectados fue de 26.62 ± 10.22 mm. Un valor mínimo de 1.26 mm y un máximo de 252.21 mm correspondientes al evento relacionado con la tormenta tropical Fernand. La cantidad de precipitación por evento de lluvia se muestra en la Figura 2. La cantidad de precipitación correspondiente a la tormenta tropical Fernand (7 de septiembre de 2019) no se mostró en la Figura 1 debido a que se encuentra muy por encima de la tendencia de los eventos de lluvia estudiados, dada la cantidad de precipitación acumulada durante ese evento particular (250 mm promedio). La prueba de Kruskal-Wallis no muestra diferencias significativas para la cantidad de lluvia entre sitios, pero las diferencias son significativas entre un evento de lluvia y otro.

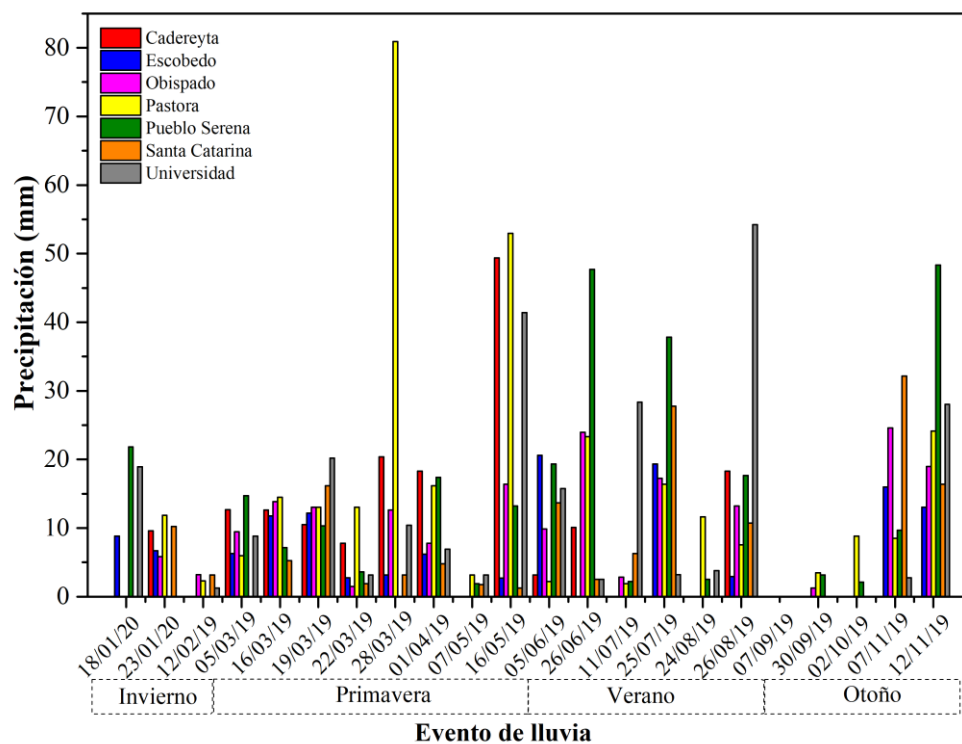


Figura 2. Cantidad de precipitación por evento en cada sitio de monitoreo dentro del Área Metropolitana de Monterrey.

Los eventos de lluvia mostraron una mayor cantidad de precipitación durante marzo, septiembre y octubre. La precipitación mensual acumulada fue mayor en septiembre, debido a la influencia de la tormenta tropical Fernand. A pesar de que el AMM o el estado de Nuevo León no se encuentran cerca de la línea costera, las lluvias torrenciales son comunes debido a las tormentas tropicales

que ingresan por el Golfo de México, principalmente en los meses de agosto y septiembre, como ocurrió durante el año de muestreo reportado en este estudio. La humedad relativa promedio para todos los sitios durante un período de estudio fue de $60.37 \pm 0.28\%$, con un valor mínimo de 0% y un máximo de 97%. Los sitios Pueblo Serena y Obispado registraron los valores de humedad relativa media más altos y bajos con cifras de 63.50% y 57.76%, respectivamente. La velocidad del viento mostró un valor medio de $6.53 \pm 0.05 \text{ m s}^{-1}$, con un mínimo de 0.1 m s^{-1} (vientos tranquilos) y un máximo de 100 m s^{-1} . Los valores extremos de vientos podrían estar relacionados con la presencia de la tormenta tropical Fernand en el mes de septiembre de 2019. Durante el período experimental, el sitio con mayor (12.43 m s^{-1}) y menor (2.48 m s^{-1}) velocidad media del viento fue Pastora y Pueblo Serena, respectivamente. Los vientos anuales dominantes soplan del noreste, este y sureste para la mayoría de las estaciones de monitoreo. La dirección y velocidad del viento se representó con una rosa de vientos que comprende todo el período de estudio, de enero de 2019 a enero de 2020, como se muestra en la Figura 3. Cabe señalar que la tormenta tropical Fernand provocó una alteración en el promedio anual de lluvia y velocidad del viento. Dada la naturaleza de la tormenta, para este caso, no se tomaron en consideración los resultados del evento en el que la tormenta tropical influyó en los datos.

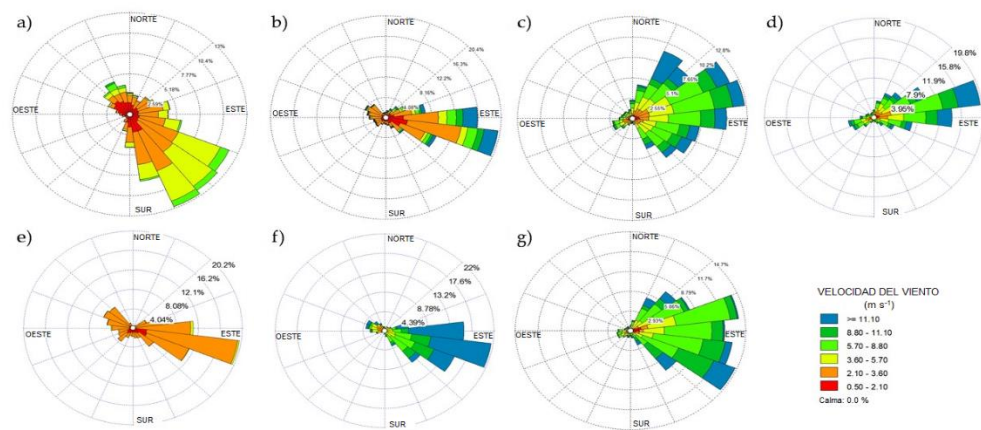


Figura 3. Rosa de los vientos durante el período experimental para los sitios: a) Cadereyta, b) Escobedo, c) Obispado), d) Pastora, e) Pueblo Serena, f) Santa Catarina, y g) Universidad.

La concentración de partículas en suspensión menores a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) mostró un promedio anual para todos los sitios de $53.66 \pm 0.38\ \mu\text{g m}^{-3}$, con un mínimo de $2\ \mu\text{g m}^{-3}$ y un máximo de $600\ \mu\text{g m}^{-3}$. El sitio con la concentración promedio más alta de PM_{10} fue Santa Catarina ($62.16\ \mu\text{g m}^{-3}$) y el que mostró la concentración promedio más baja fue Pueblo Serena ($44.94\ \mu\text{g m}^{-3}$). Un estudio sobre la composición de partículas para el sitio de Santa Catarina indicó una alta concentración de carbono total (49%), así como un alto contenido de Fe ($1643.26\ \text{ng m}^{-3}$), Cu ($1416.89\ \text{ng m}^{-3}$), Zn ($189\ \text{ng m}^{-3}$) y Pb ($57.54\ \text{ng m}^{-3}$) (González et al., 2018).

En el caso de la concentración de partículas en suspensión menores a $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), el promedio de todos los sitios fue de $20.88 \pm 0.17\ \mu\text{g m}^{-3}$, con un valor mínimo de $1\ \mu\text{g m}^{-3}$ y un máximo de $175\ \mu\text{g m}^{-3}$. El sitio con la concentración promedio más alta de $\text{PM}_{2.5}$ fue Obispado ($25.45\ \mu\text{g m}^{-3}$) y Pueblo Serena registró el promedio más bajo ($15.33\ \mu\text{g m}^{-3}$); estos sitios se utilizaron para construir una rosa de contaminantes, que se muestran en la Figura 4. En el sitio del Obispado se puede observar que durante los vientos fuertes (alrededor de $50\ \text{m s}^{-1}$) las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ fueron las más bajas y las direcciones de los vientos provenían del noreste. En cambio, las concentraciones más altas observadas para dicho sitio prevalecieron durante vientos de baja velocidad ($10\ \text{m s}^{-1}$), lo que indica que las fuentes de emisión local fueron la principal causa de episodios con concentraciones elevadas de $\text{PM}_{2.5}$. En cambio, el sitio Pueblo Serena se observa que cuando las concentraciones de $\text{PM}_{2.5}$ son bajas, los vientos provienen del suroeste (Cordillera de la Sierra Madre Oriental). Si bien, las mayores concentraciones provienen del noroeste del AMM, el viento es realmente bajo (brisa) para este sitio durante todo el año, dado que el sitio se encuentra en medio de dos grandes barreras orográficas (Sierra Madre Oriental y el Cerro de la Silla), lo que indica que las altas concentraciones no llegaron a Pueblo Serena por el arrastre del viento, sino que se estaban generando localmente, debido a la proximidad del sensor de partículas ($\text{PM}_{2.5}$) con la Carretera Nacional No. 85. Al analizar ambas rosas de contaminantes es

importante resaltar que las concentraciones representadas para el período de estudio van alrededor de 8 a 16 $\mu\text{g m}^{-3}$ para Pueblo Serena mientras que para el sitio de Obispado van desde 14 hasta 25 $\mu\text{g m}^{-3}$.

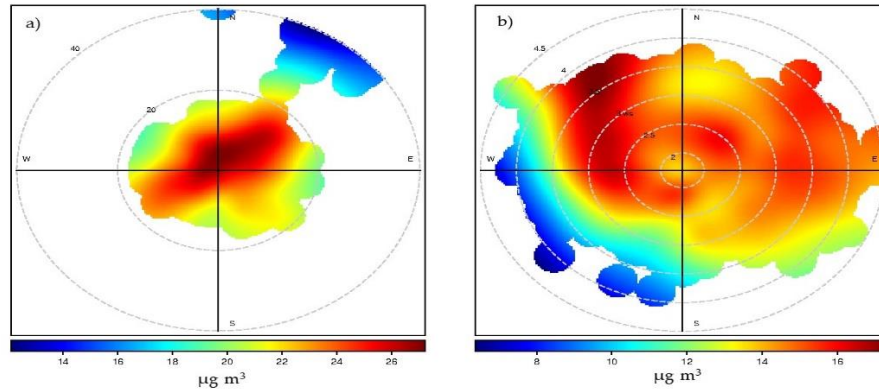


Figura 4. Rosas de contaminantes para los sitios: a) Obispado y b) Pueblo Serena.

En el caso del sitio Obispado, de acuerdo con la rosa de contaminantes, la mayor concentración de material particulado en suspensión se genera a nivel local, lo que puede deberse principalmente a la alta carga vehicular de este sitio. Un estudio sobre de la composición de $\text{PM}_{2.5}$ en dicho sitio de monitoreo mostró un alto porcentaje de contenido de carbono total (44%), así como de Fe (1242.30 ng m^{-3}), Cu (603.33 ng m^{-3}), Zn (226,76 ng m^{-3}) y Pb (35,75 ng m^{-3}) (González et al., 2018). En el sitio de Pueblo Serena se muestra las concentraciones más bajas de material particulado en suspensión ($\text{PM}_{2.5}$ y PM_{10}) para este estudio, sin embargo, no se cuenta con información reportada sobre la composición del material particulado ahí encontrado, aunque posiblemente la composición de dichas partículas también se deba en gran medida a las emisiones vehiculares. La tendencia que existe entre la concentración de las partículas suspendidas (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$) antes y durante del evento de lluvia se representó gráficamente. Agregando la concentración de los metales medidos en lluvia y la concentración de partículas suspendidas monitoreadas para cada fecha, con la finalidad de ver si existía un patrón entre estos y la concentración de partículas. Dado que las partículas pueden ser arrastradas por la precipitación, se buscó identificar si la concentración de partículas disminuía en función de la presencia de los eventos

de lluvia. En la Figura 5 y 6 se representa el caso del sitio Obispado y Pueblo Serena, respectivamente.

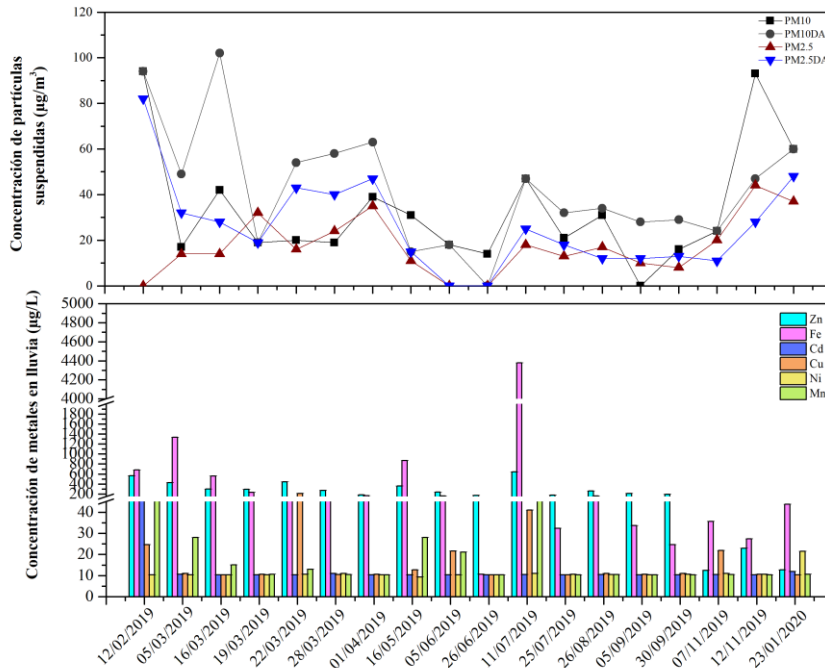


Figura 5. Concentración media de metales y de partículas suspendidas (PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$), un día antes del evento y durante el evento de lluvia, para el sitio Obispado. *DA= día antes del evento de lluvia.

Las partículas suspendidas PM_{10} son para la mayoría de los eventos considerados mayores un día antes del evento de lluvia (círculos grises) que, durante el evento de lluvia, lo que pudiera reflejar el efecto de arrastre que genera la precipitación. Sin embargo, existen casos en donde las PM_{10} son iguales antes y durante el evento de lluvia, específicamente para el día 12 de febrero 2019, 19 de marzo 2019, 05 de junio 2019, 11 de julio 2019, 07 de noviembre 2019 y 23 de enero 2020; o inclusive presentan una concentración mayor durante el evento de lluvia, como es el caso de los eventos del 16 de mayo 2019, 26 de junio 2019 y el 12 de noviembre 2019, esto para el caso del sitio Obispado (Figura 5), lo cual se puede relacionar a la baja cantidad de precipitación para estas fechas, tal como anteriormente se vio en la Figura 2.

En el caso del sitio Pueblo Serena (Figura 6) sucede una situación semejante que, con el sitio Obispado, fechas con baja cantidad de precipitación para este sitio manifiestan mayor o igual concentración de PM_{10} durante el evento que un

día antes del evento, específicamente 12 de febrero 2019, 19 de marzo 2019, 16 de mayo 2019, 26 de junio 2019, 11 de julio 2019, 07 y 12 de noviembre 2019, y 23 de enero 2020.

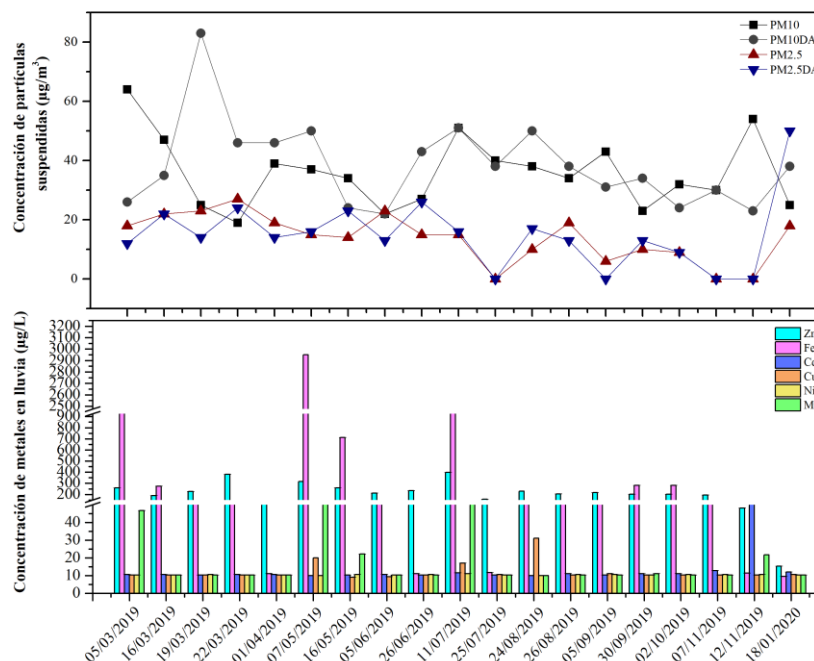


Figura 6. Concentración media de metales y de partículas suspendidas (PM_{10} y $PM_{2.5}$), un día antes del evento y durante el evento de lluvia, para el sitio Pueblo Serena. *DA= día antes del evento de lluvia.

Las figuras anteriores mostraron que no existe un patrón gráfico claro entre la concentración de $PM_{2.5}$ un día antes y durante el evento de lluvia respecto a la concentración de metales, para ninguno de los sitios representados (Figura 5 y 6), ya que no se observa un efecto de disminución de la concentración del material particulado dado por la precipitación. Esto puede deberse al tamaño de partícula de las $PM_{2.5}$ y que las gotas de lluvia no alcancen a generar un arrastre de estas, o la interacción con la precipitación sea menor que para las partículas PM_{10} .

Con la finalidad de identificar las posibles fuentes de emisión que contribuyeron a la generación de los elementos encontrados en las muestras de lluvia colectadas en este estudio se analizaron las trayectorias de vientos. Las trayectorias en retroceso de las masas de aire permiten identificar la procedencia y contribuciones de las fuentes de emisión de larga distancia, además de separar

sus efectos de las emisiones locales. Las Figuras 7 y 8 muestran la procedencia de las masas de aire que arribaron sobre el AMM, en donde se seleccionó al sitio Obispado para ejemplificar dichas trayectorias. Además, se utilizaron dos eventos específicos; uno colectado durante el final del invierno y otro durante el inicio del verano, con la finalidad de identificar de dónde provienen las masas de aire antes de que ocurrieran los eventos de lluvia y cómo se movieron dichas masas de aire durante el evento; se utilizaron trayectorias de retorno de 24 horas, a una altura de 500 m sobre el nivel del suelo.

La masa de aire del 05 de marzo de 2019 proviene del norte del país (línea azul) un día antes del evento de lluvia, que coincide con la temporada de frentes fríos para esta zona. Además, se observó una masa de aire proveniente del centro de México (línea roja) el día del evento de lluvia (Figura 7).

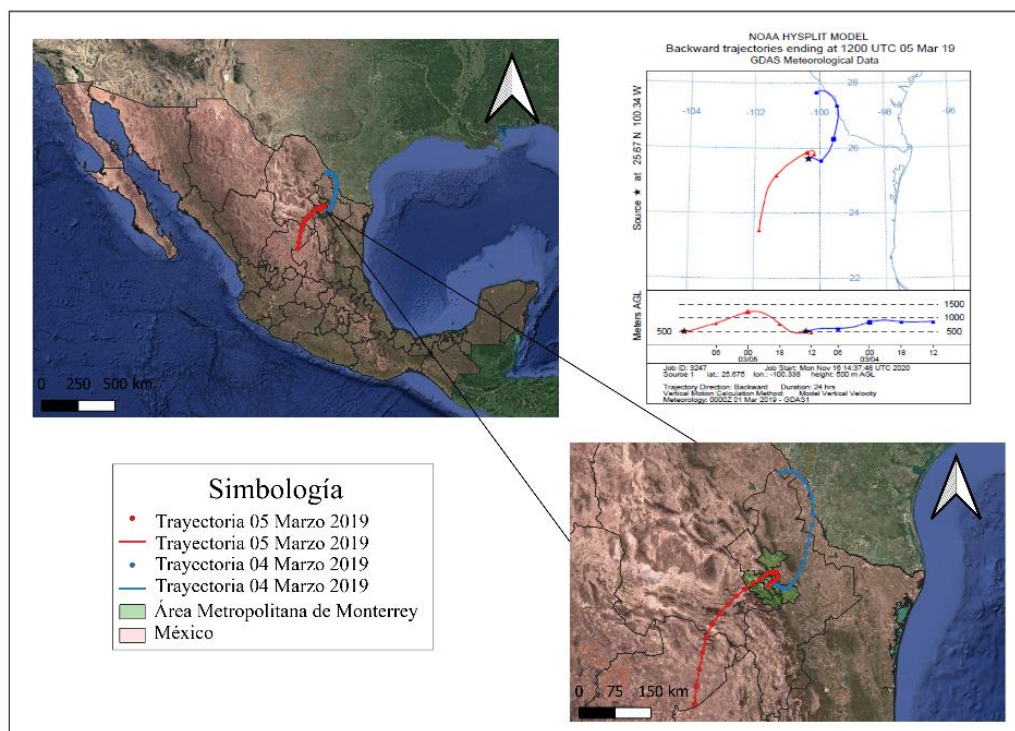


Figura 7. Trayectoria en retroceso de las masas de aire que arribaron al centro del Área Metropolitana de Monterrey durante el día 05 de marzo 2019.

Las masas de aire durante el 11 de julio de 2019 provienen del oriente del país, del estado de Tamaulipas específicamente; ambas trayectorias, las que arribaron un día antes y las prevalecientes durante el evento de lluvia colectado. Estas

trayectorias pueden verse influenciadas por las condiciones imperantes en el Golfo de México (Figura 8).

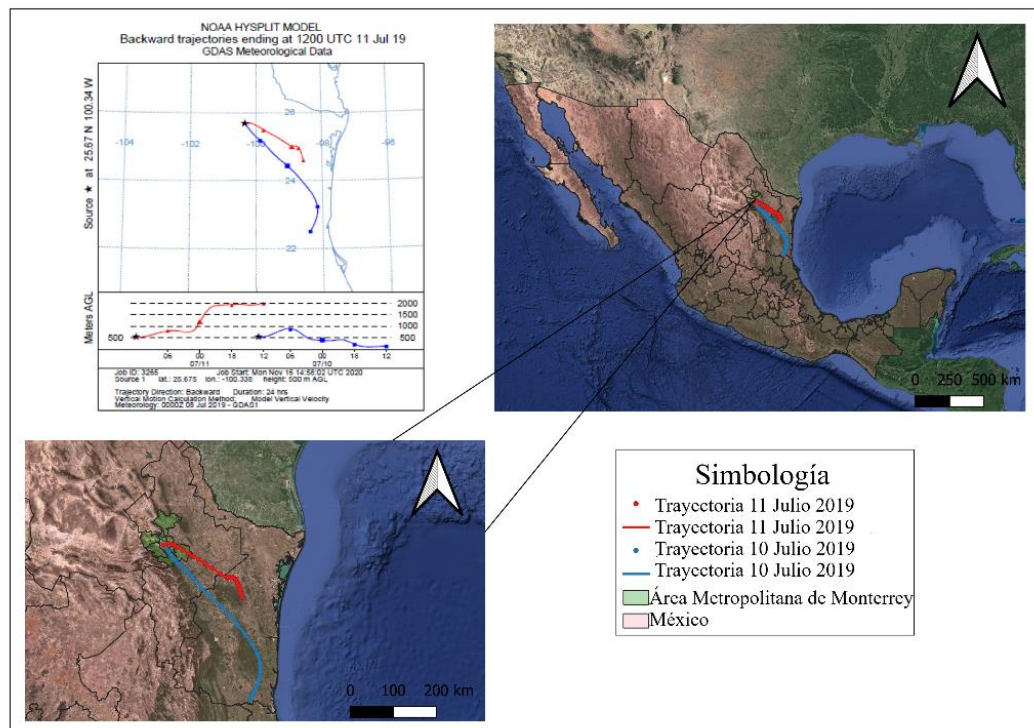


Figura 8. Trayectoria en retroceso de las masas de aire que arribaron al centro del Área Metropolitana de Monterrey durante el día 11 de marzo 2019.

Las trayectorias en retroceso simuladas para el AMM muestran que la influencia predominante de las masas de aire durante el verano (10 y 11 de julio 2019) provienen del Golfo de México, así como del noreste para el invierno (4 y 5 marzo 2019), donde las masas de aire frío tienen gran influencia en la dinámica atmosférica local. Sin embargo, dados los elementos analizados y las características de las partículas del AMM descritas anteriormente, en donde se identifica la presencia de metales pesados en la composición de estas, las emisiones se relacionan en gran parte con la industria metalúrgica. Se puede entender que la influencia de las fuentes de emisión de larga distancia tiene poca relevancia en comparación con las fuentes de emisión locales, al menos para los metales investigados en este estudio. Por lo cual, el AMM es considerada como una fuente potencial de emisiones en comparación con las fuentes de emisiones regional, de donde llegaron las masas de aire predominantes. Por tanto, convendría analizar las trayectorias de las masas de aire que se mueven desde

el AMM hacia el exterior para conocer sus posibles efectos en otras áreas aledañas.

3.2 Composición química

Los valores de los estadísticos descriptivos por sitio de monitoreo para pH, CE, precipitación y concentración de los metales estudiados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Estadísticas descriptivas de pH, CE ($\mu\text{S cm}^{-1}$) y concentración anual de metales ($\mu\text{g L}^{-1}$) por sitio de monitoreo.

Sitio de monitoreo	pH	EC	Precipitación	Zn	Cd	Fe	Cu	Ni	Mn
Cadereyta (N=32)									
Promedio	7.2	138.2	35.4	199.4	10.2	224.3	12.8	10.5	10.8
Error estándar	0.1	14.6	20.0	14.5	0.1	56.0	1.3	0.3	0.4
Desviación estándar	0.6	82.9	69.3	81.8	0.6	316.8	7.2	1.6	2.1
Valor mínimo	6.4	20.0	3.2	80.0	10.0	19.0	9.0	9.0	10.0
Valor máximo	8.4	410.0	252.2	415.4	11.9	1318.0	45.0	16.0	17.0
Escobedo (N=36)									
Promedio	7.1	154.2	25.6	173.7	10.2	109.8	12.1	10.0	11.0
Error estándar	0.1	16.4	16.3	16.7	0.1	19.7	0.7	0.0	0.6
Desviación estándar	0.7	98.6	63.0	100.1	0.6	118.4	4.2	0.0	3.6
Valor mínimo	6.2	10.0	2.7	25.7	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Valor máximo	8.6	391.0	252.2	440.0	11.9	400.0	24.0	10.0	31.3
Obispado (N=50)									
Promedio	7.2	182.2	22.1	263.4	12.6	443.7	25.7	10.7	21.3
Error estándar	0.1	22.8	2.5	23.4	1.4	126.0	6.8	0.4	3.6
Desviación estándar	0.5	161.0	45.4	165.7	9.8	891.0	48.1	2.8	25.7
Valor mínimo	6.5	20.0	1.3	12.4	10.0	10.0	10.0	9.0	10.0
Valor máximo	9.2	744.0	201.8	644.0	51.0	4396.0	214.0	21.5	127.0
Pastora (N=52)									
Promedio	7.1	206.9	23.0	210.1	10.3	299.6	14.9	10.0	20.3
Error estándar	0.1	26.2	1.8	15.0	0.1	76.8	1.1	0.0	3.6
Desviación estándar	0.5	188.9	36.8	108.5	0.8	553.5	7.8	0.3	26.0
Valor mínimo	5.9	10.0	1.8	15.8	10.0	10.0	10.0	10.0	3.0
Valor máximo	8.7	814.0	161.4	452.0	13.6	3337.0	34.0	12.0	155.0

Pueblo Serena (N=52)

Promedio	7.1	104.9	28.0	204.5	14.0	277.3	10.8	10.0	16.9
Error estándar	0.1	10.3	3.0	12.6	2.1	67.8	0.5	0.0	2.6
Desviación estándar	0.4	74.0	56.2	91.0	15.2	488.6	3.5	0.0	18.6
Valor mínimo	6.4	10.0	1.9	15.3	10.0	9.5	9.0	10.0	10.0
Valor máximo	8.3	350.0	252.2	402.0	74.6	2949.0	31.0	10.0	103.0

Santa Catarina (N=42)

Promedio	7.3	222.1	24.1	241.1	10.2	465.4	15.0	21.9	22.9
Error estándar	0.1	24.0	14.4	24.1	0.1	146.8	1.3	8.3	5.5
Desviación estándar	0.7	155.6	59.5	156.2	0.6	951.6	8.6	53.8	35.6
Valor mínimo	6.2	10.0	1.3	12.4	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Valor máximo	9.3	701.0	252.2	669.0	11.9	3712.0	37.0	26.0	149.0

Universidad (N=37)

Promedio	7.2	240.8	28.1	405.3	10.1	1090.8	28.4	10.7	35.6
Error estándar	0.1	30.8	13.6	46.0	0.1	358.0	9.3	0.5	12.0
Desviación estándar	0.5	187.2	57.9	280.1	0.5	2177.5	56.4	3.3	72.7
Valor mínimo	6.4	10.0	1.3	110.4	9.7	20.0	10.0	10.0	10.0
Valor máximo	8.2	720.0	252.2	1492.0	11.9	9329.0	345.0	30.0	424.0

El valor de pH promedio para todos los sitios de muestreo fue 7.2 ± 0.3 , con un valor mínimo de 5.9 y un máximo de 9.3. Las muestras de lluvia recolectadas durante el período de estudio mostraron un pH por encima del valor de fondo natural para el pH de la lluvia de 5.6, en todos los sitios de monitoreo (Charlson & Rodhe, 1982). Esta tendencia a la alcalinidad es consistente dentro del AMM debido al predominio de suelos calcáreos (Calcisol), los cuales influyen en la dinámica atmosférica neutralizando el pH de la lluvia (Ramírez-Lara et al., 2016). La conductividad eléctrica (CE) mostró un promedio de $177.8 \pm 8.7 \mu\text{S cm}^{-1}$, con un mínimo de $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ y un máximo de $814 \mu\text{S cm}^{-1}$. Esta alta variación podría explicarse por las condiciones cambiantes naturales con respecto a la estacionalidad y la dinámica de la contaminación en sí dentro del AMM, que puede volverse muy variable entre sitios y eventos de lluvia.

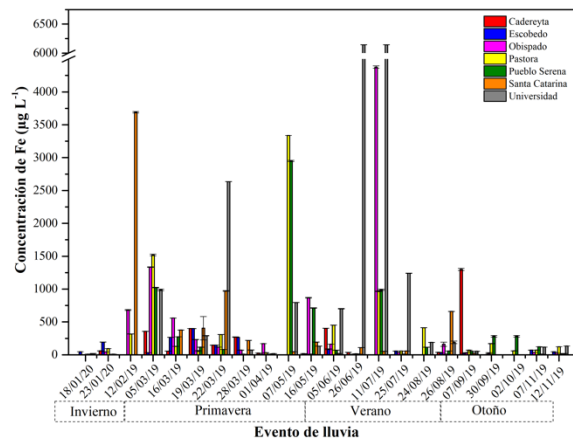
Las concentraciones de Zn y Fe mostraron los valores más altos en todos los sitios estudiados con respecto al resto de los metales. Además, se pudo notar

que el sitio Universidad registró los valores promedio más altos para estos dos elementos, así como para Cu y Mn ($Zn = 405.3 \pm 46.0 \mu\text{g L}^{-1}$, $Fe = 1090.8 \pm 358 \mu\text{g L}^{-1}$, $Cu = 28.4 \pm 9.3 \mu\text{g L}^{-1}$, y $Mn = 35.6 \pm 12 \mu\text{g L}^{-1}$) con respecto al resto de sitios. Las altas concentraciones de estos elementos en el sitio podrían estar relacionadas con la proximidad a fuentes de emisión de la industria metalúrgica. Se han asociado anteriormente valores importantes de concentraciones en el agua de lluvia para Fe y Zn con este sitio de monitoreo (Céron et al., 2014). Estos elementos pueden provenir tanto de fuentes naturales como antropogénicas debido a sus características morfológicas, ya que un estudio previo dentro de la zona demostró que cuando el material particulado muestra una morfología regular y cierto grado de simetría, características observadas en los materiales cristalinos, se asocia con emisiones naturales, mientras que las partículas con morfología esférica se asocian a fuentes antropogénicas (González et al., 2016). El sitio que mostró el valor promedio más alto para la concentración de Cd ($14 \pm 2.1 \mu\text{g L}^{-1}$) fue Pueblo Serena y la concentración más alta de Ni ($21.9 \pm 8.3 \mu\text{g L}^{-1}$) se encontró en el sitio de Santa Catarina.

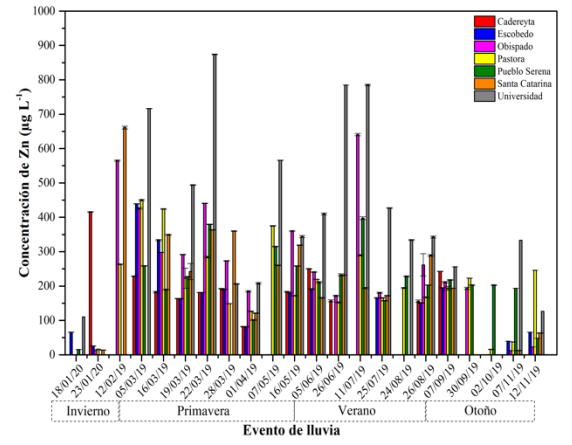
Las concentraciones de elementos observadas en este estudio son superiores a las reportadas para el Área Metropolitana de la Ciudad de México (AMCM) para todos los metales analizados, donde los valores promedio documentados para AMCM fueron: $Fe = 77.3$, $Cd = 0.8$, $Mn = 14.3$ y $Ni = 3.2 \mu\text{g L}^{-1}$ (García-Martínez, 2007). El AMM está sobre todo los valores reportados por García-Martínez (2007) para el área metropolitana de la Ciudad de México, que es el centro urbano más grande del país, la ciudad más poblada de Norteamérica y una de las ciudades urbanas más pobladas en el mundo. Además, al comparar los resultados del presente estudio con una investigación realizada para varias ciudades del centro-sur de México, los valores de Fe observados en este estudio para el sitio Universidad ($1090.8 \mu\text{g L}^{-1}$) superan los valores de todas las ciudades monitoreadas en el estudio del centro-sur de México (292 a $448 \mu\text{g L}^{-1}$). Asimismo, la concentración de Cd reportada para las ciudades del centro-sur de México (1 a $4 \mu\text{g L}^{-1}$) fue menor a los valores reportados en el presente estudio (10 a $13 \mu\text{g L}^{-1}$), así como los valores de concentración de Cu y Mn (Rivera-

Rivera et al., 2020). Esto significa que el AMM, en general, presenta concentraciones más altas de Fe y Cd en el agua de lluvia en comparación con otras ciudades mexicanas que también tienen una alta carga poblacional e industrial. Los estudios llevados a cabo en Gadanki, India, una zona rural tropical cerca de ciudades como Bengaluru y Chennai, mostraron valores promedio de Cd ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) cinco veces más altos que los reportados por este estudio, y valores promedio de Ni (600 a $1200 \mu\text{g L}^{-1}$) y Mn (30 a $100 \mu\text{g L}^{-1}$) que superan las concentraciones analizadas para dichos metales dentro del AMM. Sin embargo, con respecto a los valores de Zn, Gadanki reporta valores medios de 50 a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ que son más bajos que los encontrados para el AMM (199 a $405 \mu\text{g L}^{-1}$) (Jain, Madhavan, & Ratnam, 2019). Por otro lado, estudios realizados en Yatta, Palestina, en una zona árida donde el agua de lluvia es muy importante para el consumo humano y la agricultura, se consideró que la carga de metales pesados podría afectar directamente la salud humana. Este estudio arrojó valores de Fe de $137.6 \mu\text{g L}^{-1}$, que se encuentran por debajo de los reportados para el AMM, donde se alcanzaron valores de hasta $1090.8 \mu\text{g L}^{-1}$. A pesar de los bajos valores encontrados en Yatta para Fe, informaron que los valores de Fe excedían el límite para el índice de riesgo carcinogénico, por lo tanto, ponían en riesgo a los residentes locales, especialmente a los niños (Al-Khatib et al., 2019).

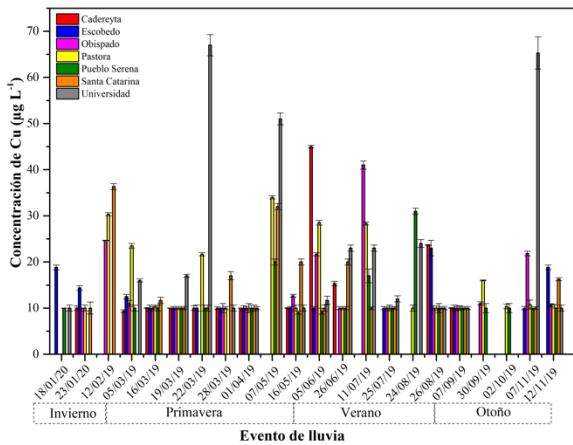
Las concentraciones de Fe, Zn, Cu y Mn mostraron variaciones claramente estacionales, mientras que Ni y Cd no presentaron ninguna variabilidad estacional. Las concentraciones de hierro y zinc fueron las más altas y variables durante el período de monitoreo para todos los sitios. El níquel y el cadmio mostraron las concentraciones más bajas, que se mantuvieron constantes durante todo el período de estudio. En la Figura 9 se muestra las distribuciones espaciales y temporales de las concentraciones de metales en la precipitación masiva.



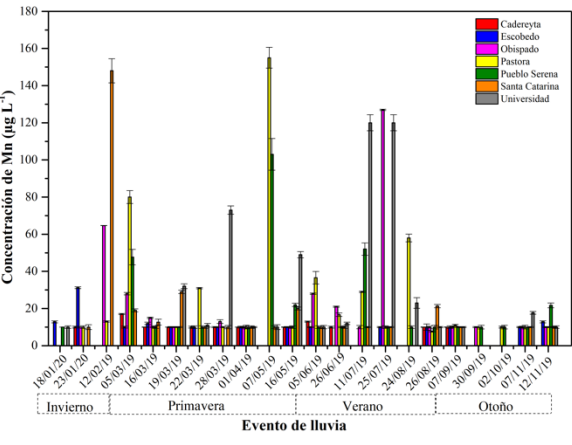
a)



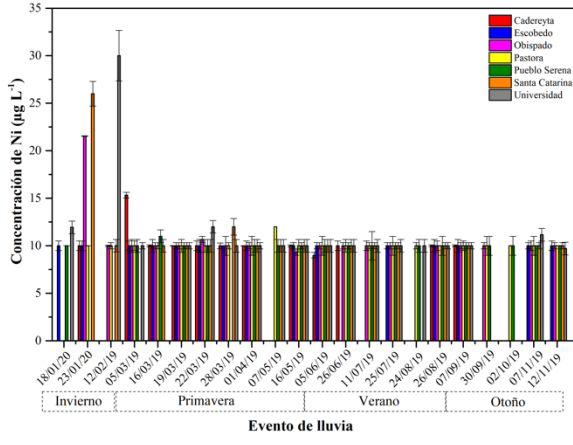
b)



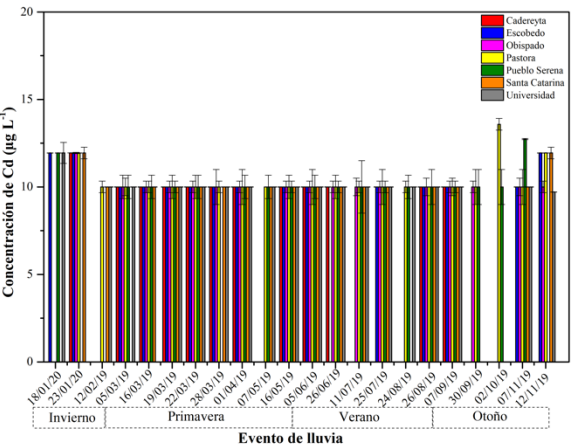
c)



d)



e)



f)

Figura 9. Distribución espacial y temporal de las concentraciones de metales en la precipitación masiva dentro del Área Metropolitana de Monterrey: a) Fe, b) Zn, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Cd. Los datos graficados son promedio \pm error estándar.

El orden descendente de los sitios de monitoreo para las concentraciones promedio de Fe fue el siguiente: Universidad > Santa Catarina > Obispado > Pastora > Pueblo Serena > Cadereyta > Escobedo, y para Zn el orden descendente de los sitios fue: Universidad > Obispado > Santa Catarina > Pastora > Pueblo Serena > Cadereyta > Escobedo.

El orden descendente global para los metales analizados fue el siguiente: Fe > Zn > Mn > Cu > Ni > Cd. La tendencia y el alcance de los valores medios para los metales estudiados se pueden observar para cada sitio de monitoreo en la Figura 10.

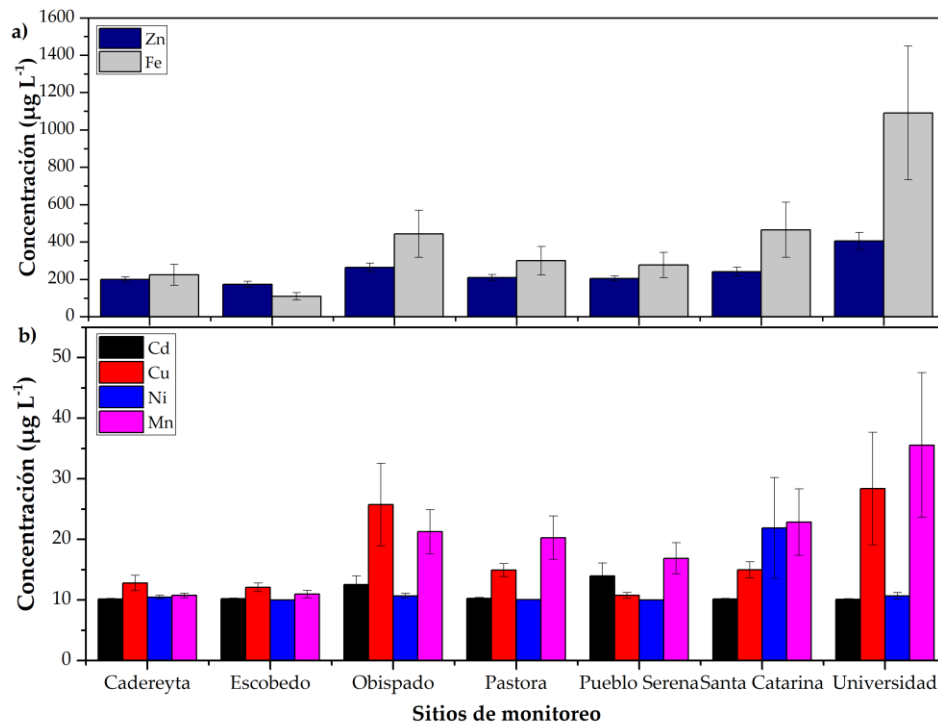


Figura 10. Concentraciones promedio de: a) Zn y Fe, b) Cd, Cu, Ni y Mn, para cada sitio de monitoreo. Los datos graficados son promedio \pm error estándar.

La prueba de Kruskal-Wallis no mostró diferencias significativas en los valores medios de la variable precipitación, pH, Cd y Ni entre los sitios de muestreo. En contraste, el análisis indicó diferencias significativas para los valores medios de CE, Zn, Fe, Cu y Mn entre los sitios de muestreo (Tabla 2). En cuanto a los eventos de lluvia, se encontraron diferencias significativas entre las fechas de muestreo para todos los parámetros analizados (precipitación, pH, CE y metales estudiados).

Tabla 2. Estadísticos del análisis de varianza de la prueba de Kruskal-Wallis entre los sitios de monitoreo y entre los eventos de lluvia.

Estadístico	PPT	pH	CE	Zn	Cd	Fe	Cu	Ni	Mn
Agrupado por sitios de monitoreo (gl=6)									
χ^2	9.623	3.69	26.56	38.11	6.23	13.35	34.72	8.7	17.32
p-valor	0.141 ^{NS}	0.72 ^{NS}	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}	0.40 ^{NS}	0.04 [*]	<0.001 ^{***}	0.19 ^{NS}	0.01 ^{**}
Agrupado por eventos de lluvia (gl=21)									
χ^2	156.51	195.68	183.33	143.3	168.53	128.97	109.06	62.22	121.25
p-valor	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}	<0.001 ^{***}

*($p \leq 0.05$) diferencias significativas. **($p \leq 0.01$) diferencias significativas. ***($p \leq 0.001$) diferencias altamente significativas. ^{NS}($p > 0.05$) No existen diferencias significativas. PPT=precipitación.

El Cd fue el elemento menos abundante en las muestras de agua de lluvia y el sitio Pueblo Serena (sitio urbano/de alto tráfico) mostró el valor promedio más alto de este elemento, este elemento había sido reportado previamente en muestras de suelo recolectadas de calles en el centro y sur del AMM, asociando su presencia principalmente con el tráfico vehicular y también con actividad industrial (Castillo-Nava et al., 2020; Valdez Cerda et al., 2011). Para el Ni, el sitio con el valor medio más alto fue Santa Catarina, donde este metal se asoció con las emisiones de una central de generación eléctrica y la quema de combustibles fósiles (González et al., 2018). Sin embargo, el análisis de Kruskal-Wallis mostró que no hubo diferencias significativas para los valores de Cd y Ni entre los sitios de muestreo. Esto podría estar relacionado a que estos elementos están asociados a fuentes de emisión comunes a lo largo de toda la cuenca urbana del AMM, como lo son las emisiones derivadas del tráfico vehicular, que mantienen un alto flujo en toda la zona urbana durante todo el año.

Cuando se llevan a cabo análisis de contaminación del aire, las correlaciones positivas entre dos metales indican regularmente que estos elementos provienen de la misma fuente de emisión, mientras que una correlación negativa muestra que provienen de diferentes fuentes (Chen, Zhou, Wu, Wang, & He, 2019). Con la finalidad de identificar la relación entre los metales analizados en la precipitación masiva se utilizó la prueba de correlaciones de Spearman (Tabla 3). El análisis mostró correlaciones significativas, moderadas y positivas entre Zn-Fe, Zn-Mn, Fe-Mn y Cu-Mn. Lo cual sugiere que estas especies podrían

emitirse a partir de una fuente de origen común. Además, se encontraron correlaciones significativas, bajas y negativas para Zn-Cd y Cd-Fe, y bajas-positivas para Zn-Cu, Fe-Cu y Cd-Ni.

Tabla 3. Coeficientes de correlación de Spearman para la concentración de metales en la precipitación masiva (las correlaciones de moderadas a fuertes >0.5 se muestran en negritas).

	Zn	Cd	Fe	Cu	Ni	Mn
Zn		-0.22**	.691**	.373**	.003	.582**
Cd			-.172**	.026	.141*	.012
Fe				.336**	-.002	.675**
Cu					.051	.533**
Ni						.113
Mn						

** Las correlaciones son significativas al nivel 0.01 (2 colas)

La correlación positiva moderada entre Zn-Fe, Zn-Mn, Fe-Mn y Cu-Mn sugiere que estos elementos tienen una fuente común, las fuentes que anteriormente se han asociado con estos elementos es la re-suspensión del suelo y fuentes antropogénicas tales como, la industria metalúrgica y emisiones vehiculares (Chen et al., 2019; González et al., 2016; Quiterio, Sousa da Silva, Arbilla, & Escaleira, 2004).

3.3 Índice de toxicidad potencial

El informe europeo de 2019 sobre la calidad del aire articula las preocupaciones de los países de la Unión Europea con respecto a la amenaza ambiental que representa la contaminación del aire para los ecosistemas y la salud humana. A pesar de las regulaciones ambientales, la entrada de metales tóxicos a través del agua de lluvia sigue siendo un tema relevante, especialmente debido a la capacidad de bioacumulación que estos elementos presentan cuando se incorporan al medio ambiente (EEA, 2019). Los metales como Cr, As, Cd y Pb destacan por su alta toxicidad a concentraciones relativamente bajas. Por esta razón, su biodisponibilidad en el medio ambiente representa un alto riesgo para

la salud de la vida silvestre y las personas. Además, otros metales que se consideran menos nocivos, como el Fe, Zn y Cu, pueden provocar efectos adversos para la salud en concentraciones moderadas (González et al., 2017). Los valores de toxicidad potencial (TP) calculados para la lluvia masiva analizada dentro del AMM se muestran en la Tabla 4. Se observaron valores de TP mayores a uno (TP > 1) solo para Cd y Fe, los cuales se obtuvieron utilizando como valor de referencia los límites máximos permisibles para agua potable, tanto de México como de Estados Unidos, dado que los límites para dichos metales son consistentes en ambas regulaciones.

El Cd mostró un riesgo potencial de toxicidad en todos los sitios de monitoreo, mientras que el Fe mostró un riesgo potencial solo para los sitios Universidad (TP = 3.64), Obispado (TP = 1.48), Pastora (TP = 1) y Santa Catarina (TP = 1.55). Por otro lado, el Zn, Cu y Mn no representaron riesgo potencial de toxicidad según los valores de TP obtenidos que fueron menores a uno en todos los casos (TP < 1).

Tabla 4. Valores de Toxicidad Potencial (TP) de los metales evaluados bajo dos límites máximos permisibles diferentes (MCL de la EPA-EUA y NOM-127-SSA1-1994-México) para cada sitio de monitoreo.

Sitio de monitoreo	Cd		Fe		Zn		Cu		Mn	
	EPA	NOM	EPA	NOM	EPA	NOM	EPA	NOM	EPA	NOM
Cadereyta	2.036	2.036	0.748	0.748	0.040	0.040	0.013	0.006	0.215	0.072
Escobedo	2.043	2.043	0.366	0.366	0.035	0.035	0.012	0.006	0.220	0.073
Obispado	2.515	2.515	1.479	1.479	0.053	0.053	0.026	0.013	0.425	0.142
Pastora	2.059	2.059	0.999	0.999	0.042	0.042	0.015	0.007	0.406	0.135
Pueblo Serena	2.799	2.799	0.924	0.924	0.041	0.041	0.011	0.005	0.338	0.113
Santa Catarina	2.037	2.037	1.551	1.551	0.048	0.048	0.015	0.007	0.457	0.152
Universidad	2.027	2.027	3.636	3.636	0.081	0.081	0.028	0.014	0.711	0.237

Los valores de TP > 1 se muestran en negritas.

El Cd representa un riesgo potencial de toxicidad en toda el AMM según lo obtenido por la Tabla 4. Estudios anteriores, del 2011 y 2015, reportan que el contenido de Cd en el suelo del AMM observa valores promedio de 7.5 mg kg^{-1} y 0.38 mg kg^{-1} de suelo seco, respectivamente. Además, el análisis de 2015 determinó que las zonas más afectadas son el sur y noreste del AMM, y según los índices de geo acumulación, el Cd mostró valores de riesgo entre moderados y considerables (Castillo-Nava et al., 2020). Los niveles de Cd encontrados en suelo se relacionaron con la influencia de la actividad industrial, talleres mecánicos y gasolineras (Valdez Cerda et al., 2011). Sin embargo, en el presente estudio, el sitio que mostró los valores más altos de TP para Cd fue Pueblo Serena, que es un sitio residencial y comercial, donde sus habitantes consideran que la calidad ambiental es mejor que para el resto del AMM, ya que se ha observado regularmente niveles bajos de los contaminantes atmosféricos criterio, como por ejemplo PM_{10} y $\text{PM}_{2.5}$, de acuerdo con la normativa aplicable (NOM-172-SEMARNAT-2019). Por este y otro motivos, la expansión habitacional ha tenido un auge en los últimos años hacia esa zona. Sin embargo, el tráfico vehicular de la Carretera Nacional No, 85 puede influir en las condiciones atmosféricas de este sitio, dada la alta carga vehicular que se observa en dicha avenida. Esto podría explicar los altos niveles de Cd en Pueblo Serena, ya que por su crecimiento residencial y comercial, el tráfico ha aumentado drásticamente, y como ya se había mencionado anteriormente, este elemento se ha asociado con la quema de combustibles fósiles y las emisiones vehiculares (Siudek & Frankowski, 2017). De igual manera, es importante resaltar que se requieren más estudios para evaluar la presencia de cadmio y más específicamente su potencial de toxicidad en la región sur del AMM.

Los valores de TP obtenidos para Cd en este estudio, que presenta un riesgo en toda el AMM, están muy por debajo a los reportados por Keresztesi et al. (2020), los cuales establecieron valores de TP para este elemento de 14.33 en el área de Baile Herculane, Rumanía y 7.49 para la ciudad de Moldavia Noua (Keresztesi, Nita, Birsan, et al., 2020). A pesar de que, en comparación con dichas ciudades, el valor de TP encontrado para el AMM sea mucho más bajo,

la preocupación por el riesgo a la salud humana es grave si se considera que las regulaciones mexicanas son comúnmente menos restrictivas que en otros países, como el caso de Estados Unidos y la Unión Europea, aunado a que para México en algunos casos la implementación y vigilancia de las leyes es escasa. Adicionalmente, muchas regiones agrícolas importantes, que producen alimentos, están cercanas a ciudades industrializadas que presentan grandes problemas de contaminación. Asimismo, el control de la deposición de metales que pueda afectar cultivos, cuerpos de agua y ecosistema no cuenta con ningún tipo de regulación o vigilancia específica por parte de las agencias gubernamentales en México. A la fecha la única medida implementada en el país es el monitoreo de la deposición húmeda y seca dentro del Área Metropolitana de la Ciudad de México, y esta es la única zona que cuenta con un sistema de monitoreo de deposición, constante y estandarizado (Gobierno de la Ciudad de México, 1998). Este sistema de monitoreo no se ha implementado en otras ciudades mexicanas, como en ciudades altamente contaminadas como el AMM.

3.4 Análisis de correspondencia canónica

El análisis de correspondencia canónica (ACC) se utilizó para determinar las relaciones entre dos conjuntos de variables: la deposición de metales (Fe, Zn, Mn, Cu, Ni y Cd en mg m^{-2}) y las variables ambientales (humedad relativa, dirección del viento y velocidad, y material particulado). Las combinaciones lineales de cada conjunto se maximizaron de tal manera que la correlación entre ambos conjuntos fue lo más alta posible. El ACC permite identificar cómo la presencia de metales en el agua de lluvia puede explicarse por variables ambientales. La Figura 11 muestra el diagrama obtenido de las correlaciones canónicas entre los dos grupos, que incluye los datos de todos los sitios de monitoreo y todos los eventos analizados.

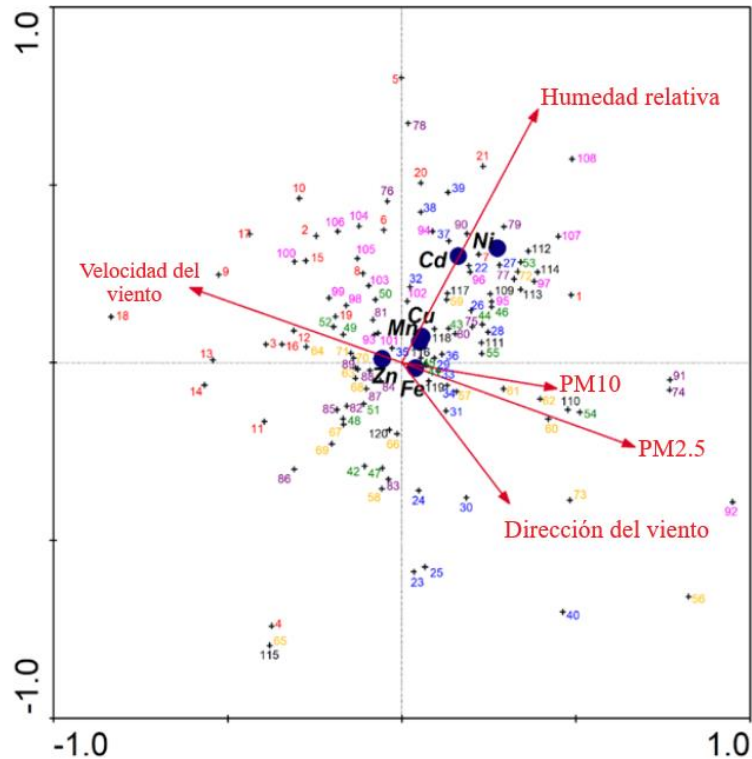


Figura 11. Gráfico del análisis de correspondencia canónica entre concentraciones de metales (en negrita) y variables ambientales (flecha roja) para todos los sitios estudiados. Los números con diferentes colores representan los eventos para cada sitio: rojo (Pastora), verde (Escobedo), amarillo (Obispado), azul (Pueblo Serena), morado (Universidad), magenta (Santa Catarina) y negro (Cadereyta).

Los valores de los ejes y las correlaciones canónicas se muestran en la Tabla 5. El Eje 1 (horizontal), que explica el fenómeno en un mayor porcentaje, muestra una correlación entre los metales analizados y las variables ambientales de 0.398 y explica 62% de la variabilidad del fenómeno. El siguiente eje más relevante es el eje 2 (vertical), que muestra una correlación de 0.248. Ambos ejes explican en conjunto un 86% de la variabilidad del fenómeno. A pesar de esto, la correlación entre metales y variables ambientales es relativamente baja. Esto sucede debido a que solo dos metales (Ni y Cd) están correlacionados con una variable ambiental (humedad relativa) de todo el conjunto de metales analizados (6) y las variables ambientales (5), por tanto, las correlaciones globales de cada eje son bajas.

Tabla 5. Valores de los ejes del análisis de correspondencia canónica correspondiente a la Figura 10.

Ejes	1	2	3	4	Inercia Total
Eigenvalores	0.061	0.024	0.012	0.002	1.163
Correlación metales-ambientales	0.398	0.248	0.184	0.249	
Porcentaje de varianza acumulada					
De metales	5.2	7.2	8.2	8.4	
De la relación metales-ambientales	62.2	86.4	98.3	100	
Suma de todos los eigenvalores					1.163
Suma de los eigenvalores canónicos					0.098

El análisis de ACC para todo el conjunto de datos muestra que las correlaciones más altas se encontraron entre Ni y Cd con la humedad relativa. El Fe está asociado con partículas, aunque su relación fue baja porque se encuentra muy cerca del origen. El Zn parece estar más relacionado con la velocidad del viento, aunque la relación también fue baja. Finalmente, Mn y Cu también estuvieron más relacionados con la humedad relativa, aunque esta relación fue menor que la mostrada por Cd y Ni. Si bien se esperaba, dada la naturaleza del fenómeno analizado, que la presencia de metales en la precipitación masiva estaría influenciada por material particulado y la dirección del viento, las correlaciones más altas se encontraron respecto a la humedad relativa, mientras que las menores se encontraron para la dirección y velocidad del viento, y el material particulado.

La correlación más fuerte entre Cd y humedad relativa pudiera deberse a que la presencia de dicho metal no está relacionada con el material particulado, sino que se encuentra asociado a fenómenos precursores de niebla o nubes. Esta tendencia podría explicarse ya que algunos estudios muestran que hay metales que tienden a tener mayores flujos de deposición vía húmeda en comparación con otros, dada su naturaleza de solubilidad, donde se considera que el potencial de dilución es el siguiente: Zn > Cd > Cu > Ni > Pb > Cr (Gunawardena, Egodawatta,

Ayoko, & Goonetilleke, 2013; Siudek & Frankowski, 2017). Por tanto, se podría considerar que la humedad relativa y la solubilidad actúan juntas para promover la presencia de Cd en la precipitación masiva dentro del AMM en mayor proporción que el resto de las variables ambientales estudiadas.

El análisis de correspondencia canónica (ACC) mostro valores bajos entre las correlaciones, aunado a que la inercia total del fenómeno es baja, por lo cual se opto por analizar el mismo conjunto de datos a través de un análisis factorial de reducción de dimensiones por componentes principales (ACP), el cual se muestra en la Tabla 6. Los resultados del ACP son semejantes y consistentes con el ACC, ya que se observó que nuevamente el Cd y la humedad relativa están relacionadas entre sí para este conjunto de datos, que representa el fenómeno de deposición masiva estudiado durante el periodo de muestreo (2019-2020). Cabe destacar que se seleccionaron los componentes con eigenvalores mayores a 1, de los cuales se obtuvieron 4 componentes principales, que en conjunto explican un 72.96% de la varianza total del fenómeno. Como puede observarse el componente número 4 corresponde al conjunto conformado por la humedad relativa y el Cd.

Tabla 6. Cargas de los factores del Análisis de Componentes Principales para el conjunto de datos de concentración de metales y variables ambientales. Las cargas > 0.7 se muestran en negritas.

Variable	CP1	CP2	CP3	CP4
Humedad relativa		0.113	-0.183	0.783
Dirección del viento			0.884	
Velocidad del viento			-0.884	
PM ₁₀		0.884		-0.155
PM _{2.5}		0.919		0.115
Zn	0.737	-0.191		-0.247
Cd		-0.16	0.207	0.718
Fe	0.848			
Cu	0.779		0.110	
Mn	0.874			0.166
Eigenvalor	2.718	1.838	1.474	1.267
% de varianza	27.178	18.378	14.376	12.672
% de la varianza acumulada				72.963

Nota: Componentes extraídos con el método de rotación Varimax con normalización de Kaiser.

CAPÍTULO II. VARIACIÓN ESTACIONAL DE LA DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA A LO LARGO DE UN GRADIENTE DE URBANIZACIÓN EN NUEVO LEÓN, MÉXIC



Fotografía desde la parte superior de uno de los colectores de lluvia instalados en el sitio Universidad después del evento relacionado con el huracán Fernand.

Este Capítulo fue publicado según la descripción dada a continuación:
Loya-González, D., Cantú-Silva, I., González-Rodríguez, H., López-Serna, D.,
Alfaro-Barbosa, J.M. 2021. Seasonal variation of atmospheric bulk deposition
along an urbanization gradient in Nuevo Leon, Mexico. *Atmósfera*. 1-46
<https://doi.org/10.20937/ATM.52943>

Resumen

La deposición atmosférica en masa se estudió a lo largo de un gradiente de urbanización en el estado de Nuevo León, durante un período de un año, monitoreando siete sitios dentro del Área Metropolitana de Monterrey (AMM) y dos sitios rurales (Allende y Linares). Se evaluaron un total de 32 eventos de lluvia. Se encontró un pH promedio de 7.15 ± 0.02 , lo que indica la presencia de sustancias neutralizantes en el agua de lluvia, así como una conductividad eléctrica promedio de $153.96 \pm 6.83 \mu\text{S cm}^{-1}$. La deposición acumulada anual sigue el orden descendente $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni}$ y no muestra diferencias significativas entre áreas urbanas y rurales, con excepción de Ca ($p = 0.017$). El Análisis de Componentes Principales muestra que los metales (Cu, Zn, Ni, Mn y Cd) representan una vía importante en el fenómeno de deposición atmosférica y este comportamiento se mantiene a través del gradiente de urbanización. La deposición atmosférica estacional mostró que Zn, Fe, Cd, Cu, Ni, Mn, Ca y Mg es mayor durante el otoño y K durante el invierno. Los factores de enriquecimiento muestran que Zn y Cd estaban muy enriquecidos, Cu y Ni moderadamente enriquecidos, y Ca, K y Mn no estaban enriquecidos. Finalmente, las trayectorias en retroceso para los sitios rurales mostraron que para el sitio Allende se observa un posible arrastre de contaminantes durante el verano, ya que las corrientes de viento provienen preferentemente de la parte norte del AMM.

Palabras clave: deposición masiva, variaciones estacionales, gradiente de urbanización, metales, análisis de componentes principales.

Abstract

Bulk atmospheric deposition was studied along an urbanization gradient in the state of Nuevo Leon, during a yearlong period, through the monitoring of seven sites within the Metropolitan Area of Monterrey (MAM) and two rural sites (Allende and Linares). A total of 32 rainfall events were collected. An average pH of 7.15 ± 0.02 was found, which indicates the presence of neutralizing substances in the rainwater, as well as an average in Electrical Conductivity of $153.96 \pm 6.83 \mu\text{S cm}^{-1}$. The annual accumulated deposition follows the descending order $\text{Ca} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni}$ and does not show significant differences between urban and rural areas, with the exception of Ca ($p = 0.017$). The Principal Component Analysis showed that metals (Cu, Zn, Ni, Mn, and Cd) represent an important pathway in the deposition phenomena and this behavior is maintained through the urbanization gradient, which denotes that the rural areas could be connected to the air basin of the MAM. Seasonal deposition showed that Zn, Fe, Cd, Cu, Ni, Mn, Ca, and Mg are higher during autumn and K during winter. Enrichment factor values shows that Zn and Cd were highly enriched, Cu and Ni were moderately enriched, and Ca, K, and Mn were not enriched. Finally, backward trajectories for rural sites showed that only for the Allende site a possible carry-over of pollutants is observed during the summer, since the wind currents come preferably from the northern part of the MAM.

Keywords: bulk deposition, seasonal variations, urbanization gradient, metals, Principal Component Analysis.

1.Introducción

La contaminación del aire es un problema mundial causado principalmente por el rápido crecimiento demográfico, la urbanización descontrolada, la industrialización, la alta carga de vehículos y la deforestación. Esto aumenta el daño al medio ambiente, lo que genera problemas como la acidificación de los océanos y el suelo, la degradación de los ecosistemas y amenaza la salud humana (Khaniabadi et al., 2017; Nowak, Hirabayashi, Doyle, McGovern, & Pasher, 2018).

El transporte de contaminantes ocurre debido a especies o partículas volatilizadas. Las partículas en suspensión (polvo y aerosol) juegan un papel importante en el transporte de contaminantes alrededor del medio ambiente, específicamente aquellas que tienen baja volatilidad y alta solubilidad acuosa (Csavina et al., 2012).

La deposición atmosférica de contaminantes (secos o húmedos) es un mecanismo eficaz para eliminar gases y partículas de la atmósfera. La deposición seca consiste en un mecanismo de remoción por transferencia turbulenta a través del asentamiento gravitacional sobre una superficie (tierra, agua, edificios o plantas) (Izquierdo & Avila, 2013). La deposición húmeda se da gracias a que las partículas y aerosoles que existen en la atmósfera, cuya composición química es afín a las moléculas de agua (hidrofílicas), actúan como núcleos de condensación de nubes. Dos mecanismos dominan este proceso; el primero consiste en que el contaminante reacciona con el vapor de agua, formando las gotas de agua y generando productos secundarios que luego precipitan, este mecanismo se conoce como “desbordamiento” o *wash-out*. El segundo mecanismo se da debido a la remoción de contaminantes por impacto, se denomina “lavado” o *rain-out*, sucede cuando las gotas de lluvia colectan partículas que se encuentran debajo de la nube a lo largo de su caída (Zheng, Xu, Li, Chen, & Li, 2019).

La deposición seca y húmeda varía de una región a otra, lo que refleja las características de la contaminación de una región particular (Anil, Alagha, & Karaca, 2017; Szép et al., 2017). Los contaminantes de la atmósfera que se

pueden depositar vía húmeda o seca, cuando se colectan en conjunto se denominan deposición en masa o deposición masiva. La deposición en masa se produce porque el colector de muestras combina la deposición seca y húmeda que se sedimenta dentro de un mismo recipiente durante el periodo de muestreo (Alves et al., 2018). Esto se debe a que el colector permanece abierto durante todo el período de muestreo. Los colectores en masa, convenientemente ubicados para la inspección diaria, pueden dar resultados que son de un 10 a 30% más altos que los obtenidos con colectores especializados en deposición húmeda (Granat, Suksomsankh, Simachaya, Tabucanont, & Rodhe, 1996).

La deposición de iones mayores (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) y metales se ha estudiado globalmente en muchas áreas urbanas y rurales de todo el mundo (Facchini Cerqueira et al., 2014; Moreda-Piñeiro et al., 2017; Sharma & Kulshrestha, 2020; Wright, Zhang, Cheng, Aherne, & Wentworth, 2018; Wu et al., 2018). El monitoreo de la deposición de dichas sustancias desde la atmósfera hacia la superficie permite identificar y prevenir los efectos que podrían tener dichas sustancias sobre la vegetación o las características del suelo.

En el estado de Nuevo León (NL), al noreste de México, el Área Metropolitana de Monterrey (AMM) es una de las áreas más industrializadas, pobladas y contaminadas de México y América Latina (González et al., 2017). Años atrás se realizaron algunos estudios sobre las características y el mecanismo de la deposición vía húmeda, pero solo se ha tenido en cuenta un punto de muestreo dentro del AMM (Céron et al., 2014; Ramírez-Lara et al., 2016). El AMM no cuenta con estaciones de monitoreo de deposición húmeda o seca; de hecho, en México la única red oficial de monitoreo de depósito atmosférico se encuentra dentro del Área Metropolitana del Valle de México. Hasta el momento no se ha realizado ningún estudio para determinar la posible dispersión de contaminantes hacia las zonas rurales aledañas al AMM. Además, no existen estudios documentados que incluyan tantos puntos de monitoreo para esta área del país como se ilustra en el presente estudio.

2. Metodología

2.1 Área de estudio

El estudio se llevó a cabo dentro del Área Metropolitana de Monterrey, así como dos áreas rurales en NL (Linares y Allende). La descripción de los sitios considerados dentro del AMM se puede observar en la sección 2.1 del Capítulo 1 de este documento.

Las zonas rurales consideradas se clasifican como turísticas y agrícolas/citrícolas dada las condiciones de la región (Alcalá Escamilla & López López, 2017). Para dichas zonas el clima es semicálido y subhúmedo, con lluvias de verano con un promedio de 749 mm, una temperatura promedio anual de 22 °C para Linares y 15.8 °C para Allende, con temperaturas que van desde los -2.4 °C hasta los 40.1 °C en ambos sitios (INAFED, 2010).

Los puntos de muestreo en las zonas rurales se ubicaron dentro de las instalaciones educativas de la Universidad Autónoma de Nuevo León; en la Facultad de Ciencias Forestales para el sitio Linares y en la Preparatoria No. 13 para el sitio Allende. Estos puntos estaban cercanos a áreas agrícolas y áreas naturales de matorral.

En la Tabla 6 se muestra la ubicación de los sitios de monitoreo, la altitud y la distancia del sitio de monitoreo al centro de Monterrey, considerándolo como el punto central desde donde se inicia el muestreo. El muestreo dentro del área metropolitana se eligió con una tendencia preferencial del centro al sur de la ciudad, tomando solo un punto al norte (General Escobedo), con el fin de conectar el AMM con la región sur del estado de Nuevo León, a través de la Carretera Nacional No. 85. La Carretera Nacional No. 85 es una importante vía de acceso para el estado de NL, ya que conecta el centro y sur de México con el AMM, permitiendo un importante intercambio comercial en la zona y generando así una alta carga de tráfico vehicular. Las áreas rurales seleccionadas son regiones de importancia comercial para el estado (Allende y Linares). Además, de la relevancia de sus productos agrícolas y artesanales, estas son regiones que cuentan con áreas recreativas para la población que vive en el AMM, las cuales son visitadas con frecuencia los fines de semana o durante vacaciones.

Tabla 7. Ubicación de los sitios de monitoreo, altitud y distancia al centro del Área Metropolitana de Monterrey.

Número en el mapa	Nombre del sitio	Coordenadas		Altitud (m)	Distancia al centro (km)
		Latitud (O)	Longitud (N)		
1	Escobedo	25°48'2"	100°20'39'	528.61	14.71
2	Universidad	25°43'45'	100°18'39'	516.97	6.44
3	Obispado	25°40'29'	100°20'30'	589.01	3.26
4	Pastora	25°40'3'	100°14'53'	495.6	6.18
5	Pueblo Serena	25°34'33'	100°14'54'	611.39	12.30
6	Santa Catarina	25°40'32'	100°27'53'	693.71	15.63
7	Cadereyta	25°36'2'	99°59'44'	332.98	32.51
8	Allende	25°17'15'	100°0'33'	438.92	52.16
9	Linares	24°47'45'	99°32'28'	379.53	124.15

La ubicación de cada sitio de monitoreo y los municipios que se consideraron para realizar el presente estudio se muestran en la Figura 12.

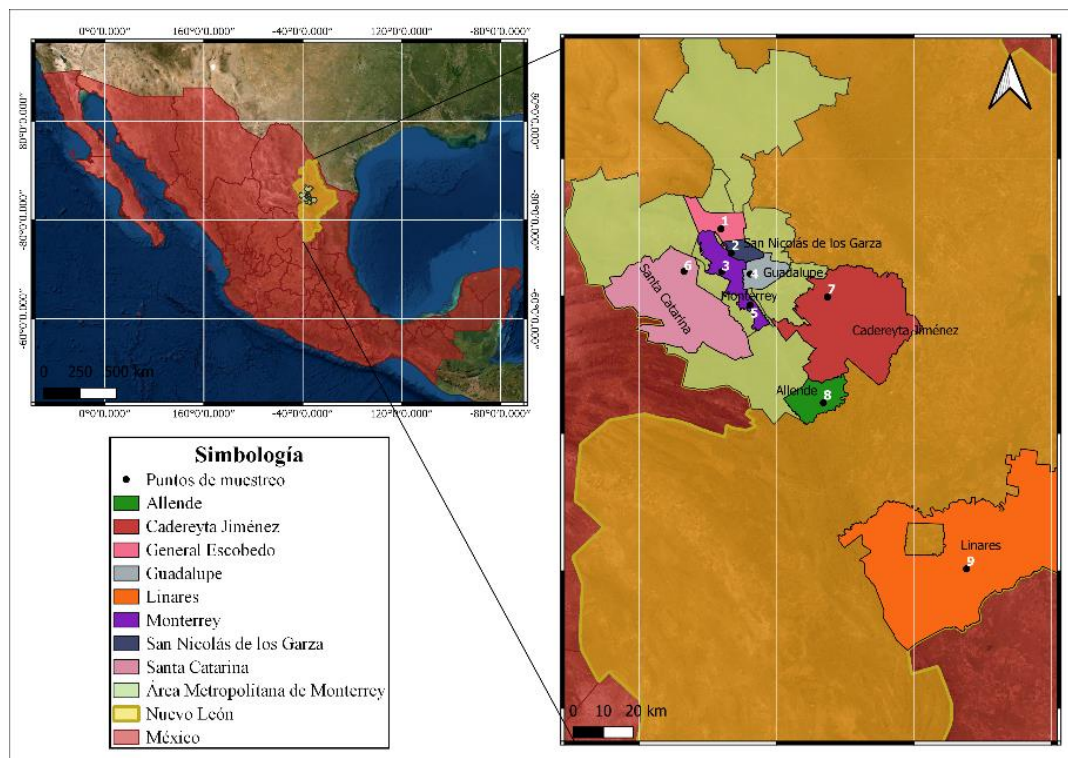


Figura 12. Ubicación de los sitios de monitoreo a través del gradiente de urbanización estudiado. Los puntos negros en la figura denotan los sitios descritos en la Tabla 6.

2.2 Método de muestreo

En los nueve puntos de monitoreo seleccionados, las muestras de deposición atmosférica se recolectaron en un muestreador no automático, de depósito en masa. Los colectores utilizados en el presente estudio se describen en Loya-González et al. (2020). Se colocaron tres muestreadores para cada sitio seleccionado sobre el techo de la estación de monitoreo ambiental con el objetivo de obtener réplicas para cada sitio.

El período de monitoreo fue de un año: desde el 30 de enero de 2019 al 30 de enero de 2020. La recolección de muestras se realizó después de cada evento de lluvia, considerando un evento de lluvia singular con ocho horas de período seco entre eventos (Yáñez-Díaz et al., 2014).

El procedimiento de recolección de muestras, su conservación y el proceso para reinstalar los colectores en su posición de monitoreo se describe en la sección 2.2 del Capítulo 1 de este documento.

2.3 Análisis químico

Antes de realizar el análisis químico, todas las muestras de agua de lluvia se filtraron a través de filtros Whatman® No. 42 para reducir el volumen de sólidos en suspensión y minimizar los riesgos de obstrucción en el sistema de succión del instrumento de medición. Posteriormente, se tomaron 50 mL de la muestra para digestión ácida, siguiendo el método US EPA 3010A, con el fin de eliminar la materia orgánica presente y así proceder a la medición de los elementos seleccionados (Ca, K, Mg, Mn, Zn, Fe, Cu, Ni, Pb, Cd y Cr). El resto de la muestra se mantuvo refrigerada a 4 °C para su posterior análisis. Para las muestras y la preparación de la solución estándar, se utilizó agua de 18.2 MΩ y HNO₃ ultrapuro. Se preparó una solución mixta de calibración a partir de soluciones estándar de cada elemento (Accu Standard) en HNO₃ al 1% (v/v). Este stock se diluyó para la calibración del MP-AES en el rango de 1 a 20 mg L⁻¹ para Ca y de 1 a 50 mg L⁻¹ para K y Mg. La determinación de metales se realizó mediante el procedimiento descrito en Loya-González et al. (2020). El análisis de la muestra se llevó a cabo en un espectrómetro de emisión atómica modelo 4200 MP-AES

marca Agilent Technologies. Por tanto, el ciclo analítico del MP-AES 4200 consistió en 30 segundos de toma de muestra, 15 segundos para estabilizar, luego la lectura de elementos en longitudes de onda preseleccionadas y finalmente enjuague con HNO₃ 1% (v/v) durante 30 segundos. El análisis de regresión se realizó para los analitos, para los cuales el resultado sugirió una calidad de datos aceptable ($R^2 = 0.996$; $p \leq 0.01$, promedio para todos los analitos).

2.4 Análisis estadístico

Para realizar el análisis estadístico se utilizó la deposición atmosférica en masa calculada para cada evento. El flujo de elementos depositados se calculó multiplicando la concentración (mg L^{-1}) del elemento medido en el espectrofotómetro, por el volumen (L) de muestra recolectada, dividido por el área ocupada por el colector (0.0398 m^2), luego se multiplicó por un factor de 25 para extrapolar a 1.0 m^2 .

Para la deposición atmosférica en masa acumulada anual por sitio de muestreo, se realizó una prueba de Shapiro-Wilk ($p = 95\%$) para verificar los supuestos de distribución de datos, donde se encontró que el Cu, Ni, Mn, Ca y K siguen una distribución normal, mientras que el Zn, Fe, Cd y Mg no presentaron una distribución normal. Por tanto, para comparar los sitios de monitoreo y las áreas urbanas con las rurales, se aplicó una prueba de T para el primer grupo de elementos y una prueba U de Mann-Whitney ($p = 95\%$) para el resto.

Asimismo, para verificar si existen diferencias en la deposición atmosférica entre los sitios de monitoreo, eventos de lluvia, estaciones del año y áreas (rurales *versus* urbanas) se aplicó una prueba de Kolmogorov-Smirnov ($p = 95\%$), encontrando que los datos no mostraron una distribución normal. Por tanto, se eligió el uso de la prueba de Kruskal-Wallis ($p = 95\%$). Posteriormente, cuando se encontraron diferencias significativas se aplicó una prueba post hoc de Kruskal-Wallis para identificar las parejas que diferían entre sitios de monitoreo, eventos de lluvia y estaciones. Se realizó un análisis de correlación de Spearman

para detectar las relaciones entre los elementos y así tratar de entender las posibles fuentes de origen de los elementos encontrados en el depósito.

Con el fin de reducir las variables y poder explicar todo el conjunto de datos con mayor claridad, se llevó a cabo un análisis factorial de reducción de dimensiones por componentes principales (ACP), que se aplicó al conjunto completo de datos. Asimismo, se realizó un análisis de componentes principales para cada estación del año, con el fin de conocer si los elementos que forman a cada componente cambiaron a lo largo de las temporadas.

Para la realización de los análisis estadísticos se utilizó el software SPSS® (Statistical Package for Social Sciences, versión 22 para Windows, SPSS Inc., Chicago, IL) y el software RStudio © (RStudio, versión 1.2.5033 para Windows, 2009 -2019, RStudio, Inc.).

2.5 Factores de Enriquecimiento

Los factores de enriquecimiento (FE) se han utilizado desde los años 70 para discriminar entre fuentes oceánicas, terrestres y otras fuentes potenciales de elementos en la atmósfera de regiones remotas (Ediagbonya, 2016). Considerando que la variación existente en la concentración de un determinado elemento en el medio ambiente se debe a su composición litológica natural, la presencia de este en cantidades superiores a su concentración en la corteza sugiere la influencia de actividades antropogénicas. Por tanto, los FE se calculan normalizando los valores encontrados en la atmósfera a un elemento conservador (regularmente Al y Fe para metales, y Ca para iones más grandes), que será influenciado casi exclusivamente por fuentes de la corteza (Cable & Deng, 2018).

Con el objetivo de conocer las posibles fuentes de origen de los elementos analizados en el presente estudio, se calculó el FE considerando el Fe como elemento conservador para los metales y el Ca para los iones de mayor tamaño (Ca, K y Mn). El FE se calculó con base en la Ecuación 2 (García-Martínez, 2007):

$$EF = \frac{\left(\frac{x}{Fe}\right)_{muestra}}{\left(\frac{x}{Fe}\right)_{corteza}} \quad \text{Ec.2}$$

Donde (X/Fe) de la muestra es la proporción de la deposición atmosférica en masa de un elemento dado en la muestra, mientras que (X/Fe) de la corteza es la proporción de concentración del elemento dado en la corteza continental. Las concentraciones de elementos en la corteza se obtuvieron de Mason y Moore (1982). Para la proporción de la muestra, las concentraciones promedio de Fe y Ca para el sitio de Linares se utilizaron como concentración de referencia debido a la menor presencia de fuentes de contaminación cerca de dicho sitio de monitoreo.

Los valores de FE cercanos a uno sugieren que el elemento proviene mayoritariamente de la corteza terrestre. En la práctica, sin embargo, los elementos con valores en un rango de 1 a 10 no se considera que se encuentren enriquecidos en la atmósfera, lo que implica que provienen de la corteza. Los elementos con valores de FE en el rango de 10 a 500 se consideran moderadamente enriquecidos, lo que indica concentraciones más altas de un elemento particular en muestras atmosféricas de lo que se esperaría del material de la corteza. Finalmente, los valores de FE superiores a 500 muestran condiciones altamente enriquecidas, lo que indica una fuerte contribución antropogénica (Wu et al., 2018).

2.6 Trayectorias de las masas de aire

Para identificar el posible origen de las masas de aire que alcanzaron las zonas rurales (Linares y Allende) durante los eventos de lluvia analizados para el período de enero de 2019 a enero de 2020, se siguió el movimiento de las trayectorias de las masas de aire, tomando como referencia los eventos de precipitación durante dos estaciones del año (invierno y verano), tomando el como punto de referencia el punto de monitoreo establecido en cada sitio, teniendo en cuenta 48 h de retorno y las condiciones prevalecientes durante el evento de lluvia. Para las simulaciones de la trayectoria de las masas de aire, se utilizó el Modelo Híbrido de Trayectoria Integrada Lagrangiana de Partícula Única (HYSPLIT), basado en datos meteorológicos de $1^\circ \times 1^\circ$ (GDAS - Global Data Assimilation System) a 100, 500 y 1000 metros sobre el nivel del suelo.

3. Resultados y discusión

3.1 Precipitación

Se recolectaron un total de 422 muestras de agua de lluvia en 32 eventos, con un total de 448 mm de lluvia en Monterrey, 532 mm en Linares y 782 mm en Allende durante el periodo de estudio (Figura 13). La mayoría de los eventos de lluvia recolectados corresponden a una precipitación acumulada menor a 50 mm (90%), y para este año la mayor cantidad de precipitación correspondió a la tormenta tropical Fernand (3-6 de septiembre de 2019). Este es un hallazgo constante en los sitios de estudio ubicados en áreas semiáridas. Pero, la precipitación promedio acumulada para estas tres áreas en los últimos 30 años es superior a la encontrada por el presente estudio para 2019, en el cual las lluvias fueron escasas y la tormenta tropical Fernand favoreció el aumento de la precipitación acumulada anual (CONAGUA, 2020).

Los meses con mayor número de eventos de lluvia fueron marzo, septiembre y octubre. La precipitación acumulada mensual fue mayor en septiembre, debido a la influencia de la tormenta tropical Fernand. El promedio de lluvia fue 28.62 ± 2.57 mm, con un valor mínimo de 1.18 mm (sitio Linares) y un valor máximo de 251.51 mm para (todos los sitios durante la tormenta Fernand).

La temporada con mayor volumen de precipitación registrada en este estudio fue el otoño, lo cual es consistente con la temporada regular de lluvias para el tipo de clima de la región.

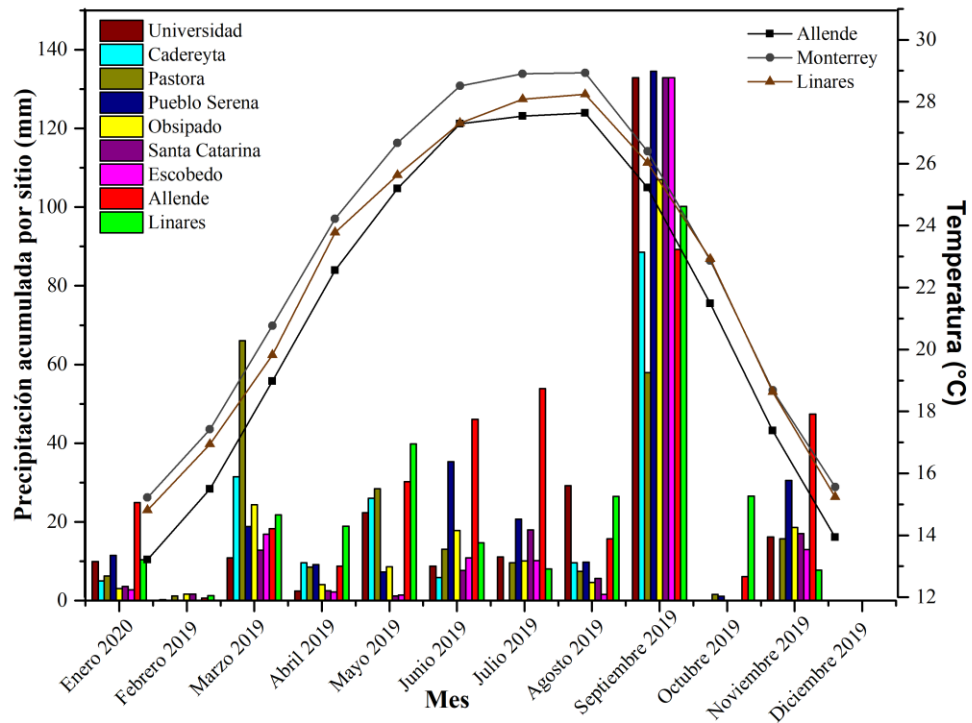


Figura 13. Precipitación acumulada para cada sitio de monitoreo y temperatura para el sitio de Allende, Linares y Monterrey.

Las tendencias de la precipitación acumulada mensual por sitio de monitoreo y la temperatura promedio mensual se pueden observar en la Figura 14. No se registran eventos de lluvia en el mes de diciembre porque los eventos de lluvia solo ocurrieron entre el 21 y el 30 de diciembre. Sin embargo, la lluvia registrada en esos días fue menor a 0.1 mm, en promedio, lo que no fue suficiente para realizar el análisis químico. Por este razón, no se presentan puntos de datos para el mes de diciembre. Los vientos anuales dominantes para el AMM provienen del noreste y sureste (Loya-Gonzalez et al., 2020) y para las áreas rurales del este y sureste.

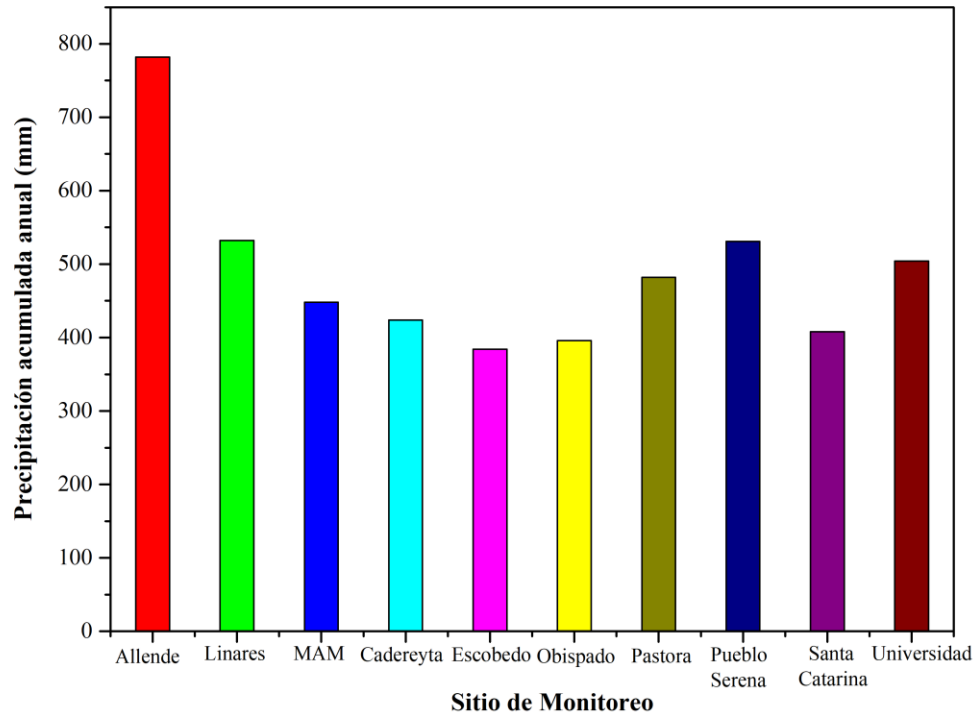


Figura 14. Precipitación acumulada anual para cada sitio de monitoreo.

3.2 Conductividad eléctrica y pH

La Figura 15 muestra el promedio de pH y conductividad eléctrica (CE) por mes para cada sitio de monitoreo; el valor mínimo de pH observado fue 5.90 (sitio Pastora) y el máximo 9.96 (sitio Linares), con un promedio de 7.15 ± 0.02 . Se esperaba un valor más alto que el pH de lluvia de fondo ampliamente aceptado de 5.6 (Charlson & Rodhe, 1982), debido a que el tipo de suelo predominante en la región son los calcisoles. Los resultados obtenidos son consistentes con los reportados por otros estudios para el AMM. Los valores de pH más bajos (5.90) se observaron durante la primavera y los valores más altos (9.96) se encontraron durante la temporada de otoño. Los valores mínimos difieren de lo reportado anteriormente ya que los valores más bajos en un estudio anterior se encontraron en la temporada de verano (Ramírez-Lara et al., 2016).

La CE muestra un promedio de $153.96 \pm 6.83 \mu\text{S cm}^{-1}$, con un valor mínimo de $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ (durante septiembre en la tormenta Fernand para todos los sitios) y un valor máximo de $814 \mu\text{S cm}^{-1}$ (durante mayo en el sitio Pastora). Estos valores

muestran un rango amplio, probablemente debido a la composición atmosférica predominante antes y durante un evento de lluvia, que cambia según la dinámica del patrón atmosférico. Contrario al pH, la CE muestra sus valores más bajos ($10 \mu\text{S cm}^{-1}$) durante la temporada de otoño, que coincide con la temporada de lluvias para el estado. Esto puede deberse a una posible dilución de los iones presentes en la lluvia debido a una mayor cantidad de precipitación en esta temporada. Los valores más altos de la conductividad eléctrica ($814 \mu\text{S cm}^{-1}$) se observaron durante la primavera, que también coincide con una temporada de escasas lluvias, a excepción de marzo que presenta una serie alta de eventos lluviosos.

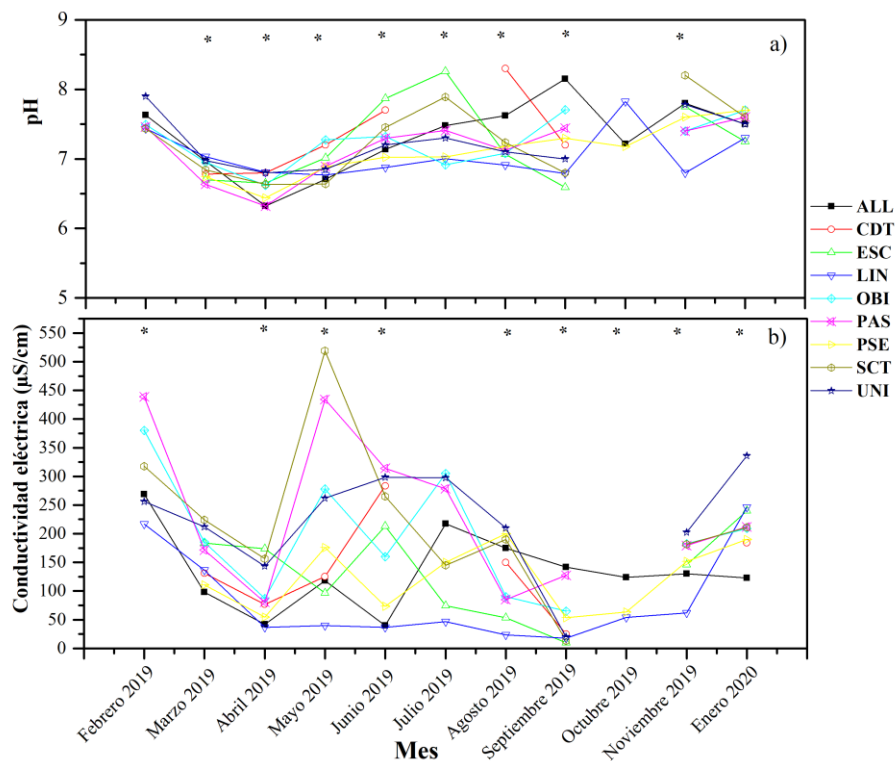


Figura 15. Valores medios mensuales de a) pH y b) conductividad eléctrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$) para cada sitio de monitoreo. Dentro de cada gráfico, los asteriscos (*) denotan diferencias significativas ($p < 0.05$) entre sitios en pH o conductividad eléctrica según la prueba de Kruskal-Wallis.

Los resultados de las pruebas de Kruskal-Wallis aplicadas a todos los datos (incluyendo todo el muestreo) indican que los valores de pH no mostraron diferencias significativas entre los sitios de monitoreo ($p=0.86$) ni entre las áreas urbanas y rurales ($p=0.500$), pero existen diferencias significativas ($p \leq 0.05$) tanto

para la estación del año como para los eventos de lluvia. Las pruebas post hoc de Kruskal-Wallis muestran diferencias significativas en los valores de pH para las estaciones; todas las estaciones difieren entre sí ($p < 0.05$), excepto el verano en comparación con el otoño. Además, se observaron diferencias significativas entre los eventos de lluvia, donde los eventos que se destacan son el 28 de marzo, 1 de abril y 10 de septiembre de 2019. Esto puede deberse a que durante los meses de marzo y septiembre la cantidad de precipitación fue mayor que para el resto de los eventos, por lo que se encontró un valor de pH más bajo durante estos eventos debido a un efecto de dilución.

Para los valores de CE, se observaron diferencias significativas ($p \leq 0.05$) entre los sitios de monitoreo y eventos de lluvia, excepto en marzo y julio, como se puede observar en la Figura 15. La prueba post hoc de Kruskal-Wallis mostró diferencias significativas para los valores de CE entre eventos de lluvia, y el evento de tormenta tropical Fernand fue significativamente diferente al resto. Asimismo, para los sitios de monitoreo Santa Catarina y Obispado fueron diferentes a Allende, esto debido a que Allende es un lugar rural con menor actividad industrial o tráfico en comparación con el sitio Obispado y el sitio Santa Catarina que se encuentran dentro del AMM. Se observaron diferencias significativas entre áreas urbanas y rurales, debido a las condiciones de emisión características de las áreas, donde las áreas rurales tienen menos emisiones antropogénicas. Por estaciones, la prueba post hoc mostró diferencias para todos los casos, excepto para la combinación primavera-verano, en la que la cantidad de precipitación fue escasa, la temperatura más alta y regularmente presentó vientos tranquilos. Por el contrario, el invierno y el otoño, presentaron más eventos y mayor cantidad de precipitación, vientos fuertes, y además estuvieron influenciados por la entrada de frentes fríos.

3.3 Análisis de la deposición atmosférica por evento de lluvia

Los eventos de lluvia individuales fueron analizados con el fin de detectar diferencias entre cada uno y para cada sitio de monitoreo. La prueba de Kruskal-Wallis mostró diferencias significativas para todos los elementos analizados entre

eventos de lluvia y por sitio de monitoreo ($p \leq 0.05$). Asimismo, los eventos de lluvia mostraron diferencias significativas entre las áreas urbanas y rurales para Cd, Fe, Ni y Ca ($p \leq 0.05$), pero no para Zn ($p = 0.654$), Cu ($p = 0.296$), Mn ($p = 0.579$), K ($p = 0.537$) y Mg ($p = 0.094$). La prueba post hoc de Kruskal-Wallis realizada para los eventos de lluvia encontró que los correspondientes al evento de tormenta tropical Fernand marcaron la diferencia para todos los elementos con respecto a otros eventos de lluvia. Asimismo, los resultados de la prueba post hoc entre sitios de monitoreo se muestran en la Tabla 7. Para Fe, el sitio de Linares fue diferente al de Universidad, debido a que Linares está rodeado de vegetación natural (matorral) y corresponde a un sitio rural; mientras que por otro lado el sitio Universidad está muy cerca de fuentes de emisión como la industria metalúrgica. Aunado a esto, no solo Linares sino otros sitios dentro del AMM (Escobedo, Santa Catarina y Pueblo Serena) también mostraron ser diferentes al sitio Universidad en términos de depósito de Fe. Esto puede indicar que estos sitios no fueron influenciados por las fuentes de emisión que afectan el sitio de Universidad. Adicionalmente, el sitio de Linares presenta diferencias en el depósito de Zn y Ca con respecto a todos los sitios urbanos, por lo que se confirmó que es apropiado utilizar las concentraciones del sitio de Linares para el cálculo de los factores de enriquecimiento (FE), tomando dichas concentraciones como línea base.

Tabla 8. Resultados de las pruebas Post hoc de Kruskal-Wallis con la corrección de Bonferroni para los elementos que mostraron diferencias significativas entre sitios de monitoreo

Sitio 1-Sitio 2	Elemento	Estadístico de prueba	Sigma ajustado
Linares-Allende	Zn	85.267	0.005
Linares-Universidad	Zn	-107.085	0.001
Escobedo-Universidad	Zn	-102.496	0.012
Santa Catarina-Universidad	Zn	-99.922	0.010
Santa Catarina-Allende	Cd	98.761	0.010
Linares-Universidad	Fe	-112.157	0.000
Escobedo-Universidad	Fe	-109.321	0.005
Santa Catarina-Universidad	Fe	-99.674	0.010
Pueblo Serena-Universidad	Fe	-84.181	0.048
Santa Catarina-Universidad	Cu	-88.392	0.047
Santa Catarina-Allende	Ni	88.492	0.019
Escobedo-Allende	Ni	85.512	0.048

Escobedo-Allende	Mn	88.096	0.034
Escobedo-Universidad	Mn	-94.387	0.034
Linares-Allende	Ca	88.599	0.004
Linares-Cadereyta	Ca	111.044	0.001
Linares-Universidad	Ca	-124.615	0.000
Santa Catarina-Pastora	K	95.85	0.005
Pueblo Serena-Pastora	K	89.856	0.006
Escobedo-Universidad	Mg	-110.089	0.004
Linares-Universidad	Mg	-108.923	0.000
Santa Catarina-Universidad	Mg	-95.823	0.018
Pueblo Serena-Universidad	Mg	-94.032	0.012

Se muestran los significados asintóticos (pruebas de dos colas). El nivel de significancia es 0.05.

La Figura 16 muestra la distribución de la deposición promedio por cada evento de lluvia. Cabe señalar que el 07 de septiembre de 2019, debido a la tormenta Fernand, la deposición aumentó.

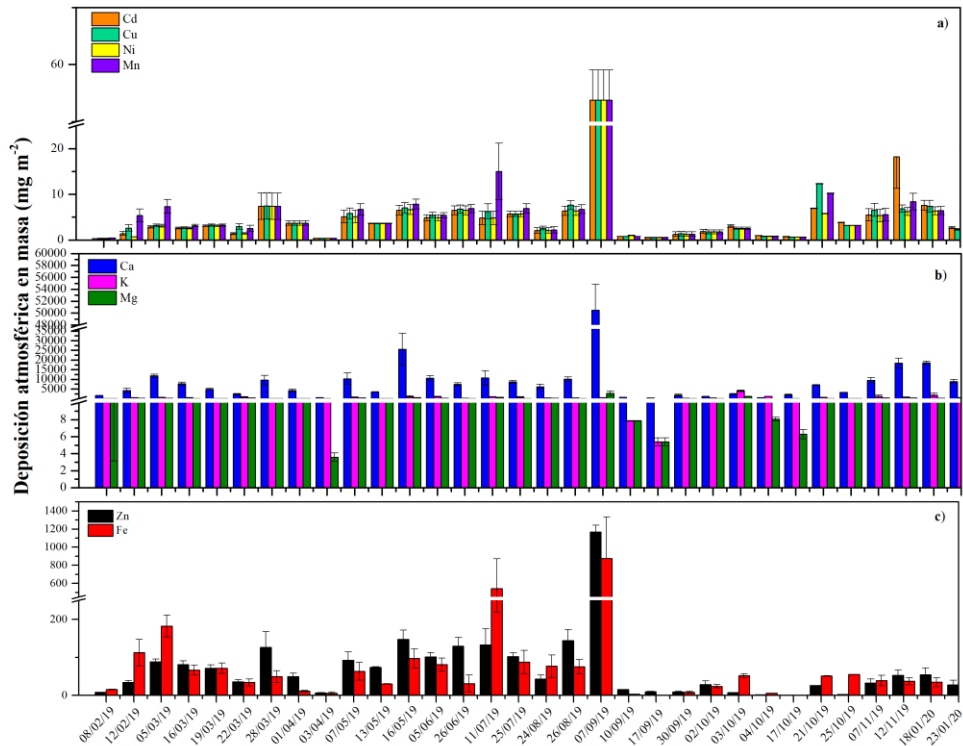


Figura 16. Deposición atmosférica en masa por evento de lluvia de a) Cd, Cu, Ni y Mn, b) Ca, K y Mg, y c) Zn y Fe. Valores promedio \pm error estándar de todos los sitios de monitoreo.

3.4 Deposición atmosférica acumulada anual

La deposición acumulada promedio anual de los elementos analizados en este estudio se muestra en la Tabla 8. Los flujos promedio ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) para todos los sitios de monitoreo se colocan en el siguiente orden descendente Ca > K > Mg > Fe > Zn > Mn > Cu > Cd > Ni. Cabe señalar que las mediciones de plomo y cromo se realizaron encontrando concentraciones por debajo del límite de detección del método utilizado, por lo que no fueron cuantificables.

La prueba U de Mann Whitney no mostró diferencias significativas entre los nueve sitios de monitoreo para la deposición anual acumulada de Zn, Fe, Cd y Mg ($p=0.317$ para todos los elementos). Además, la prueba U de Mann-Whitney no muestra diferencias significativas entre las áreas urbanas y rurales en la deposición anual de Zn ($p=1$), Fe ($p=0.333$), Cd ($p=0.222$) y Mg ($p=0.889$). A su vez, la prueba de T aplicada al resto de elementos (Cu, Ni, Mn, Ca y K) mostró diferencias significativas entre los sitios de monitoreo ($p \leq 0.05$ para todos los elementos) y ninguna diferencia al comparar áreas urbanas y rurales; K ($p=0.115$), Cu ($p=0.096$), Mn ($p=0.052$), Ni ($p=0.097$), con excepción de Ca ($p=0.017$). Esto puede deberse al aprovechamiento de canteras que se lleva a cabo en algunos sitios del AMM. Dentro del área urbana es común encontrar Ca en altas concentraciones en las partículas emitidas por las compañías locales de construcción y las industrias de explotación de yacimientos ricos en calcita, como han demostrado algunos estudios de material particulado que se han realizado dentro del AMM (González et al., 2016).

Tabla 9. Deposición atmosférica acumulada anual ($\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$) por elemento químico.

Elemento	Promedio	EE	DE	Valor mínimo	Valor máximo	Mediana
Ca	202871.38	18996.97	56990.92	124959.89	291503.29	188566.57
K	10062.34	2041.42	6124.25	2884.37	20138.38	10415.87
Mg	5406.17	1920.06	5760.17	1538.20	19696.12	3528.58
Fe	2640.22	992.96	2978.88	538.45	8686.32	1375.04
Zn	2395.98	240.52	721.55	1737.52	4078.08	2227.54
Mn	151.49	15.33	46.00	101.57	239.38	140.01
Cu	136.34	10.02	30.06	102.81	199.30	132.69

Cd	134.09	14.17	42.50	97.29	212.41	123.02
Ni	131.15	10.69	32.07	95.90	195.60	126.79

El número total de datos para cada elemento fue nueve

DE= desviación estándar

EE= error estándar

La tendencia de la deposición atmosférica acumulada anual por sitio de monitoreo y elemento se ilustra en la Figura 17. La tendencia de la deposición anual de metales es similar entre los sitios de monitoreo, a pesar de la gran diferencia entre las características de urbanización y la distancia entre sitios. Las áreas rurales podrían estar conectadas a la cuenca de aire del AMM debido a similitudes en la composición de los metales. A pesar de que la deposición de Fe y Zn es mayor en el sitio de la Universidad, la prueba U de Mann Withney no detecta diferencias significativas entre este sitio y el resto, como se mencionó anteriormente. El alto valor del Fe y Zn puede deberse a la proximidad del sitio Universidad a las industrias metalúrgicas, que son una de las actividades industriales más importantes de la región. En un estudio previo se encontró que el Fe era uno de los principales elementos depositados vía atmósfera en dicho sitio, lo que también se determinó en este estudio (Céron et al., 2014).

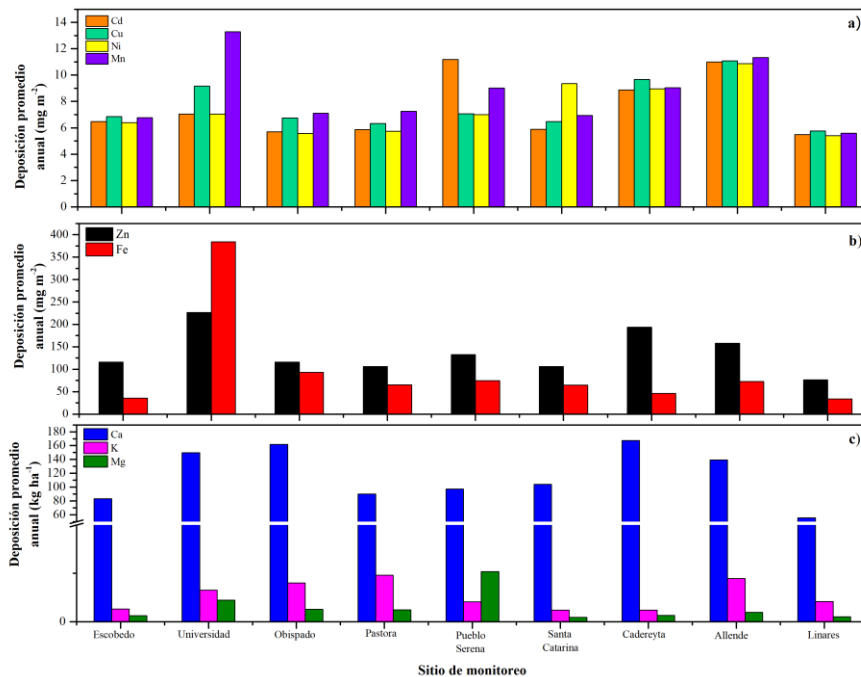


Figura 17. Deposición anual de a) Cd, Cu, Ni y Mn, b) Zn y Fe, y c) Ca, K y Mg por sitio de monitoreo.

La alta presencia de Ca era esperada debido al origen geoquímico de la región. El predominio del Ca en los flujos de deposición húmeda ya ha sido reportado en un estudio previo (Ramírez-Lara et al., 2016), donde se concluyó que el Ca sugiere un aporte significativo de la corteza terrestre, lo cual es razonable debido a los suelos tipo Calcisols dominantes en el AMM. Esto también puede estar relacionado con el pH neutro encontrado en este estudio como podemos ver en la Figura 15. Además, la actividad industrial o la explotación de canteras son una actividad importante en el AMM, como ya se mencionó anteriormente.

La alta presencia de Zn puede deberse a las fuentes de emisiones industriales locales y al tráfico dentro del área urbana, que incluso podrían estar afectando las áreas rurales. Un estudio reciente documenta que, en los flujos de deposición húmeda, los valores de Zn pueden ser relativamente más altos debido a la mayor solubilidad en comparación con las otras especies químicas (Siudek & Frankowski, 2017).

Para conocer el posible origen de los elementos estudiados, se calculó el Factor de Enriquecimiento (FE) tomando como elementos conservadores Fe para los metales y Ca para los iones mayores. Los resultados del FE para cada sitio se muestran en la Tabla 9. Se puede observar que el K y el Mg presentaron valores menores a uno, por lo que estos elementos están relacionados con emisiones de fuentes naturales, como el material de la corteza terrestre/re-suspensión de suelo. Por otro lado, el Mn muestra valores entre 1 a 10 para todos los sitios, lo que también está relacionado con el material de la corteza/re-suspensión de suelo, pero no para los sitios Universidad y Santa Catarina (16.75 y 10.76, respectivamente), lo que puede indicar un ligero enriquecimiento para dicho elemento en estos sitios del AMM.

Los valores más altos de enriquecimiento fueron alcanzados por el Zn y el Cd en todos los sitios, los cuales se encuentran en un rango superior a 500 valores de FE, lo que indica una condición altamente enriquecida, ocasionada por actividades antropogénicas. Finalmente, se encontró un valor de enriquecimiento moderado para Cu y Ni (valores que fluctuaron de 50 a 210) para todos los sitios, que puede tener a cierta influencia de actividades antropogénicas.

El factor de enriquecimiento para Fe y Ca no se obtuvo debido a que estos elementos fueron seleccionados como un elemento conservador para todos los cálculos, sin embargo, se puede resaltar que durante las pruebas post hoc de los valores de deposición por evento comparando entre sitios se observó que el Fe y Ca en Linares fue significativamente diferente e inferior al del sitio Universidad, por ejemplo, que está fuertemente influenciada por las emisiones antropogénicas, como se explica en la sección 3.3.

Tabla 10. Factores de enriquecimiento para cada sitio de monitoreo por elemento, considerando como elemento conservativo el Fe (para metales) y el Ca (para iones mayores).

Sitio de monitoreo	Factor de Enriquecimiento (FE)						
	Zn	Cd	Cu	Ni	Mn	K	Mg
Allende	984.17	22622.82	82.85	59.63	5.09	0.10	0.03
Linares	918.66	23707.35	90.59	61.25	5.24	0.22	0.04
Universidad	2589.76	22661.39	230.74	63.74	16.75	0.43	0.25
Escobedo	1109.85	22844.67	98.24	59.63	5.17	0.09	0.05
Obispado	1682.87	28123.97	209.23	63.76	10.01	0.40	0.17
Pastora	1342.14	23017.24	121.38	59.86	9.55	0.72	0.18
Santa Catarina	1540.25	22775.78	121.88	130.56	10.76	0.16	0.10
Pueblo Serena	1306.32	31300.28	87.57	59.63	7.95	0.13	0.07
Cadereyta	1273.91	22769.32	104.19	62.43	5.06	0.07	0.04

Nota: La concentración promedio del sitio de monitoreo Linares fue considerado para los cálculos de la fracción contenida en la muestra, las concentraciones de elementos de la fracción de la corteza se obtuvieron de literatura (Mason & Moore, 1982).

3.5 Análisis de Componentes Principales y patrones de distribución de elementos

Con el propósito de reconocer patrones de distribución de los elementos a través de los sitios de monitoreo y la posible fuente de donde provienen, se analizó la correlación entre los elementos y se utilizó un análisis factorial de reducción de dimensiones por componentes principales. Las correlaciones mostraron ser significativas entre los elementos analizados, encontrándose una alta correlación positiva para Cd-Cu, Cd-Ni, Cd-Mn, Cu-Ni, Cu-Mn y Ni-Mn. Además, el resto de los elementos mostraron correlaciones positivas medias a bajas, como se

observa en la Tabla 10. También la cantidad de precipitación mostró una correlación altamente positiva con todos los metales (de 0.78 a 0.98).

Tabla 11. Coeficientes de las correlaciones de Spearman para la deposición atmosférica en masa de los elementos químicos estudiados (correlaciones altas >0.8 se muestran en negritas).

	PP	Zn	Cd	Fe	Cu	Ni	Mn	Ca	K	Mg
PP		.759**	.989**	.364**	.913**	.986**	.855**	.782**	.272**	.517**
Zn			.731**	.575**	.739**	.732**	.778**	.664**	.311**	.501**
Cd				.355**	.905**	.977**	.857**	.783**	.287**	.530**
Fe					.406**	.346**	.605**	.476**	.435**	.461**
Cu						.900**	.881**	.803**	.424**	.653**
Ni							.844**	.790**	.259**	.500**
Mn								.796**	.461**	.692**
Ca									.475**	.618**
K										.735**
Mg										

** La correlación es significativa al nivel 0.01 (2 colas).

PP= Precipitación registrada

El Fe está poco correlacionado con el resto de los elementos, ya que el Fe normalmente proviene de materiales de la corteza (Céron et al., 2014). Esta puede ser la razón de la mala correlación de dicho elemento, pero en este estudio algunos sitios están muy cerca de las industrias metalúrgicas y otros están en regiones no industriales, debido a las altas diferencias en las fuentes de emisión entre los sitios de monitoreo, es posible que la correlación del Fe con otros metales no sea clara para nuestro caso. El resto de los elementos que mostraron fuertes correlaciones provienen de fuentes antropogénicas comunes, como las emisiones industriales y vehiculares. La deposición de Cd, Cu y Ni se atribuye en varios estudios a las industrias del carbón (Chen et al., 2019; Chia Te et al., 2019), lo que no es aplicable a este estudio. Sin embargo, la industria metalúrgica es una de las principales actividades que se desarrollan dentro del AMM y debería ser la fuente más probable de emisión de estos elementos altamente correlacionados (Céron et al., 2014; González et al., 2018; Valdez Cerda et al., 2011). El Mn se ha atribuido a fuentes industriales; los informes mostraron que la presencia de Mn en la atmósfera está relacionada con las industrias

metalmecánicas. En el AMM, como ya se mencionó, se lleva a cabo una extensa actividad industrial metalúrgica que pueden contribuir a las emisiones de Mn (González et al., 2018; Quiterio et al., 2004; Zhou et al., 2014).

El análisis de componentes principales (ACP) muestra los elementos que tienen la mayor influencia para los patrones de deposición en este estudio. Se puede observar cómo se agrupan los metales en el primer componente, lo que explica la mayor parte del fenómeno estudiado. La matriz utilizada para el análisis de ACP consistió en 422 observaciones y 11 variables. Se seleccionaron componentes con eigenvalores > 1 , de los cuales se obtuvieron dos componentes, que en conjunto explican el 74.88% de la varianza total. El gráfico de carga muestra la agrupación de los elementos dentro de los dos componentes principales obtenidos, lo que nos permite explicar el fenómeno de una forma más sencilla, como se muestra en la Figura 18.

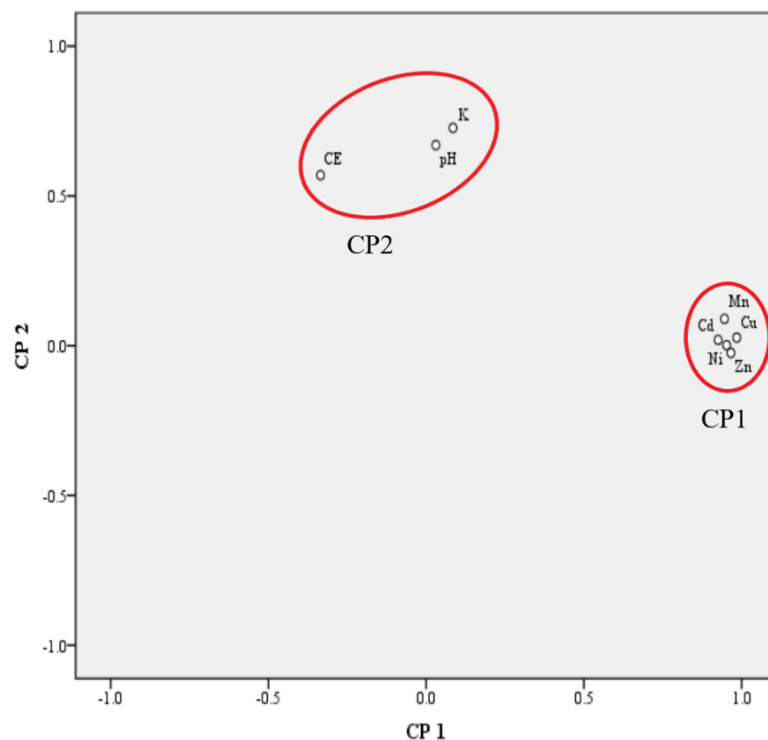


Figura 18. Gráfico de carga para el Análisis de Componentes Principales. Los elementos pertenecientes a cada componente principal se indican en círculos rojos.

El CP1 tiene el mayor peso en la variabilidad de los datos. Explica el 58.49% de la varianza y está compuesto por metales como el Cu, Zn, Ni, Mn y Cd. Este componente sugiere que el origen de estos elementos puede estar relacionado con las emisiones vehiculares e industriales (Céron et al., 2014; González et al., 2018; McKenzie, Money, Green, & Young, 2009). Un aspecto importante que abordar para este grupo es el hecho de que representan tanto el área rural como el área urbana. Por ello, se puede inferir que existe una influencia de contaminación a lo largo del gradiente urbano, afectando las áreas rurales aledañas que están conectadas por la Carretera Nacional No. 85; los sitios rurales Allende y Linares se ubican a 1.66 km y 0.8 km de la Carretera No. 85, respectivamente. El CP2 que explica el 16.38% de la varianza, está compuesto por la CE, el pH y el K, y puede asociarse con el comportamiento neutro del pH de lluvia de las muestras, ya que en cierta medida se mantuvo constante para todos los sitios. El resto de los elementos no parece tener un efecto dominante en la distribución de la varianza. Para sustentar la influencia precisa entre las zonas urbanas y rurales en el arrastre de sustancias que pueden depositarse, se llevó a cabo un estudio de las trayectorias del viento en retroceso tanto para las zonas rurales, sitio de Linares (Figuras 19 y 20) como para el sitio de Allende (Figuras 21 y 22) durante el invierno y el verano, respectivamente, para comparar las trayectorias del viento durante dos estaciones del año. Es importante mencionar que el AMM es una fuente emisora más que un sitio receptor, en comparación con los sitios contribuyentes que influyen sobre ella, tal como ya se ha reportado en la literatura (Loya-González et al., 2020).

La Figura 19 muestra las trayectorias del viento en retroceso (48 h) durante todos los eventos recolectados durante el invierno para el sitio de Linares, a tres alturas diferentes sobre el nivel del suelo (100, 500 y 1000 m). Como se puede observar, la mayoría de las trayectorias no cruzan el AMM, solo durante el 12 de febrero de 2019 a una altura de 100 m, el viento que provenía del Océano Pacífico ingresó por el municipio de Santa Catarina, atravesando la parte norte del AMM, luego descendió por los municipios de Dr. González, Cadereyta Jiménez, General Terán, Montemorelos, llegando finalmente a Linares. Los vientos más

dominantes provinieron del norte (EE. UU.), pero atravesaron la parte oriental del estado sin cruzar por el AMM. Algunos vientos también provinieron del centro de México o del Golfo de México, ingresando principalmente por el vecino estado de Tamaulipas.

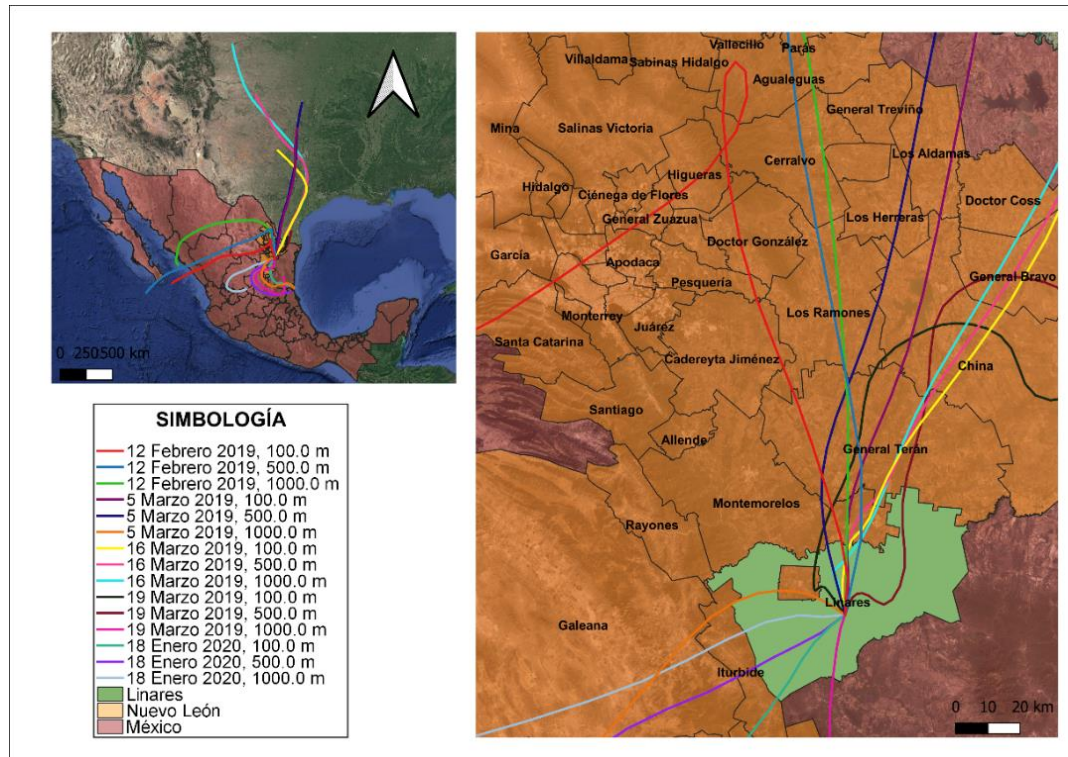


Figura 19. Trayectorias de las masas de viento en retroceso que arribaron a Linares durante el invierno.

Las trayectorias de las masas de aire en retroceso (48 h) durante el verano se pueden observar en la Figura 20, y representan todos los eventos de lluvia recolectados para el sitio de Linares durante esta temporada. Se puede observar que la mayoría de los vientos provienen de la parte sur del Golfo de México. Solo las trayectorias del 4 de septiembre de 2019, que corresponde a la tormenta tropical Fernand, provinieron de la parte norte del Golfo de México; vientos que tuvieron un origen cerca de Nueva Orleans y Atlanta. Como puede observarse, ninguna de dichas trayectorias cruzó el AMM antes de llegar a Linares. El único municipio del área metropolitana que se encuentra dentro de la ruta de estas trayectorias de viento es Cadereyta Jiménez, en donde se encuentra ubicada

una refinería de petróleo, la cual podría llegar a tener un efecto negativo sobre el área de Linares dadas sus emisiones a la atmósfera.

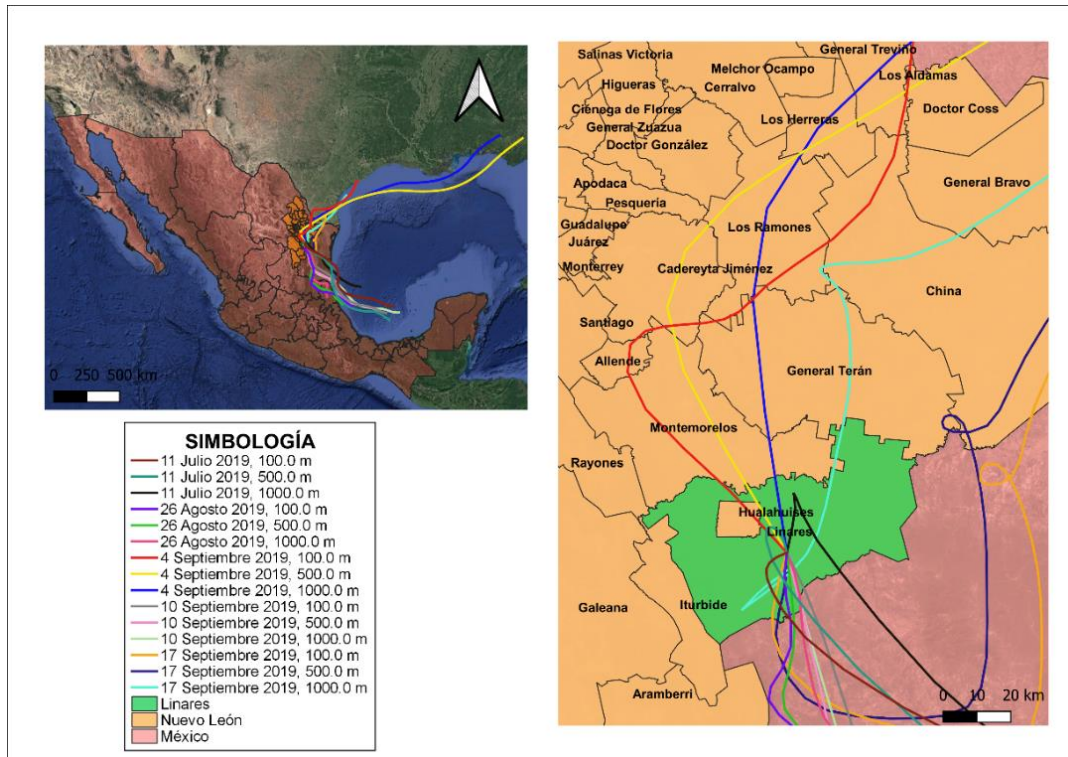


Figura 20. Trayectorias de las masas de viento en retroceso que arribaron a Linares durante el verano.

Las trayectorias de masas de aire en retroceso (48 h) en el sitio de Allende para todos los eventos recolectados durante el invierno, muestran que la mayoría de los vientos provienen del centro del país. Sin embargo, los vientos del 8 de febrero de 2019 provenían del norte, cruzando por el estado de Sonora y Chihuahua, hasta llegar a Allende, esto sin cruzar por el AMM. Únicamente la trayectoria del 5 de marzo de 2019 a una altura de 500 m cruzó por completo el AMM, desde la parte más al norte del municipio de Apodaca saliendo por el municipio de Santiago, hasta llegar a Allende (Figura 21).

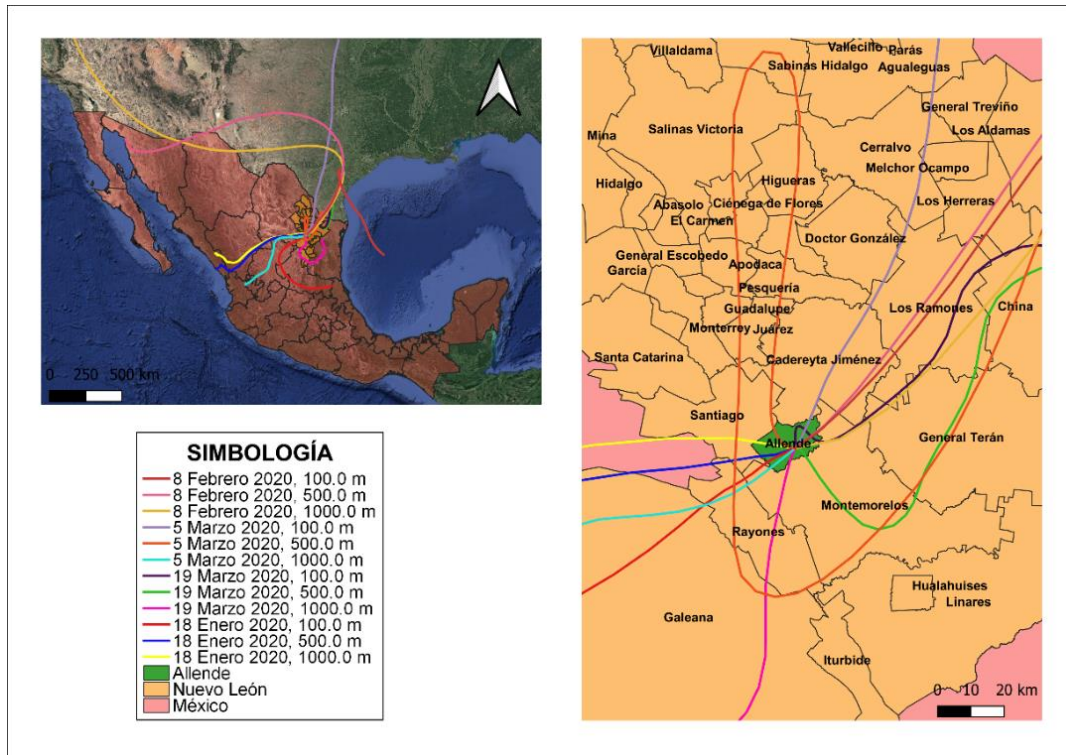


Figura 21. Trayectorias de las masas de viento en retroceso que arribaron a Allende durante el invierno.

La Figura 22 muestra las trayectorias de masas de aire en retroceso (48 h) en el sitio de Allende para todos los eventos recolectados durante el verano, muestran que la mayoría de los vientos provienen del norte (EE. UU.), especialmente durante julio y septiembre. Asimismo, dichas trayectorias cruzaron por el AMM hasta llegar a Allende. Por otro lado, durante el mes de agosto los vientos provenían preferentemente del Golfo de México, ingresando a Allende desde los municipios de Linares y Montemorelos. Por tanto, se puede afirmar que el AMM puede influir en la presencia y concentración de elementos encontrados en el sitio de Allende, especialmente durante el verano. En cambio, durante las temporadas analizadas, se puede confirmar poca o casi ninguna influencia del AMM hacia el sitio de Linares, según el modelado de simulaciones utilizado y las fechas consideradas, con excepción de la influencia que el municipio de Cadereyta Jiménez mostró tener sobre dicha zona.

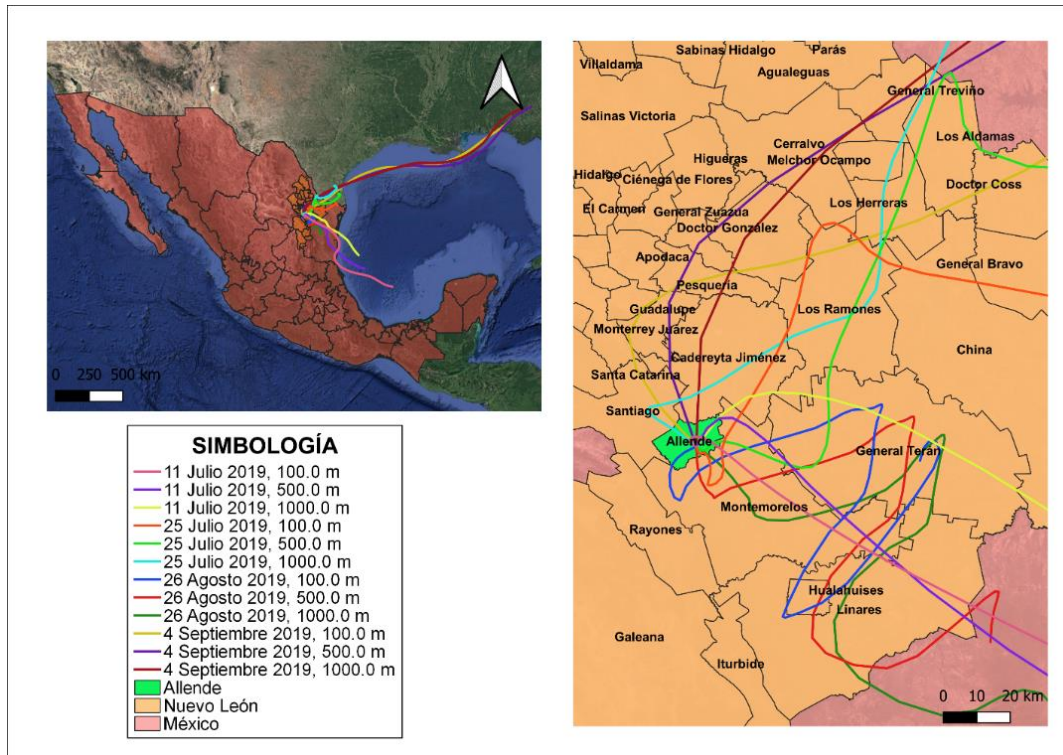


Figura 22. Trayectorias de las masas de viento en retroceso que arribaron a Allende durante el verano.

3.6 Variación estacional de los elementos analizados

Se analizó la deposición estacional para conocer la influencia de la estacionalidad en el comportamiento del depósito de elementos químicos durante el período estudiado. La variación de la deposición estacional se puede observar en la Figura 23. La deposición de Zn y Fe fue mayor durante el otoño; se puede apreciar una tendencia creciente en la entrada de estos elementos de invierno a otoño. De la misma forma, la deposición de Cd, Cu, Ni y Mn aumentan de invierno a otoño, teniendo los valores más altos durante el otoño. Por el contrario, el K presenta una mayor presencia durante el invierno y disminuye durante el resto de las estaciones del año. Finalmente, el Ca y el Mg permanecen casi iguales durante todas las estaciones, excepto en otoño, donde hay un aumento en sus cantidades depositadas.

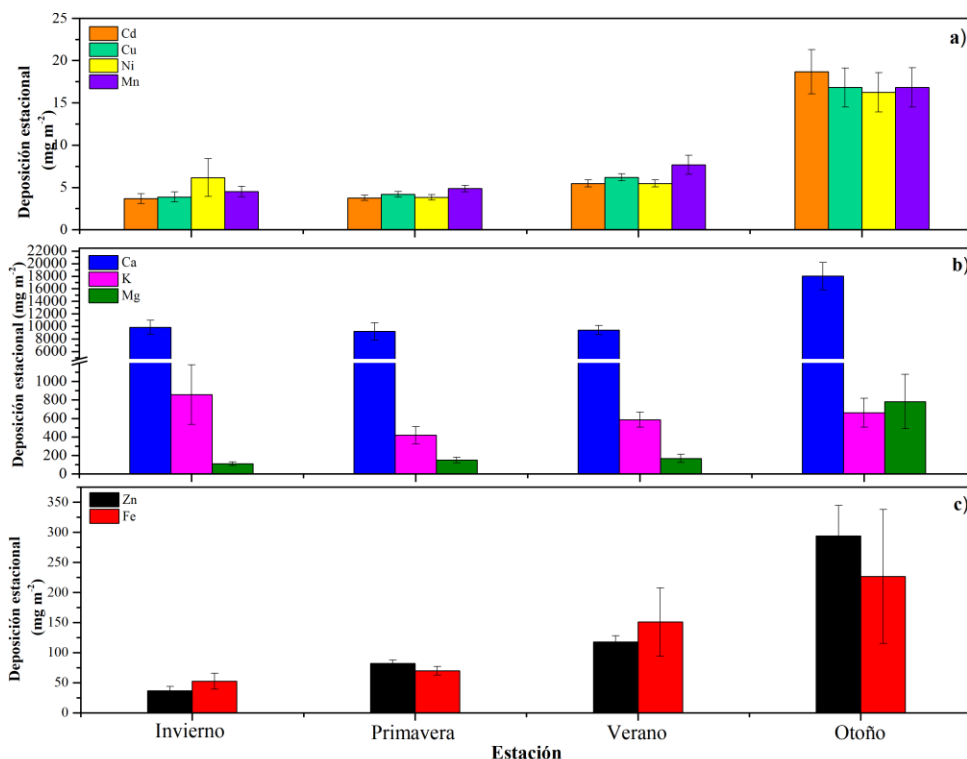


Figura 23. Deposición atmosférica estacional de a) Cd, Cu, Ni y Mn, b) Zn y Fe, y c) Ca, K y Mg.

En el caso de la variabilidad, teniendo en cuenta la deposición atmosférica entre todas las estaciones del año, la prueba de Kruskal-Wallis no muestra diferencias significativas para el Fe ($p=0.444$), a diferencia del resto de los elementos que sí muestran diferencias significativas ($p\leq 0.05$). Las pruebas post hoc entre estaciones y las diferencias entre parejas para cada elemento se muestran en la Tabla 11. Los resultados muestran que los pares primavera-otoño, primavera-verano e invierno-otoño son los que representan las mayores diferencias para todos los elementos.

Tabla 12. Resultados de la prueba Post hoc de Kruskal-Wallis con la corrección de Bonferroni para los elementos que presentan diferencias significativas entre estaciones del año.

Estación 1-Estación 2	Elemento	Estadístico de prueba	Sigma ajustado
Primavera-Verano	Zn	-97.545	0.000
Invierno-Verano	Zn	-135.703	0.000
Primavera-Otoño	Zn	48.563	0.008
Otoño-Verano	Zn	86.721	0.000

Invierno-Otoño	Cd	-60.109	0.046
Primavera-Verano	Cd	-55.524	0.001
Primavera-Otoño	Cd	-57.665	0.001
Invierno-Otoño	Cu	-63.969	0.027
Invierno-Verano	Cu	-77.218	0.003
Primavera-Otoño	Cu	-52.073	0.004
Primavera-Verano	Cu	-65.323	0.000
Invierno-Otoño	Ni	-60.178	0.045
Invierno-Verano	Ni	-64.792	0.023
Primavera-Otoño	Ni	-47.555	0.011
Primavera-Verano	Ni	-52.169	0.003
Primavera-Verano	Mn	-52.114	0.003
Primavera-Verano	Ca	-46.055	0.013
Primavera-Otoño	K	-57.864	0.001
Primavera-Invierno	K	75.802	0.002
Primavera-Verano	K	-88.728	0.000
Primavera-Verano	Mg	-51.518	0.004
Primavera-Otoño	Mg	-55.300	0.001

El ACP realizado para detectar la agrupación de variables en cada estación se muestra en la Tabla 12, donde se observan las cargas factoriales para los componentes obtenidos según la estación del año. Cabe señalar que se analizaron 11 variables, pero la cantidad de datos por cada estación varió; el invierno contaba con 41 datos, el otoño con 171, el verano con 107 y la primavera con 103. Los factores rotados para los componentes del análisis se obtuvieron utilizando una rotación *varimax* con el método de normalización de Kaiser (F. & J., 2005) para cada estación.

Los grupos de elementos que componen cada componente varían según la estación, lo que refleja una fuerte influencia de las condiciones climáticas estacionales predominantes en su deposición.

Tabla 13. Cargas de cada factor del Análisis de Componentes Principales por estación. Las cargas > 0.7 se muestran en negritas.

Variable	Invierno		Primavera		Verano		Otoño	
	CP1	CP2	CP1	CP2	CP1	CP2	CP1	CP2
Zn			0.916		0.821		0.975	
Cd	0.959		0.986		0.988		0.894	
Fe		0.935		0.670				
Cu	0.905		0.948		0.945		0.977	
Ni			0.984		0.988		0.978	
Mn		0.753	0.825			0.882		
Ca	0.842			0.813		0.721	0.937	
K				0.939		0.964		0.822
Mg		0.775		0.909		0.968		0.493
Eigenvalor	4.25	1.84	4.75	2.94	5.33	2.43	5.96	1.04
% de varianza	47.27	20.38	47.51	29.47	59.28	27.05	66.27	11.58
% de la varianza acumulada		67.65		76.98		86.33		77.85

Nota: Componentes extraídos con el método de rotación Varimax con normalización de Kaiser.

Los elementos que prevalecen independientemente de la época del año y siempre forman parte del CP1 de cada análisis estacional son Cd y Cu, lo que refleja una fuente constante de emisión durante todo el año, principalmente por un flujo de emisiones industriales, como ya se había discutido anteriormente en la sección 3.5 de este documento. Durante la primavera, el CP1 agrupado por Zn, Cd, Cu, Ni y Mn es igual al CP1 del análisis global de componentes principales (Figura 18), lo que muestra una influencia de las fuentes de emisiones industriales/vehiculares. Por otro lado, el CP2 agrupa al Fe, Ca, K y Mg que puede estar relacionado con emisiones naturales, excepto por la deposición de Fe en el sitio de la Universidad, que ya ha sido discutido con anterioridad. Para la temporada de otoño, la mayoría de los elementos analizados se agruparon dentro del CP1 (Zn, Cd, Cu, Ni y Ca) como en el CP1 global (Figura 18) mientras que en el CP2 el K fue la variable dominante, quizás debido a los fuertes vientos durante esta temporada que puede transportar más material del suelo a la atmósfera. Durante el verano se presentan dos componentes, que están claramente separadas en elementos CP1 como Cd, Cu, Ni y Zn, de influencia

mayormente antropogénica, y CP2 con Mn, Ca, K y Mg, que provienen de emisiones naturales (como el polvo de la corteza). Finalmente, en el invierno, los elementos que componen el CP1 son Cd, Cu y Ca, que en conjunto podrían provenir de emisiones antropogénicas, debido a la actividad industrial o explotación de canteras; mientras que el CP2 está compuesto por Fe, Mn y Mg, que regularmente provienen de la re-suspensión de polvos de la corteza terrestre. El invierno muestra un comportamiento muy peculiar, ya que los vientos dominantes están influenciados por frentes fríos, que provienen desde Estados Unidos y Canadá, como se puede observar en las trayectorias en retroceso para los sitios de Linares y Allende (Figuras 19 a 22). Este comportamiento provoca alteraciones en la dispersión y concentración de contaminantes que podrían circular en el aire. Esta temporada es la más contaminada del año por materia particulado (González-Santiago, Badillo-Castañeda, Kahl, Ramírez-Lara, & Balderas-Renteria, 2011). Debido a este fenómeno de contaminación, la temporada de invierno debe estudiarse con más profundidad para comprender mejor el comportamiento de la deposición atmosférica de sustancias durante esta temporada.

3.7 Comparación de los valores de deposición encontradas en este estudio versus lo reportado en la literatura

La Tabla 13 muestra una comparación entre los flujos de deposición atmosférica promedio anual reportados para cada sitio en este estudio con otros reportados en la literatura, donde también se utilizan deposición masiva y en algunos casos deposición exclusivamente húmeda. Los datos reportados por otros estudios nos permitieron identificar cómo la mayoría de los valores reportados en este estudio estuvieron por encima de los valores para otros estudios en casi todos los casos. Los valores de Zn para el sitio Universidad del presente estudio son más altos que los informados en la literatura anterior. Además, para el resto de los sitios analizados, esta investigación muestra un valor relativamente alto en comparación con la mayoría de los estudios que se informan en la Tabla 13.

Los valores de Fe para el sitio Universidad son más altos que los reportados en la Bahía de Daya en China (Wu et al., 2018) y también son más altos que los reportados para el Valle de México (CU-ZMVM) (García-Martínez, 2007), así como para los demás valores obtenidos para el resto de sitios de monitoreo de esta investigación. Además, el Cd encontrado en el presente estudio supera todos los valores de las otras investigaciones de la Tabla 13, y el valor de Ni solo es superado por lo reportado para la parte delta del río Yangtze en China (Ma et al., 2019). En el caso de la deposición de Mn, Luna-Robles et al. (2019) en Linares, México y Wu et al. (2018) en la Bahía de Daya, China, mostraron valores de deposición mayores que los obtenidos en todos los sitios de este estudio. El Ca supera todos los valores reportados en otros estudios, pero en el caso del sitio Linares el Ca depositado es menor al reportado para el mismo sitio durante 2016-2017 (Luna-Robles et al., 2019). Los valores de K y Mg reportados por el estudio anterior en el sitio de Linares son más altos que en este estudio, solo los valores de Mg en el sitio de Pueblo Serena son mayores que los reportados previamente (Luna-Robles et al., 2019).

Tabla 14. Comparación entre la deposición de elementos para el presente estudio y otros estudios reportados en la literatura en $\text{mg m}^{-2} \text{año}^{-1}$ (Ca, K y Mg están reportados en $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$).

Sitios-periodo de estudio	Zn	Fe	Cd	Cu	Ni	Mn	Ca	K	Mg	Referencia
Escobedo-2019-2020	115.83	35.90	6.49	6.85	6.39	6.77	83.31	2.62	1.23	Este estudio
Universidad-2019-2020	226.56	384.28	7.04	9.16	7.04	13.30	149.69	6.50	4.48	Este estudio
Obispado-2019-2020	115.77	93.38	5.70	6.76	5.58	7.10	161.95	8.01	2.57	Este estudio
Pastora-2019-2020	106.07	65.48	5.86	6.32	5.75	7.24	89.79	9.59	2.46	Este estudio
Pueblo Serena-2019-2020	132.90	74.73	11.18	7.07	6.99	9.01	97.18	4.10	10.37	Este estudio
Santa Catarina-2019-2020	106.08	64.44	5.89	6.49	9.35	6.94	103.97	2.38	0.91	Este estudio
Cadereyta-2019-2020	193.61	46.30	8.87	9.67	8.96	9.03	167.27	2.40	1.28	Este estudio
Allende-2019-2020	158.05	72.74	10.99	11.07	10.87	11.32	139.13	8.92	1.96	Este estudio
Linares-2019-2020	76.45	34.07	5.49	5.76	5.39	5.60	55.34	4.17	1.04	Este estudio
Xiangtan (Urban), China 2016-2018	73.09	ND	1.14	6.41	1.57	ND	ND	ND	ND	(Feng et al., 2019)
Zhuzhou (Traffic), China 2016-2018	169.6	ND	2.13	13.62	1.9	ND	ND	ND	ND	(Feng et al., 2019)
Zhuzhou (Rural), China 2016-2018	24.07	ND	1.29	4.2	1.69	ND	ND	ND	ND	(Feng et al., 2019)
Linares 2016-2017	13.01	52.15	ND	2.91	ND	18.02	76.25	20.4	9.39	(Luna-Robles et al., 2019)
Delta del río Yangtze, China, 2016	22.52	ND	0.34	12.02	26.32	ND	ND	ND	ND	(Ma et al., 2019)
Delta del río Yangtze, China, 2016	26.06	ND	1.28	6.9	25.42	ND	ND	ND	ND	(Ma et al., 2019)
Delta del río Yangtze, China, 2016	29.66	ND	0.26	11.07	23.49	ND	ND	ND	ND	(Ma et al., 2019)
CU-ZMVM, 2003-2004	ND	118.41	1.35	ND	4.92	21.53	ND	ND	ND	(García-Martínez, 2007)
Rancho Viejo, Estado de México, 2003-2004	ND	34.83	0.56	ND	1.21	3.07	ND	ND	ND	(García-Martínez, 2007)
Bahía de Daya, China 2015-2017	84.5	189.3	0.12	3.97	1.7	47.4	14.93	3.38	7.56	(Wu et al., 2018)

ND=no disponible

CONCLUSIONES

En el periodo de muestreo de un año (enero 2019 - enero 2020) se recolectaron un total de 422 muestras de agua de lluvia en 32 eventos. Se encontró un pH promedio de 7.15 ± 0.02 , lo que indica la presencia de sustancias neutralizantes en el agua de lluvia, influenciadas por suelos predominantemente calcáreos en la región de estudio. La conductividad eléctrica promedio muestra un valor de $153.96 \pm 6.83 \mu\text{S cm}^{-1}$ y una alta variación a lo largo del año, para los nueve sitios de monitoreo, que incluye toda el Área Metropolitana de Monterrey (AMM), Allende y Linares.

La tormenta tropical Fernand provocó una alteración en el promedio anual de lluvia y velocidad del viento para el período de estudio. Las relaciones establecidas por el análisis de correspondencia canónica para metales en precipitación masiva dentro de los sitios del AMM y las variables ambientales (humedad relativa, dirección y velocidad del viento y material particulado) mostraron solamente una relación entre el Cd con la humedad relativa.

Los concentraciones promedio de los metales encontrados dentro de los sitios estudiados dentro del AMM siguieron un orden descendente de $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd}$. Mientras que las concentraciones de Fe, Zn, Cu y Mn mostraron variaciones claramente estacionales, Ni y Cd no presentaron ninguna variabilidad estacional dentro del área urbana. Por otro lado, el sitio Universidad exhibió la concentración promedio más alta de Fe, Zn, Cu y Mn, con respecto a los otros sitios, lo que podría indicar una influencia de fuentes de emisión cercanas, como la industria metalúrgica.

En el gradiente de urbanización todos los sitios estudiados muestran diferencias significativas en la deposición de los elementos analizados por cada evento de lluvia y cada sitios de monitoreo ($p \leq 0.05$). Asimismo, muestran diferencias significativas entre el área urbana y rural para: Cd, Fe, Ni y Ca ($p \leq 0.05$), pero no para: Zn ($p=0.654$), Cu ($p=0.296$), Mn ($p=0.579$), K ($p=0.537$) y Mg ($p=0.094$). La prueba post hoc mostró que la tormenta tropical Fernand marcó la diferencia para todos los elementos con respecto a otros eventos de lluvia. Además, se encontró

una diferencia notable entre el sitio de Linares con respecto al sitio de Universidad, en el flujo de deposición de Fe y Ca.

La deposición masiva acumulada anual en todos los sitios sigue el orden descendente Ca > K > Mg > Fe > Zn > Mn > Cu > Cd > Ni y no muestra diferencias significativas en las cantidades de deposición atmosférica en masa anual entre áreas urbanas y rurales ($p=0.317$), con excepción del Ca ($p=0.017$).

Se encontraron altas correlaciones entre los metales analizados, especialmente Cd-Cu, Cd-Ni, Cd-Mn, Cu-Ni, Cu-Mn y Ni-Mn, esto indica que provienen de una misma fuente de origen, lo más probable resulta ser las emisiones industriales (metalúrgicas) y vehiculares.

El análisis de componentes principales muestra que Cu, Zn, Ni, Mn y Cd, representan una vía importante en los fenómenos de deposición atmosférica en masa, y reflejan que tanto las áreas urbanas como rurales estudiadas mantienen el mismo comportamiento para este grupo de elementos, lo que denota que las áreas rurales podrían estar conectadas a la cuenca atmosférica del AMM. No se esperaba que los patrones de deposición fueran similares entre áreas urbanas y rurales, con tipos y niveles de actividades tan distintas, ni que presentaran similitudes con respecto a la deposición atmosférica de metales tóxicos como el Cd. Por lo anterior, se rechaza la hipótesis planteada en donde se consideró que los contaminantes generados dentro del AMM no se trasladaban hacia las zonas rurales estudiadas dada la orografía del lugar.

Las concentraciones de metales encontradas en la precipitación masiva en el AMM representan un riesgo potencial para la población, debido a que los valores de toxicidad potencial (TP) calculados para Cd y Fe se observan valores mayores a uno, lo que indica la existencia de un riesgo respecto a estos elementos. El Cd representa un riesgo en todo el AMM, mientras que Fe solo representa un riesgo para sitios específicos (Universidad, Obispado, Pastora y Santa Catarina), esto cuando se considera como línea base la normativa mexicana y estadounidense para agua potable. Además, el sitio Pueblo Serena mostró un valor más alto de TP para Cd (2.799) y en el sitio Universidad el valor más alto se alcanzó para Fe (6.636).

Las trayectorias en retroceso simuladas para el AMM mostraron que la influencia predominante de las masas de aire durante el verano proviene del Golfo de México, así como del Noreste para el invierno, donde las masas de aire frío tienen gran influencia en la dinámica atmosférica local. Sin embargo, el AMM actúa principalmente como un sitio emisor y no como un sitio receptor, ya que la influencia de las emisiones industriales locales es más dominante que las emisiones de las áreas circundantes, si tomamos en cuenta la región noreste de México principalmente.

Las trayectorias en retroceso de las masas de aire durante los eventos de lluvia recolectados en el invierno y el verano, para los sitios rurales de Linares y Allende, mostraron que en Allende se observa un arrastre de contaminantes durante el verano proveniente del AMM, ya que las corrientes de viento atraviesan la parte norte y centro del AMM antes de arribar al sitio. Sin embargo, se recomienda profundizar el análisis de las trayectorias de viento a lo largo del año, para detectar con mayor claridad las fuentes de emisión que podrían afectar las áreas agrícolas y naturales en los sitios de Allende y Linares.

Los factores de enriquecimiento calculados para los elementos en todos los sitios estudiados, utilizando Fe y Ca como elementos conservadores, mostraron que el Zn y el Cd exhiben una condición de alto enriquecimiento, al mismo tiempo el Cu y el Ni tienen una condición de enriquecimiento moderado. Por otro lado, solo el K, Mg y Mn no se encuentran enriquecidos, con excepción de los valores de enriquecimiento de Mn para Universidad y Santa Catarina, donde el enriquecimiento fue moderado.

Finalmente, es importante continuar con la implementación de estudios que definan la deposición a lo largo del gradiente urbano del AMM tomando en cuenta otras áreas aledañas al centro urbano, separando las deposiciones húmedas y secas, debido a la alta urbanización y los crecientes problemas de contaminación atmosférica. Además, es necesario evaluar la deposición de metales tóxicos para establecer estrategias gubernamentales dirigidas a mejorar la calidad del aire y asegurar un ambiente libre de sustancias tóxicas para la salud humana y el ecosistema.

BIBLIOGRAFÍA

- Al-Khatib, I. A., Arafeh, G. A., Al-Qutob, M., Jodeh, S., Hasan, A. R., Jodeh, D., & van der Valk, M. (2019). Health risk associated with some trace and some heavy metals content of Harvested rainwater in Yatta Area, Palestine. *Water (Switzerland)*, 11(2). <https://doi.org/10.3390/w11020238>
- Alcalá Escamilla, B., & López López, Á. (2017). Zonas con potencial agroturístico en la región citrícola de Nuevo León, México: un análisis a partir del álgebra de mapas. *Cuadernos de Turismo*, 39(1989–4635), 17–40. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.6018/turismo.39.290371>
- Alves, D. D., Backes, E., Rocha-Uriartt, L., Riegel, R. P., de Quevedo, D. M., Schmitt, J. L., ... Osório, D. M. M. (2018). Chemical composition of rainwater in the Sinos River Basin, Southern Brazil: a source apportionment study. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(24), 24150–24161. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2505-1>
- Anil, I., Alagha, O., & Karaca, F. (2017). Effects of transport patterns on chemical composition of sequential rain samples : trajectory clustering and principal component analysis approach. *Air Qual Atmos Health*. <https://doi.org/10.1007/s11869-017-0504-x>
- Bao, K., Shen, J., Wang, G., & Le Roux, G. (2015). Atmospheric deposition history of trace metals and metalloids for the last 200 years recorded by three peat cores in Great Hinggan Mountain, Northeast China. *Atmosphere*, 6(3), 380–409. <https://doi.org/10.3390/atmos6030380>
- Barrie, L. A., & Hales, J. M. (1984). The spatial distributions of precipitation acidity and major ion wet deposition in North America during 1980. *Tellus B*, 36 B(5), 333–355. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.1984.tb00253.x>
- Bodor, Z., Bodor, K., Keresztesi, Á., & Szép, R. (2020). Major air pollutants seasonal variation analysis and long-range transport of PM10 in an urban environment with specific climate condition in Transylvania (Romania). *Environmental Science and Pollution Research*, 27(30), 38181–38199. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09838-2>
- Cable, E., & Deng, Y. (2018). Trace elements in atmospheric wet precipitation in Detroit metropolitan area: Levels and possible sources. *Chemosphere*, 210, 1091–1098. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.103>
- Cao, X., Tan, C., Wu, L., Luo, Y., He, Q., Liang, Y., ... Christie, P. (2020). Atmospheric deposition of cadmium in an urbanized region and the effect of simulated wet precipitation on the uptake performance of rice. *Science of the Total Environment*, 700, 134513. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134513>
- Castillo-Nava, D., Elias-Santos, M., López-Chuken, U. J., Valdés-González, A., de la Riva-Solís, L. G., Vargas-Pérez, M. P., ... Luna-Olvera, H. A. (2020). Heavy metals (lead, cadmium and zinc) from street dust in Monterrey, Mexico: ecological risk index. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17(6), 3231–3240. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02649-5>
- Cerón-Bretón, R. M., Cerón-Bretón, J. G., Kahl, J., Ramiírez-Lara, E., Córdova-Quiroz, A. V., Espinosa-Guzmán, A. A., ... Rodríguez-Guzmán, A. (2019).

- Atmospheric N and S deposition fluxes in the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico and its relation with criteria air pollutants and meteorological conditions. In J. D. R. Olvera (Ed.), *Air Pollution* (pp. 3–25). Rijeka: IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79484>
- Céron, R. M., Céron, J. G., Aguilar, C. A., Montalvo, C., López, U., Carballo, C. G., ... Carillo, J. R. (2014). Variations in Criteria Pollutants and Deposition Fluxes of Trace Elements in Metropolitan Area of Monterrey , Mexico. In Salerno: WSEAS (Ed.), *7th International Conference on Environmental ang Geological Science and Engineering* (pp. 321–328). Salerno, Italy.
- Charlson, R. J., & Rodhe, H. (1982). Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature Publishing Group*, 295(5851), 682–685. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/295683a0>
- Chen, L., Zhou, S., Wu, S., Wang, C., & He, D. (2019). Concentration, fluxes, risks, and sources of heavy metals in atmospheric deposition in the Lihe River watershed, Taihu region, eastern China. *Environmental Pollution*, 255. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113301>
- Chia Te, C., Allen, B., Dimova, N. T., Yang, J., Reuter, J., Schladow, G., & Paytan, A. (2019). Evaluation of atmospheric dry deposition as a source of nutrients and trace metals to Lake Tahoe. *Chemical Geology*, 511(April 2018), 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.02.005>
- CONAGUA. (2020). Información estadística climatológica. Retrieved December 18, 2020, from Gobierno de México website: <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/informacion-climatologica/informacion-estadistica-climatologica>
- Cong, Z., Kang, S., Zhang, Y., & Li, X. (2010). Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau. *Applied Geochemistry*, 25(9), 1415–1421. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.06.011>
- Csavina, J., Field, J., Taylor, M. P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E. A., & Sáez, A. E. (2012). A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *Science of the Total Environment, The*, 433, 58–73. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.013>
- Deusdará, K. R. L., Forti, M. C., Borma, L. S., Menezes, R. S. C., Lima, J. R. S., & Ometto, J. P. H. B. (2017). Rainwater chemistry and bulk atmospheric deposition in a tropical semiarid ecosystem: the Brazilian Caatinga. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 74(1), 71–85. <https://doi.org/10.1007/s10874-016-9341-9>
- DOF. *NORMA Oficial Mexicana NOM-172-SEMARNAT-2019, Lineamientos para la obtención y comunicación del Índice de Calidad del Aire y Riesgos a la Salud.* , (2020). México.
- Ediagbonya, T. (2016). Enrichment Factor of Atmospheric Trace Metal Using Zirconium Titanium Iron and Copper As Reference Element. *Nigerian Journal of Technology*, 35(4), 785. <https://doi.org/10.4314/njt.v35i4.13>
- EEA. (2019). *Air quality in Europe — 2019 report.* <https://doi.org/10.2800/822355>
- Environmental Protection, & Water. *Drinking Water Standards and Health*

- Advisories Tables.*, Pub. L. No. EPA 822-F-18-001, 1 (2018). Washington, DC.
- F., B., & J., M. (2005). Multivariate Statistical Methods: A Primer. In *Chapman & Hall* (3er ed, Vol. 43). London.
- Facchini Cerqueira, M. R., Pinto, M. F., Derossi, I. N., Esteves, W. T., Rachid Santos, M. D., Costa Matos, M. A., ... Matos, R. C. (2014). Chemical characteristics of rainwater at a southeastern site of Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, 5(2), 253–261. <https://doi.org/10.5094/APR.2014.031>
- Flossmann, A. I., & Pruppacher, H. R. (1988). A Theoretical Study of the Wet Removal of Atmospheric Pollutants. Part III: The Uptake, Redistribution, and Deposition of (NH₄)₂SO₄ Particles by a Convective Cloud Using a Two-Dimensional Cloud Dynamics Model. *Journal of the Atmospheric Sciences*, Vol. 45, pp. 1857–1871. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1988\)045<1857:ATSOTW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1988)045<1857:ATSOTW>2.0.CO;2)
- García-Martínez, R. (2007). *Determinación de metales pesados en la precipitación pluvial de una zona urbana (Cd. México) y una zona rural (Rancho viejo, Edo. de México)*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Gobierno de la Ciudad de México. (1998). Red de Depósito Atmosférico (REDDA). Retrieved November 17, 2019, from <http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27aKBk%27>
- Gobierno del Estado de Nuevo León. (2016). Pro Aire Nuevo León 2016-2025. Retrieved October 9, 2020, from https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/250974/ProAire_Nuevo_Leon.pdf
- Gobierno del Estado de Nuevo León. (2020). Economía incluyente. Retrieved October 9, 2020, from DATA Nuevo León website: https://www.nl.gob.mx/sites/default/files/04_economia_incluyente.pdf
- González-Santiago, O., Badillo-Castañeda, C. T., Kahl, J. D. W., Ramírez-Lara, E., & Balderas-Rentería, I. (2011). Temporal Analysis of PM₁₀ in Metropolitan Monterrey, México. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 61(5), 573–579. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.61.5.573>
- González, L. T., Longoria-Rodríguez, F. E., Sánchez-Domínguez, M., Leyva-Porras, C., Acuña-Askar, K., Kharissov, B. I., ... Alfaro-Barbosa, J. M. (2018). Seasonal variation and chemical composition of particulate matter: A study by XPS, ICP-AES and sequential microanalysis using Raman with SEM/EDS. *Journal of Environmental Sciences*, 74, 32–49. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.02.002>
- González, L. T., Longoria Rodríguez, F. E., Sánchez-Domínguez, M., Cavazos, A., Leyva-Porras, C., Silva-Vidaurri, L. G., ... Alfaro Barbosa, J. M. (2017). Determination of trace metals in TSP and PM_{2.5} materials collected in the Metropolitan Area of Monterrey, Mexico: A characterization study by XPS, ICP-AES and SEM-EDS. *Atmospheric Research*, 196, 8–22. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.05.009>
- González, L. T., Rodríguez, F. E. L., Sánchez-Domínguez, M., Leyva-Porras, C., Silva-Vidaurri, L. G., Acuña-Askar, K., ... Alfaro Barbosa, J. M. (2016).

- Chemical and morphological characterization of TSP and PM_{2.5} by SEM-EDS, XPS and XRD collected in the metropolitan area of Monterrey, Mexico. *Atmospheric Environment*, 143, 249–260.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.053>
- Granat, L., Suksomsankh, K., Simachaya, S., Tabucanont, M., & Rodhe, H. (1996). Regional background acidity and chemical composition of precipitation in Thailand. *Atmospheric Environment*, 30, 1589–1596.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)00455-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00455-6)
- Gunawardena, J., Egodawatta, P., Ayoko, G. A., & Goonetilleke, A. (2013). Atmospheric deposition as a source of heavy metals in urban stormwater. *Atmospheric Environment*, 68, 235–242.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.062>
- INAFED. (2010). Enciclopedia de los municipios y delegaciones de México. Retrieved November 3, 2020, from <http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM15mexico/index.html>
- INECC. (2020). Sistema Nacional de Información de la Calidad del Aire, SINAICA. Retrieved November 3, 2020, from <https://sinaica.inecc.gob.mx/>
- Izquierdo, R., & Avila, A. (2013). Comparison of collection methods to determine atmospheric deposition in a rural Mediterranean site (NE Spain). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 69(December), 351–368.
<https://doi.org/10.1007/s10874-012-9246-1>
- Jain, C. D., Madhavan, B. L., & Ratnam, M. V. (2019). Source apportionment of rainwater chemical composition to investigate the transport of lower atmospheric pollutants to the UTLS region. *Environmental Pollution*, 248, 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.007>
- John, W., Wall, S. M., Ondo, J. L., & Winklmavr, W. (1990). Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol. *Atmospheric Environment*, 24(9), 2349–2359. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90327-J](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90327-J)
- Keresztesi, Á., Birsan, M. V., Nita, I. A., Bodor, Z., & Szép, R. (2019). Assessing the neutralisation, wet deposition and source contributions of the precipitation chemistry over Europe during 2000–2017. *Environmental Sciences Europe*, 31(1), 1–15. <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0234-9>
- Keresztesi, Á., Nita, I. A., Birsan, M. V., Bodor, Z., & Szép, R. (2020). The risk of cross-border pollution and the influence of regional climate on the rainwater chemistry in the Southern Carpathians, Romania. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9), 9382–9402. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07478-9>
- Keresztesi, Á., Nita, I. A., Boga, R., Birsan, M. V., Bodor, Z., & Szép, R. (2020). Spatial and long-term analysis of rainwater chemistry over the conterminous United States. *Environmental Research*, 188. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109872>
- Khaniabadi, Y. O., Daryanoosh, S. M., Amrane, A., Polosa, R., Hopke, P. K., Goudarzi, G., ... Armin, H. (2017). Impact of Middle Eastern Dust storms on human health. *Atmospheric Pollution Research*, 8(4), 606–613.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.11.005>

- Lai, I.-C., & Brimblecombe, P. (2020). Long-range Transport of Air Pollutants to Taiwan during the COVID-19 Lockdown in Hubei Province. *Aerosol and Air Quality Research*, 20. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2020.07.0392>
- Liang, J., Fang, H. L., Zhang, T. L., Wang, X. X., & Liu, Y. D. (2017). Heavy metal in leaves of twelve plant species from seven different areas in Shanghai, China. *Urban Forestry and Urban Greening*, 27, 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2017.03.006>
- López-Ayala, O., González-Hernández, L. T., Alcantar-Rosales, V. M., Elizarragaz-de la Rosa, D., Heras-Ramírez, M. E., Silva-Vidaurre, L. G., ... Gaspar-Ramírez, O. (2019). Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in a highly urbanized and industrialized region in northeastern Mexico. *Atmospheric Pollution Research*, 10(5), 1655–1662. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.06.006>
- Loya-Gonzalez, D., López-Serna, D., Alfaro-Barbosa, J. M., López-reyes, A., González-Rodríguez, H., & Cantú-Silva, I. (2020). Chemical Composition of Bulk Precipitation and Its Toxicity Potential Index in the Metropolitan Area of Monterrey , Northeastern Mexico. *Environments*, 7(12), 106. <https://doi.org/doi:10.3390/environments7120106>
- Luna-Robles, E. O., Cantú-Silva, I., González-Rodríguez, H., Marmolejo-Monsiváis, J. G., Yáñez-Díaz, M. I., & Béjar-Pulido, S. J. (2019). Nutrient input via gross rainfall, throughfall and stemflow in scrubland species in northeastern Mexico. *Revista Chapingo, Serie Ciencias Forestales y Del Ambiente*, 25(2), 235–251. <https://doi.org/10.5154/r.rchscfa.2018.12.096>
- Ma, Y., Tang, Y., Xu, H., Zhang, X., Liu, H., & Wang, S. (2019). Ecotoxicology and Environmental Safety Bulk / wet deposition of trace metals to rural , industrial , and urban areas in the Yangtze River Delta , China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 169(November 2018), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.002>
- Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la química ambiental* (Primera; REVERTÉ, Ed.). MÉXICO.
- Mason, B., & Moore, C. (1982). *Principles of Geochemistry* (Four). New York: John Wiley and Sons, Inc.
- McKenzie, E. R., Money, J. E., Green, P. G., & Young, T. M. (2009). Metals associated with stormwater-relevant brake and tire samples. *Science of the Total Environment*, 407(22), 5855–5860. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.07.018>
- Moreda-Piñeiro, J., Alonso-Rodríguez, E., Turnes-Carou, I., Moscoso-Pérez, C., Blanco-Heras, G., Tellado, L. G., ... Prada-Rodríguez, D. (2017). Inorganic ions and trace metals bulk deposition at an Atlantic Coastal European region. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 74(1), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s10874-016-9338-4>
- Nowak, D. J., Hirabayashi, S., Doyle, M., McGovern, M., & Pasher, J. (2018). Air pollution removal by urban forests in Canada and its effect on air quality and human health. *Urban Forestry and Urban Greening*, 29(April 2017), 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2017.10.019>
- ONU. (2005). Contaminación atmosférica: campaña en favor de un aire limpio y

- un futuro saludable. Retrieved November 3, 2020, from <http://www.who.int/phe/breathe-life/es/>
- Ouyang, W., Guo, B., Cai, G., Li, Q., Han, S., Liu, B., & Liu, X. (2015). The washing effect of precipitation on particulate matter and the pollution dynamics of rainwater in downtown Beijing. *Science of the Total Environment, The*, 505, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.062>
- Paoletti, E., Schaub, M., Matyssek, R., Wieser, G., Augustaitis, A., Bastrup-Birk, A. M., ... Serengil, Y. (2010). Advances of air pollution science: From forest decline to multiple-stress effects on forest ecosystem services. *Environmental Pollution*, 158(6), 1986–1989. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.11.023>
- Pearson, C., Howard, D., Moore, C., & Obrist, D. (2019). Mercury and trace metal wet deposition across five stations in Alaska: Controlling factors, spatial patterns, and source regions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19(10), 6913–6929. <https://doi.org/10.5194/acp-19-6913-2019>
- Quiterio, S. L., Sousa da Silva, C. R., Arbillá, G., & Escaleira, V. (2004). Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. *Atmospheric Environment*, 38(2), 321–331. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.017>
- Ramírez-Lara, E., Cerón-Bretón, R. M., Cerón-Bretón, J. G., López-Chuken, U., & Kahl, J. (2016). Study of trace ions in wet deposition of an industrial site in Monterrey ' s Metropolitan Area , Mexico. *Open Journal of Ecology*, 6(January), 1–12. <https://doi.org/>. <http://dx.doi.org/10.4236/oje.2016.61001>
- Ramírez-Lara, E., Miranda-Guardiola, R., Gracia-Vásquez, Y., Balderas-Rentería, I., Bravo-Álvarez, H., Sosa-Echeverría, R., ... Kahl, J. (2010). Chemical composition of rainwater in northeastern México. *Atmosfera*, 23(3), 213–224. Retrieved from <http://www.scielo.org.mx/pdf/atm/v23n3/v23n3a1.pdf>
- Rao, P. S. P., Tiwari, S., Matwale, J. L., Pervez, S., Tunved, P., Safai, P. D., ... Hopke, P. K. (2016). Sources of chemical species in rainwater during monsoon and non-monsoonal periods over two mega cities in India and dominant source region of secondary aerosols. *Atmospheric Environment*, 146, 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.069>
- Rivera-Rivera, D. M., Escobedo-Urías, D. C., Jonathan, M. P., Sujitha, S. B., & Chidambaram, S. (2020). Evidence of natural and anthropogenic impacts on rainwater trace metal geochemistry in central Mexico: A statistical approach. *Water*, 12(1), 192. <https://doi.org/10.3390/w12010192>
- Sharma, A., & Kulshrestha, U. C. (2020). Wet deposition and long-range transport of major ions related to snow at Northwestern Himalayas (India). *Aerosol and Air Quality Research*, 1249–1265. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.06.0279>
- Sicard, P., Augustaitis, A., Belyazid, S., Calfapietra, C., De Marco, A., Fenn, M., ... Paoletti, E. (2016). Global topics and novel approaches in the study of air pollution , climate change and forest ecosystems. *Environmental Pollution*, 213, 977–987. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.075>

- Siudek, P., & Frankowski, M. (2017). Atmospheric deposition of trace elements at urban and forest sites in central Poland – Insight into seasonal variability and sources. *Atmospheric Research*.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.07.033>
- Szép, R., Mateescu, E., Nechifor, A. C., & Keresztesi, Á. (2017). Chemical characteristics and source analysis on ionic composition of rainwater collected in the Carpathians “Cold Pole,” Ciuc basin, Eastern Carpathians, Romania. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(35), 27288–27302. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0318-2>
- Takahashi, T. (1976). Warm Rain, Giant Nuclei and Chemical Balance--A Numerical Model. *Journal of Atmospheric Sciences*, Vol. 33, pp. 269–286. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1976\)033<0269:WRGNAC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1976)033<0269:WRGNAC>2.0.CO;2)
- Valdez Cerda, E., Hinojosa Reyes, L., Alfaro Barbosa, J. M., Elizondo-Martinez, P., & Acuña-Askar, K. (2011). Contamination and chemical fractionation of heavy metals in street dust from the Metropolitan Area of Monterrey , Mexico. *Environmental Technology*, 32:10, 1163–1172. <https://doi.org/10.1080/09593330.2010.529466>
- Vásquez-Cortés, A. H. (2017). *Tendencia de la Calidad del Aire en Monterrey y su Zona Metropolitana*. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Barcelona.
- Wright, L. P., Zhang, L., Cheng, I., Aherne, J., & Wentworth, G. R. (2018). Impacts and effects indicators of atmospheric deposition of major pollutants to various ecosystems-A review. *Aerosol and Air Quality Research*, 18(8), 1953–1992. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0107>
- Wu, Y., Zhang, J., Ni, Z., Liu, S., Jiang, Z., & Huang, X. (2018). Atmospheric deposition of trace elements to Daya Bay, South China Sea: Fluxes and sources. *Marine Pollution Bulletin*, 127(November 2017), 672–683. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.046>
- Xing, J., Song, J., Yuan, H., Li, X., Li, N., Duan, L., ... Kang, X. (2017). Chemical characteristics, deposition fluxes and source apportionment of precipitation components in the Jiaozhou Bay, North China. *Atmospheric Research*, 190, 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.02.001>
- Yáñez-Díaz, M. I., Cantú-Silva, I., González-Rodríguez, H., & Uvalle-Sauceda, J. I. (2014). Redistribution of precipitation in three native brush species and a Eucalyptus plantings in northeastern Mexico. *Tecnología y Ciencias Del Agua*, 5(2), 71–84. Retrieved from <http://www.scielo.org.mx/pdf/tca/v5n2/v5n2a5.pdf>
- Yang, H. L., Xiao, H., & Hong, Y. C. (2012). The effects of giant cloud condensation nuclei on the structure of precipitation in hailstorm clouds. *Science China Earth Sciences*, 55(1), 126–142. <https://doi.org/10.1007/s11430-011-4317-8>
- Zheng, Z., Xu, G., Li, Q., Chen, C., & Li, J. (2019). Effect of precipitation on reducing atmospheric pollutant over Beijing. *Atmospheric Pollution Research*, 10(5), 1443–1453. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.04.001>
- Zhou, S., Yuan, Q., Li, W., Lu, Y., Zhang, Y., & Wang, W. (2014). Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations,

sources, and health implications. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(1), 205–213. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60399-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60399-X)