

# Componentes iónicos de la lluvia, fuentes de emisión y condiciones meteorológicas estacionales en Cuba

*Ionic components from rain, emission sources and seasonal meteorological conditions in Cuba*

**Rosemary López Lee**

Centro de Contaminación y Química de la Atmósfera, Instituto de Meteorología, Cuba

rosemary.lopez@insmet.cu

Recibido: 23 de abril; aceptado: 21 de noviembre de 2012.

## Resumen

El objetivo de este trabajo es analizar la influencia de los componentes físicos y químicos de la lluvia en Cuba que den cuenta del origen de los contaminantes que afectan la calidad del aire. Las muestras de agua de lluvia provienen de once estaciones de vigilancia de la contaminación de la atmósfera en Cuba durante el período noviembre de 2008 a abril de 2010. La cuantificación de los iones se realizó por cromatografía de intercambio iónico. Los valores de pH promedios ponderados por volumen determinados fueron ligeramente básicos en la mayoría de las estaciones, excepto en Pinares de Mayarí, Gran Piedra y Palo Seco. Las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  no marino fueron superiores, en todas las estaciones, a los valores de fondo informados para el hemisferio norte. Las tasas de depositación de sulfatos resultaron elevadas en varias zonas de Cuba, comparables con los niveles de zonas europeas y de los Estados Unidos. El análisis de los componentes principales sugiere que las fuentes antropogénicas principales son la quema de combustible fósil por termoeléctricas e industrias de níquel y la quema de biomasa por malas prácticas agrícolas. En la región occidental se observó un aumento de las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  durante el período poco lluvioso, probablemente, debido al

transporte local de contaminantes desde los Estados Unidos. Se concluye que solo una fracción pequeña de los iones ácidos contribuye a la acidez libre de las lluvias, dada, sobre todo, la capacidad neutralizante de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{NH}_4^+$ .

**PALABRAS CLAVE:** Lluvia ácida, contaminación atmosférica, tasa de depositación húmeda, fuentes.

## Abstract

The objective of this study was to analyze the influence of the physical and chemical components of rain on the origin of pollutants affecting air quality in Cuba in order to improve their management. Rainwater samples were gathered from 11 pollution monitoring stations for Cuba's atmosphere between November 2008 and April 2010. The different analyses were conducted using ion chromatography equipment with a conductivity detector. The volume-weighted average pH was slightly basic for most stations, with the exception of the *Gran Piedra*, *Pinares de Mayari* and *Palo Seco* stations. For all stations, the concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and non sea salt  $\text{SO}_4^{2-}$  were higher than the background values reported for the northern hemisphere, and the highest concentrations were observed in areas directly influenced by anthropogenic sources. Also, rates of sulfate

deposition were high in parts of Cuba, similar to the rates in some US locations where adverse environmental effects have occurred. The major anthropogenic sources of ions are the burning of fossil fuel by power plants, cement factories, nickel-processing industries, and the burning of biomass through poor agricultural practices. The western region exhibited increased concentrations of  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  during the dry season, most likely due to the long-range transport of pollutants from the northeastern United States and locally. The study concludes that only a small fraction of the potentially acidic ions contributes to the free acidity of Cuba's rainwater, mainly due to the neutralizing capacity of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{NH}_4^+$ .

KEYWORDS: Acid rain, atmospheric pollution, wet deposition, sources.

## Introducción

Las depositaciones húmeda (lluvia, nieve, niebla, rocío) y seca son los únicos mecanismos que remueven en forma definitiva los gases y partículas de la atmósfera (Sanhueza *et al.*, 2005). Las precipitaciones desempeñan un papel preponderante en la remoción de los compuestos atmosféricos solubles, sobre todo en los países con un clima húmedo (Özsoy y Örnektekin, 2009). De esta forma, las mediciones de las especies químicas en la lluvia constituyen un valioso instrumento para la gestión de la calidad del aire, al brindar información científica que ayuda a los decisores en el desarrollo de planes y acciones dirigidos a la eliminación o la reducción de emisiones de contaminantes.

La composición química de las precipitaciones se debe a procesos que ocurren en el interior y por debajo de las nubes, los cuales involucran numerosas fases físicas que operan a escalas micro y macro. La acidez y la concentración de los iones en el agua de lluvia dependen del tipo y la potencia de la fuente de sus constituyentes, de su incorporación física en el sistema hidrológico y de la transformación química

durante la formación de las nubes y el arrastre por debajo de estas (Seinfeld y Pandis, 2006).

La acidificación de las lluvias es uno de los problemas ambientales que mayor atención ha recibido a nivel mundial, en particular, en América del Norte y Europa, donde tuvo gran repercusión porque no siempre caen sobre la localidad que las produce, sino en territorios vecinos, a causa del movimiento de las masas de aire que transportan los contaminantes a larga distancia. En los últimos años, se ha extendido también a otras zonas del mundo, en especial a Asia y algunos países de la zona tropical; por esta razón, puede convertirse en un problema para los trópicos, puesto que las abundantes precipitaciones pueden conducir a elevadas tasas de depositación de acidificantes (Vogt *et al.*, 2007).

La lluvia ácida es cualquier forma de precipitación (lluvia, nieve, granizo o niebla) cuyo valor de pH sea inferior a 5,6 (Seinfeld y Pandis, 2006) y causa una disminución en el crecimiento de los árboles, a la vez que aumenta su vulnerabilidad a los patógenos y plagas; además, los protones  $\text{H}^+$  provocan la lixiviación de nutrientes, la acidificación de los suelos y pueden alterar la ecología de los lagos. En los monumentos y edificaciones de piedra caliza o de mármol provocan la disolución del  $\text{CaCO}_3$  (Bravo *et al.*, 2006).

En Cuba, durante el período 1981–1994, se observó una tendencia al incremento en la frecuencia de lluvias ácidas a nivel general en el país; en la actualidad, es probable que esta situación se haya acentuado por el incremento en el uso de combustible crudo nativo, con alto contenido de azufre (4 %–7 %). Dado el comportamiento observado y la probable agudización de este problema en el país, la cuantificación de los rangos actuales de las especies químicas mayoritarias que componen el agua de lluvia contribuirá a estimar el grado de contaminación del aire, identificar posibles fuentes de emisión de contaminantes atmosféricos y, en consecuencia, elaborar medidas preventivas y(o) correctivas para mejorar la calidad del aire.

## Materiales y métodos

### Muestreo

Las muestras de agua de lluvia fueron colectadas en la red de estaciones de monitoreo de la contaminación atmosférica, operada por el Centro de Contaminación y Química Atmosférica del Instituto de Meteorología (Tabla 1). La metodología de muestreo empleada fue la recomendada por el sistema VAG de la OMM para el caso de la operación de colectores manuales de lluvia, que ha sido utilizada por otros autores como procedimiento para la captación de precipitación húmeda (WMO, 1988; Migliavacca *et al.*, 2005; Herrera y Rodríguez, 2009). El colector solo se expuso durante la lluvia y fue retirado rápidamente al finalizar esta, con el objetivo de eliminar los aportes a las muestras de compuestos provenientes de la depositación seca de aerosoles y gases. Aunque se muestreó cada evento individual de lluvia, sus aportes fueron combinados en una sola muestra mensual, con vistas a obtener una composición “promedio”.

### Procedimientos analíticos

La conductividad se determinó con el conductímetro LF 539 WTD y el pH por medio del medidor Oakton, serie 1100. La cuantificación de las especies químicas  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{CHOO}^-$  y  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  se realizó en un cromatógrafo de intercambio iónico ICS-3000, para lo cual las muestras fueron previamente filtradas a través de membranas Millipore de 0,45  $\mu\text{m}$ . La tabla 2 muestra las condiciones experimentales utilizadas en el procedimiento analítico de cromatografía iónica. La calidad de los datos se determinó mediante el balance iónico, según lo establecido por la WMO (2004).

Para calcular el límite de detección correspondiente a cada analito cuantificado se midió siete veces consecutivas el estándar más bajo utilizado en la curva de calibración (0,1 mg/l) y, de este modo, se definió el límite de detección (L.D.) como tres veces la desviación estándar de las mediciones efectuadas; y el límite de cuantificación (L.C.), como diez veces la desviación estándar. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3 y son comparables con los recomendados por la WMO (2004).

TABLA 1

Ubicación geográfica de las estaciones de monitoreo

Estación	Provincia	Tipo	Latitud (°)	Longitud (°)	Altitud (m)	Período de muestreo
La Palma	Pinar del Río	Rural	22°45.59	83°33.41	47,39	Nov. 2008-abr. 2010
Santiago de las Vegas	Ciudad Habana	Suburbana	22°58.40	82°23.18	77,50	Ene. 2009-abr. 2010
Casablanca	Ciudad Habana	Urbana-industrial	23°08.35	82°20.30	50,80	Ene. 2009-abr. 2010
Colón	Matanzas	Rural	22°41.04	80°55.30	35,00	Ene. 2009-abr. 2010
Nuevitas	Camagüey	Urbana-industrial	21°33.36	77°14.52	19,0	Ene. 2009-abr. 2010
Palo Seco	Camagüey	Rural	21°08.45	77°19.16	95,55	Nov. 2008-abr. 2010
Contramaestre	Santiago de Cuba	Rural	20°17.42	76°15.59	100,00	Nov. 2008-oct. 2009
Pinares de Mayarí	Holguín	Rural	20°29.14	75°47.26	646,04	Nov. 2008-oct. 2009
Universidad de Oriente	Santiago de Cuba	Urbana	20°02.40	75°49.01	38,00	Nov. 2008-oct. 2009
Gran Piedra	Santiago de Cuba	Rural	20°00.45	75°38.06	1130,00	Nov. 2008-oct. 2009
Guantánamo	Guantánamo	Rural	20°08.04	75°14.02	55,06	Nov. 2008-sep. 2009

TABLA 2

Parámetros utilizados en el procedimiento de cromatografía iónica para Dionex ICS-3000

	Análisis de $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$	Análisis de $\text{F}^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$	Análisis de $\text{CH}_3\text{COO}^-$ y $\text{CHOO}^-$
Detector	Electroquímico Dionex ED50	Electroquímico Dionex ED50	Electroquímico Dionex ED50
Precolumna	CG12 4mm X 50 mm	AG14 2mm X 50 mm	AG11 4mm X 50 mm
Columna	CS12 4mm X 250 mm	AS14 2mm X 250 mm	AS11 4mm X 50 mm
Supresor	CSRS 300-4 mm	ASRS 300-2 mm	ASRS Ultra II-2 mm
Velocidad de flujo	1,2 ml/min, 20 mM MSA	0,35 ml/min de 3,5 mM $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1,0 mM $\text{Na}_2\text{HCO}_3$	1 ml/min, 1 mM NaOH
Temperatura de inyección	Ambiente	Ambiente	Ambiente
Volumen de inyección	10 ml	10 ml	25 ml

TABLA 3

Límites de detección y cuantificación para los análisis por cromatografía de intercambio iónico

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	CHOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>
LD (mg/l)	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03
LC (mg/l)	0,03	0,09	0,03	0,09	0,03	0,06	0,03	0,03	0,09	0,09	0,03	0,06	0,09

### Tratamiento de los resultados de los análisis químicos

Las concentraciones promedio ponderadas por volumen (CPPV) para los períodos lluvioso, poco lluvioso y total de cada estación, expresadas para los iones en meq/l, se calcularon de acuerdo con la ecuación siguiente (Sanhueza *et al.* 2005):

$$\text{CPPV} = \frac{\sum (C_n \times P_n)}{\sum P_{\text{período}}}$$

Donde:  $C_n$ : concentración del analito obtenida en la muestra ( $\mu\text{eq/l}$  o  $\mu\text{g/l}$ ),  $P_n$ : precipitación total colectada para la muestra (mm),  $P_{\text{período}}$ : sumatoria de la cantidad (mm) correspondientes al período de muestreo.

Se calculó la tasa de depositación húmeda (TDH), que representa el flujo iónico de masa hacia el ecosistema, utilizando la ecuación siguiente (Mpehpya *et al.*, 2004):

$$\text{TDH} = C_n \times P_n$$

Donde:  $C_n$ : concentración del analito obtenida en la muestra (meq/l ó mg/l),  $P_n$ : cantidad de lluvia caí-

da en el mes o período (mm). Las unidades de TDH son expresadas en  $\text{meq/m}^2 \cdot \text{año}$  ó  $\text{mg/m}^2 \cdot \text{año}$ .

Se determinó el pH promedio ponderado para cada período, a partir del valor promedio de la concentración de hidrógeno, mediante la expresión siguiente:

$$[\text{H}^+] = \frac{\sum P_i [\text{H}^+]}{\sum P_i}$$

Donde:  $P_i$ : precipitación en el mes  $i$ .

Se calcularon los factores de neutralización para  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , según la ecuación propuesta por Kulshrestha *et al.* (1995):

$$\text{FN}_{\text{NH}_4^+} = \text{NH}_4^+ / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$$

$$\text{FN}_{\text{Mg}^{2+}} = \text{Mg}^{2+} / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$$

$$\text{FN}_{\text{Ca}^{2+}} = \text{Ca}^{2+} / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$$

La estimación de la contribución marina a las concentraciones de los iones presentes en las muestras se calculó a partir de la ecuación (Keene *et al.*, 1986) siguiente:

$$[\text{X}]_{\text{mar}} = [\text{Na}^+]_{\text{lluvia}} ([\text{X}] / [\text{Na}^+])_{\text{mar}}$$

Donde:  $[X]_{mar}$ : contribución del mar para el elemento X ( $\mu\text{eq/l}$ ),  $[Na^+]_{lluvia}$ : concentración del  $Na^+$  en la lluvia ( $\mu\text{eq/l}$ ) y  $[X]/[Na^+]_{mar}$ : concentración de la relación de estos iones en el agua de mar ( $\mu\text{eq/l}$ ).

Las concentraciones de los iones marinos se restaron de los totales calculados para cada uno de los componentes químicos en el agua de lluvia ( $X_{lluvia}$ ) con vistas a obtener la contribución de estos iones originados en la corteza terrestre, los biogénicos y antrópicos ( $X_{ns}$ ), denominadas concentraciones del ión en exceso o no marino.

$$[X]_{ns} = [X]_{lluvia} - [X]_{marino}$$

Se calculó la razón entre el potencial de neutralización (PN) y el potencial de acidificación (PA), según Herrera *et al.* (2009):

$$PN/PA = [NH_4^+ + (Ca^{2+})_{ns}] / [NO_3^- + (SO_4^{2-})_{ns}]$$

El cálculo de los factores de enriquecimiento (FE) para los iones  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$  con respecto al  $Na^+$  se realizó según Duce *et al.* (1975):

$$FE = (X/Na^+)_{\text{agua de lluvia}} / (X/Na^+)_{\text{agua de mar}}$$

Donde: X: ión de interés.

Los valores de las relaciones iónicas en el agua de mar fueron los utilizados por Keene *et al.* (1986).

Se determinaron los coeficientes de correlación para todos los posibles pares de iones mediante la matriz de correlación de Spearman y, posteriormente, se realizó un análisis de los componentes principales con rotación ortogonal, a partir del cual se obtuvo un nuevo conjunto de variables reducidas de la interrelación de los datos originales utilizando el programa SPSS, versión, 17 para Windows XP.

## Resultados y discusión

### Variación estacional-espacial del pH, la conductividad eléctrica y los componentes químicos de las lluvias en Cuba

La figura 1 muestra la distribución del valor medio ponderado del pH de la lluvia de las once estaciones estudiadas en los períodos lluvioso y poco lluvioso. En Pinares de Mayarí, Gran Piedra y Palo Seco, los valores denotan lluvia ácida, no así en el resto de las estaciones de monitoreo.

Las estaciones Pinares de Mayarí y Gran piedra, que presentan los valores de pH más bajos, reciben la influencia directa de los vientos predominantes del noreste, donde están emplazados el sector minero de Moa y la termoeléctrica Felton, que producen elevadas emisiones de azufre a la atmósfera, provenientes de la quema de petróleo combustible y petróleo crudo nativo (este último con un elevado contenido de azufre) para la generación de electricidad.

En las estaciones de la región occidental, los valores promedio de pH del período poco lluvioso son menores que los del período lluvioso en todos los casos, lo cual sugiere la posible influencia de las condiciones meteorológicas estacionales, como la llegada de los frentes fríos que han recorrido el noreste de los Estados Unidos (zonas con elevada industrialización) y cuentan con altas concentraciones de  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$  (McDowell *et al.*, 1990). El mayor efecto de los frentes fríos, según Hernández (2002), es recibido en la zona occidental.

La figura 2 muestra que en la estación de Nuevitas se alcanza la mayor concentración de electrolitos en el agua de lluvia. Nuevitas es llamada la ciudad industrial de Cuba. Los valores mayores de  $25 \mu\text{S/cm}$  son tres veces superiores a los registrados en la Gran Sabana de Venezuela ( $8,1 \mu\text{S/cm}$ ), región con características remoto-prístinas (Sanhueza *et al.*, 2005), y comparables con los de ciudades portuarias-industrializadas, como Triticy, en Polonia, de  $53 \mu\text{S/cm}$  (Astel *et al.*, 2002).

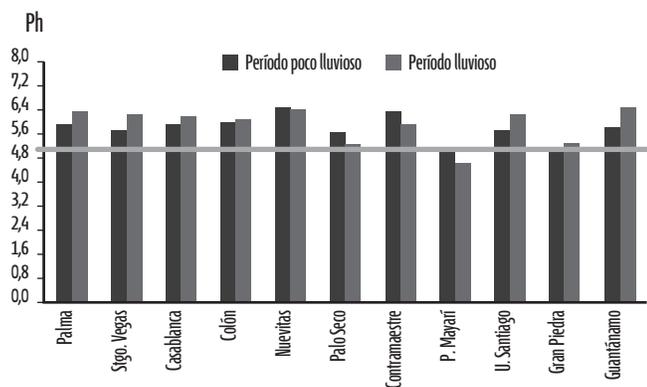


Fig. 1 Valores promedio de pH ponderados por volumen para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009, noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

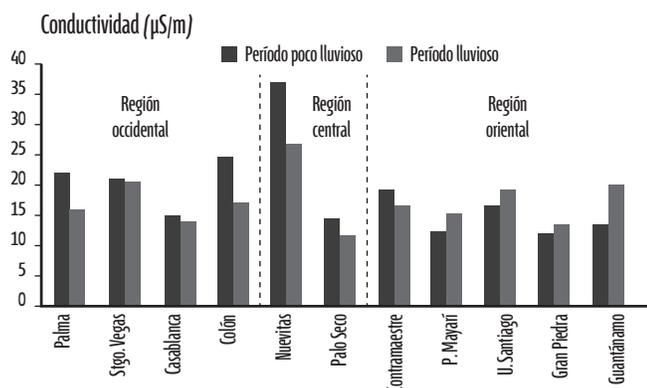


Fig. 2 Valores promedio ponderados por volumen de conductividad en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

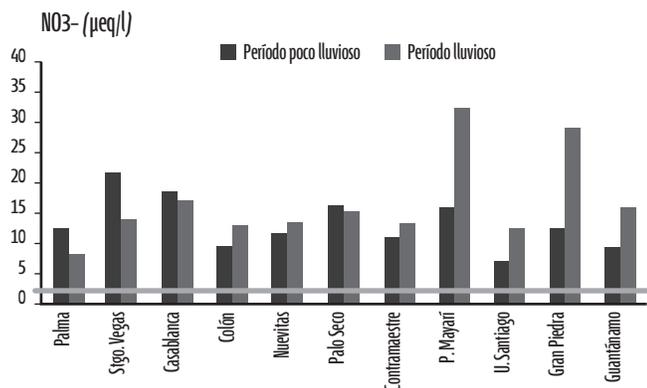


Fig. 3. Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $\text{NO}_3^-$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

Las figuras 3 y 4 muestran que las concentraciones de nitrato y de sulfato se encuentran por encima de los valores de fondo de 2,50  $\mu\text{eq/L}$  y 10  $\mu\text{eq/L}$ , respectivamente, informados para el hemisferio norte.

Las concentraciones mayores se cuantificaron en las aguas de lluvia de las estaciones Pinares de Mayarí y Gran Piedra, probablemente, debido a la influencia a mesoescala de los contaminantes emitidos desde la termoeléctrica Felton, situada en la zona norte de la provincia de Holguín.

En las estaciones de las regiones occidental y central se determinaron concentraciones mayores durante el período poco lluvioso con respecto al lluvioso, lo que pudiera estar asociado con el movimiento de las masas de aire de los frentes fríos desde los Estados Unidos hacia el Caribe, las cuales pudieran elevar las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  por el transporte de contaminantes desde dos fuentes: a) el continente americano y b) las termoeléctricas, y los centros industriales ubicados al noroeste de estas localidades. Los frentes fríos entran en Cuba por el noroeste y se mueven hacia el este pasando sobre la isla.

Los ácidos acético y fórmico se observaron en las lluvias de áreas rurales y urbanas (Figs. 5 y 6), de forma similar a lo informado por otros autores que han determinado la presencia de estos compuestos en llu-

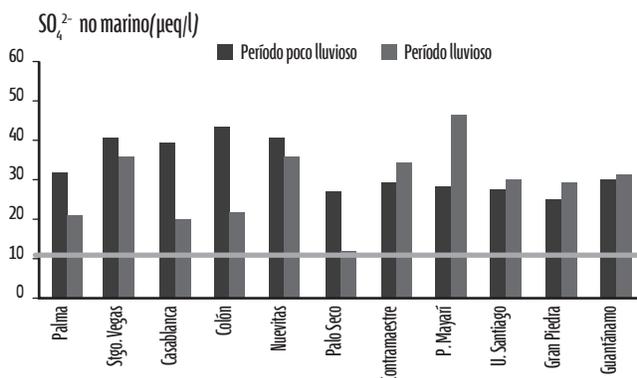


Fig. 4. Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $\text{SO}_4^{2-}$  no marino en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

vias de áreas con alto desarrollo y en regiones prístinas (Peña *et al.*, 2002; Coelho *et al.*, 2008). Esta es la primera vez que se cuantifican estos analitos para Cuba.

En la localidad de Guantánamo se observan concentraciones mayores de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y  $\text{HCOO}^-$  en el período lluvioso, lo cual pudiera estar relacionado con la quema de biomasa durante la época de corte de la caña de azúcar y la quema de residuos al finalizar la cosecha de los cultivos. Esto concuerda con lo observado por Coelho *et al.* (2008), quienes determinaron que estos ácidos carboxílicos forman parte de las emisiones primarias de la quema de caña de azúcar.

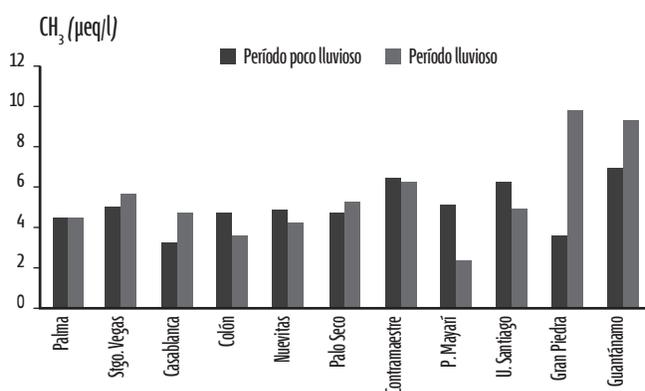


Fig. 5 Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

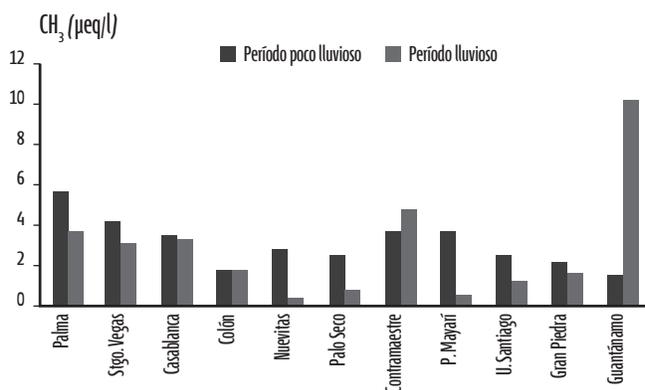


Fig. 6 Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $\text{HCOO}^-$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

En las aguas de lluvias de Nuevitás se observaron las concentraciones mayores de  $\text{Cl}^-$ , en contraste con el resto de las localidades, probablemente, a causa de la producción minero salinera de esta localidad (Fig. 7).

Las concentraciones de los cationes sodio y magnesio en cada una de las estaciones son similares a las observadas en otras partes del mundo con influencia marina similar a Cuba, como El Verde, en Puerto Rico; y Puerto Morelos, en México (McDowell *et al.*, 1990; Cerón *et al.*, 2002) (Figs. 8 y 9). Las concentraciones mayores fueron observadas en la estación

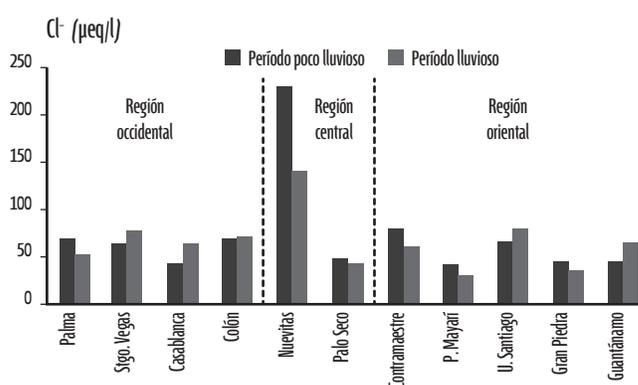


Fig. 7 Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $\text{Cl}^-$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

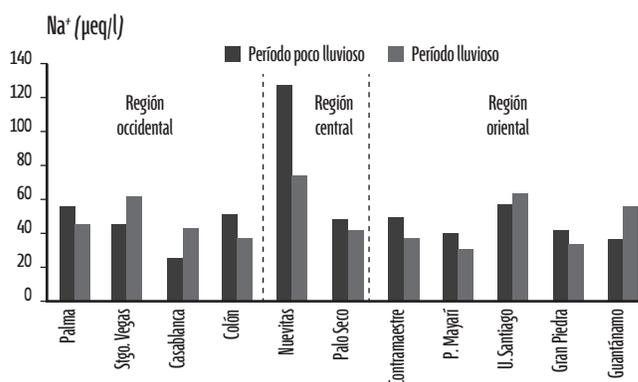


Fig. 8 Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $\text{Na}^+$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

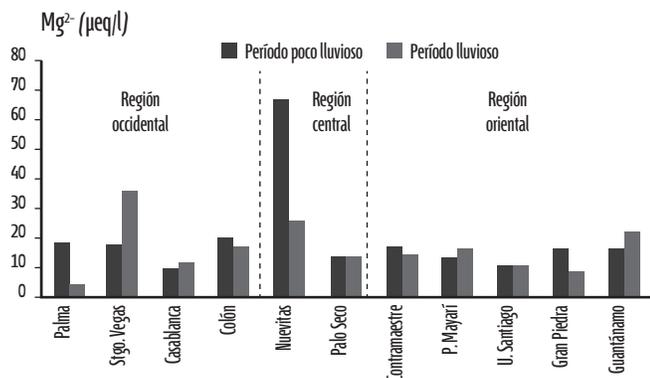


Fig. 9 Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $Mg^{2+}$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

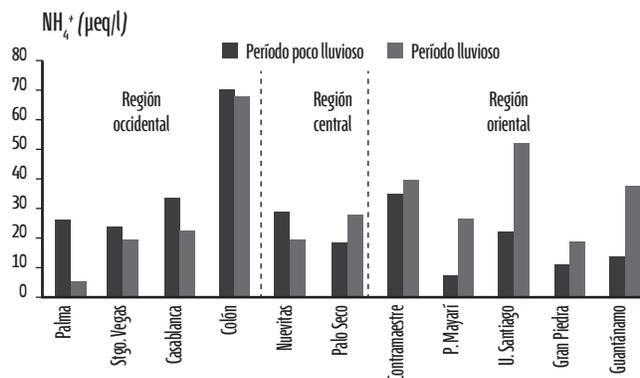


Fig. 10 Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $NH_4^+$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

de Nuevitas, debido, probablemente, a la extracción minera salinera.

La figura 10 muestra las concentraciones mayores de amonio en la localidad de Colón, lo cual puede ser un reflejo de las actividades ganaderas que se desarrollan en las inmediaciones de la estación de monitoreo. Esto concuerda con los valores informados en estudios anteriores por López *et al.* (1997).

Las concentraciones mayores de  $K^+$  se observaron en las estaciones Colón, Nuevitas y Universidad de Santiago (Fig. 11), probablemente, dada la turbulencia superficial que incorpora a la atmósfera este elemento desde la corteza terrestre.

En Contramaestre y Guantánamo se determinaron también concentraciones de potasio, las cuales podrían estar relacionadas con emisiones antropogénicas causadas por la quema de cultivos de caña de azúcar.

Las concentraciones mayores fueron observadas en la estación de Nuevitas (Fig. 12). Al noreste de la estación de monitoreo se ubica una de las mayores fábricas de cemento de Cuba, la que sería su fuente más probable.

La tabla 4 muestra los valores promedio ponderados de pH y las concentraciones promedio ponderadas por volumen de los iones del período comprendido entre noviembre de 2008 y octubre de 2009 para las estaciones urbanas de Cuba y otras ciudades del mundo. Se resalta en la figura que los valores de sul-

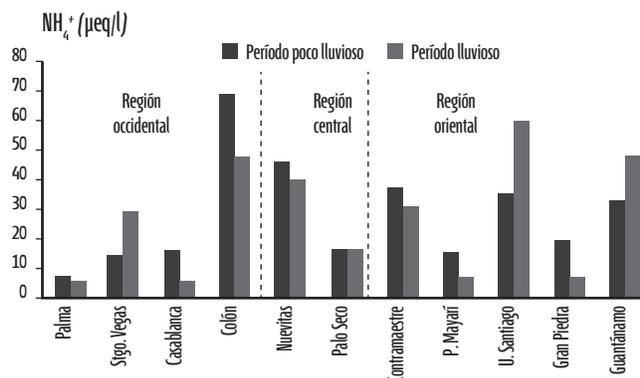


Fig. 11 Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $K^+$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

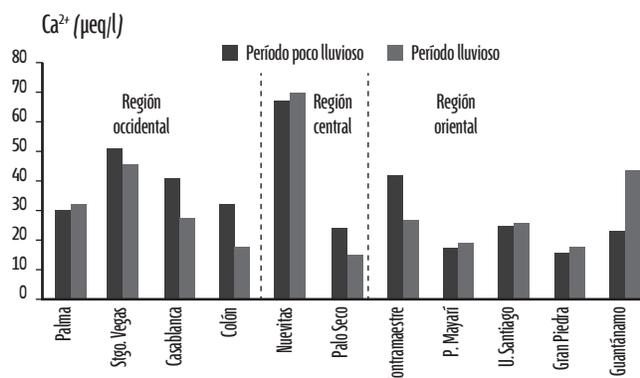


Fig. 12 Concentraciones promedio ponderadas por volumen de  $Ca^{2+}$  en las lluvias para los períodos poco lluvioso (noviembre 2008-abril 2009 y noviembre 2009-abril 2010) y lluvioso (mayo 2009-octubre 2009) en diferentes zonas de Cuba.

fato en las estaciones de Santiago de las Vegas y Nuevitas son cercanos a los de dos grandes ciudades del mundo (Ciudad de México y Tokio), pero son menores que los de Shanghai y Beijing.

De manera similar, la tabla 5 muestra las concentraciones promedio ponderadas de pH y CPPV de los iones de estaciones rurales de Cuba y otros países. Puede observarse que las concentraciones de nitrato y sulfato en las estaciones de Pinares de Mayarí y Gran Piedra presentaron valores superiores a los de las estaciones rurales de Puerto Rico y

China. Estos resultados son indicativos del transporte de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  desde las zonas industriales-urbanas ubicadas en la costa norte de las provincias orientales de Cuba.

### Tasas de depositación húmeda (TDH) para iones y elementos

La tabla 6 muestra las TDH de cada especie química en  $\text{meq/m}^2/\text{año}$  en cada localidad estudiada. Los iones que poseen mayor TDH son el  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{Na}^+$ , lo cual refleja la influencia de los aerosoles marinos

TABLA 4

Valores de pH y concentraciones ponderadas por volumen ( $\text{meq/l}$ ) de iones presentes en las precipitaciones colectadas en estaciones de monitoreo urbanas de Cuba y otros países

Estación	Región	pH	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}_2^+$	$\text{Ca}_2^+$
Santiago de las Vegas	Occidente	6,21	76,5	13,8	45,6	58,8	12,8	6,7	33,8	83,8
Casablanca	Occidente	6,14	61,4	14,9	26,4	38,5	13,5	2,1	11,2	49,7
Nuevitas	Central	6,48	149	10,8	44,3	78,4	10,8	9,8	28,1	117,9
Universidad de Santiago	Oriental	6,02	75,6	8,6	36,3	59,8	22,5	12,5	10,4	42,8
Shanghai a	China	4,49	58,3	49,8	199	50,1	80,7	14,9	29,6	204
Beijing b	China	6,48	-	118	380	-	211	-	-	159
México c	México	5,08	9,6	42,6	61,9	7,0	92,4	2,2	2,5	26,4
Tokio d	Japón	4,52	55,2	30,5	50,2	37,0	40,4	2,9	11,5	24,9

NOTA: a) Huang et al., 2008; b) Tang et al., 2005; c) Báez et al., 2007; d) Okuda et al., 2005; -) no informado.

TABLA 5

Valores de pH y concentraciones promedio ponderadas por volumen ( $\text{meq/l}$ ) de iones presentes en las precipitaciones colectadas en estaciones de monitoreo rurales de Cuba y otros países

Estación	Región	pH	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}_2^+$	$\text{Ca}_2^+$
La Palma	Occidente	6,27	49,7	7,0	31,4	43,1	12,5	1,61	15,3	57,8
Colón	Occidente	6,13	70,6	11,2	25,9	37,5	38,2	12,2	16,2	30,4
Palo Seco	Central	5,36	44	11,4	24,5	41,2	12,5	4,2	13,1	29,5
Contramaestre	Oriental	6,04	67,6	10,3	37,9	41,3	21,1	8,3	15	54,2
P. Mayarí	Oriental	4,73	32,8	22,5	44,4	32,1	11,4	2,6	15,4	32,1
Gran Piedra	Oriental	5,19	7,5	36,9	20,6	32,4	34,5	9,1	2,6	10,5
Guantánamo	Oriental	6,27	59,1	11,9	37,3	50,7	18,1	11,3	20,7	67,4
El Verde <sup>a</sup>	Puerto Rico	5,12	82	4,3	17	66	2,9	1,8	15	8,5
Nam Co, Tibet <sup>b</sup>	China	6,03	19,2	10,4	15,5	15,4	18,1	14,5	7,4	65,6

NOTA: a) McDowell et al., 1990; b) Li et al., 2007.

en la composición química de las lluvias de la isla de Cuba. Las TDH de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  de las estaciones rurales de Cuba muestran valores muy superiores a los de una estación rural del Noroeste de Europa. Esto sugiere un transporte de contaminantes desde otros sitios hacia las estaciones rurales.

Son destacables los valores altos de la TDH de formiato en Guantánamo, los cuales sugieren la quema de biomasa en esta localidad, por la presencia de campos cultivados con caña de azúcar. La literatura informa del manejo inadecuado del cultivo por la quema de su follaje, con el objeto de facilitar su corte manual (Coelho *et al.*, 2008).

TABLA 6

Tasa de depositación húmeda para iones (meq/m<sup>2</sup>/año) en estaciones rurales de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba durante el período noviembre 2008–octubre 2009 y otro sitio rural del mundo

	LaPalma	Colón	Palo Seco	C. Maestre	P. Mayarí	G. Piedra	Guantánamo	Noroeste de Europa*
$\text{Cl}^-$	63,7	87,8	44,0	67,6	32,8	37,0	59,1	-
$\text{NO}_3^-$	9,0	14,0	11,4	10,3	22,5	20,6	11,9	5,0
$\text{SO}_4^{2-}$	40,2	32,3	24,5	37,9	44,4	32,4	37,3	15
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,2	3,5	4,7	6,2	3,1	8,1	11,9	-
$\text{HCOO}^-$	11,4	4,4	3,1	10,8	3,8	7,8	37,3	-
$\text{Na}^+$	55,2	46,7	41,2	41,3	32,1	34,5	50,7	-
$\text{NH}_4^+$	16,0	47,5	12,5	21,1	11,4	9,1	18,1	5,0
$\text{K}^+$	2,1	15,2	4,2	8,3	2,6	2,6	11,3	-
$\text{Mg}^{2+}$	19,6	20,1	13,1	15,0	15,4	10,5	20,7	2,0
$\text{Ca}^{2+}$	74,1	37,8	29,5	54,2	32,1	28,9	67,4	5,0

NOTA: \* Galloway, 1982, citado en Migliavacca *et al.*, 2004; -) no informado.

TABLA 7

Tasa de depositación húmeda para iones (meq/m<sup>2</sup>/año) en estaciones urbanas de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba durante el período noviembre 2008–octubre 2009 y otros sitios urbanos del mundo

	S. Vegas	Casablanca	Nuevitas	U. Oriente	Noreste EE,UU <sup>a</sup>	Piracicaba <sup>b</sup> Brasil
$\text{Cl}^-$	93,9	35,2	108	74,3	25,0	7,4
$\text{NO}_3^-$	16,9	8,5	7,8	8,4	30,0	18,4
$\text{SO}_4^{2-}$	56,0	15,1	32,2	35,6	65,0	20,0
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	6,6	2,5	3,0	5,2	-	-
$\text{HCOO}^-$	6,1	4,8	1,3	3,6	-	-
$\text{Na}^+$	72,2	22,1	57	58,7	20,0	3,5
$\text{NH}_4^+$	15,7	7,7	7,9	22,1	15,0	16,5
$\text{K}^+$	8,2	1,2	7,2	12,3	2,0	4,2
$\text{Mg}^{2+}$	41,5	6,4	20,4	10,2	5,0	2,0
$\text{Ca}^{2+}$	103	28,5	85,7	42,1	15,0	5,8

La tabla 7 muestra las TDH en las estaciones urbanas donde los valores mayores fueron para:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Se destaca la elevada tasa de depositación de  $\text{SO}_4^{2-}$  en las estaciones de Santiago de las Vegas, Nuevitas y Universidad de Oriente, que se encuentran entre los valores de la ciudad de Piracicaba y los de la zona altamente industrializada del noreste de los Estados Unidos (Munger y Eisenrich, 1983, citado en Migliavacca *et al.*, 2004; Lara *et al.*, 2001). Esto sugiere que, en las estaciones urbanas, la quema de combustible fósil (en especial del petróleo crudo cubano, con 4 % a 7 % de azufre) contribuye al aumento de las emisiones de  $\text{SO}_2$ . Aunque no fueron informadas las TDH de formiato y acetato en los sitios de comparación, es interesante destacar que en las estaciones urbanas se determinaron valores de TDH de acetato y formiato asociados, probablemente, con las emisiones naturales del arbolado urbano. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Morales *et al.* (1995) y Mpeheya *et al.* (2004).

### Factores de neutralización

Los factores de neutralización describen las interacciones entre cationes y aniones. La tabla 8 muestra

el cálculo de los factores de neutralización para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en cada una de las estaciones durante el período de estudio. Se observa el predominio del catión  $\text{Ca}^{2+}$  como el principal agente neutralizador en el agua de las lluvias de Cuba, excepto en la estación de Colón, donde el  $\text{NH}_4^+$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  constituyen los principales agentes neutralizadores; se postula que las actividades de ganadería desarrolladas en las inmediaciones de la estación son responsables de ello.

Los altos valores de  $\text{Ca}^{2+}$  en las lluvias de Cuba están relacionados con los procesos de turbulencia superficial que mantienen en resuspensión las partículas del suelo, los cuales son ricos en piedra caliza (López *et al.*, 1997). Otra fuente de aerosoles ricos en  $\text{Ca}^{2+}$  son las emisiones de las fábricas de cemento de la Ciudad de Habana y Nuevitas.

Los factores de neutralización más bajos se encontraron, en primer lugar, en la estación de Pinares de Mayarí y, en segundo lugar, en la estación de Gran Piedra, por lo cual la capacidad amortiguadora en las aguas de lluvias de estas estaciones es menor, y ello que resulta en un aumento de la acidez de las lluvias.

TABLA 8

Valores medios de los factores de neutralización para  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en el agua de lluvia colectada en las estaciones de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba durante el período de estudio

Estación	FN $\text{Ca}^{2+}$ (mequiv/l)	FN $\text{NH}_4^+$ (mequiv/l)	FN $\text{Mg}^{2+}$ (mequiv/l)
La Palma	1,3	0,3	0,3
Santiago de las Vegas	1,3	0,2	0,5
Casablanca	1,3	0,3	0,2
Colón	0,8	0,8	0,4
Nuevitas	2,0	0,2	0,7
Palo Seco	0,8	0,3	0,3
Contramaestre	1,1	0,4	0,3
Pinares de Mayarí	0,5	0,2	0,3
Universidad de Oriente	1,0	0,5	0,3
Gran Piedra	0,6	0,2	0,2
Guantánamo	1,4	0,4	0,4

### Potencial de neutralización y acidificación

Para analizar el balance entre acidez y alcalinidad se analizó la relación potencial de neutralización/potencial de acidificación (PN/PA). La tabla 9 muestra esta relación y su comparación con los pH. La mayoría de los PN/PA fueron superiores a la unidad (> 1), lo cual sugiere que en las lluvias caídas sobre las diferentes localidades de Cuba estudiadas existe un predominio de las especies alcalinas sobre las ácidas, excepto en las estaciones de Pinares de Mayarí y la Gran Piedra. En estas estaciones hay un predominio de las especies ácidas sobre las neutralizantes, lo cual está en concordancia con sus pH más ácidos de forma similar a lo informado por Tang *et al.* (2005). En Palo Seco también se observaron lluvias ácidas, lo cual se correlaciona con que fue la estación donde se determinó el menor valor de potencial de neutralización/acidificación, después de las mencionadas.

TABLA 9

Valores medios del pH y la relación potencial neutralización/potencial acidificación en el agua de lluvia colectada en las estaciones de vigilancia de la contaminación atmosférica de Cuba durante el período de estudio

Estación	pH	PN/PA
La Palma	6,06	1,7
Santiago de las Vegas	6,08	1,8
Casablanca	6,02	1,7
Colón	6,08	1,8
Nuevitas	6,44	2,6
Palo Seco	5,42	1,1
Contramaestre	6,04	1,7
Pinares de Mayarí	4,73	0,7
Universidad de Oriente	6,02	1,7
Gran Piedra	5,19	0,8
Guantánamo	6,27	2,0

### Razón $SO_4^{2-}/NO_3^-$

La razón  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  se utiliza para indicar la contribución de las fuentes antropogénicas. La tabla 10

muestra los resultados para las estaciones estudiadas y de otras localidades del mundo con características similares. Se observa que los valores de la razón, tanto en las estaciones urbanas, como en las rurales fueron superiores a la unidad (1), lo cual sugiere que la acidez de las precipitaciones está asociada, esencialmente, a las características del ácido sulfúrico, que se considera proveniente en buena medida de la transformación del  $SO_2$  producido en la combustión del petróleo. En este caso, el petróleo crudo nativo, utilizado sobre todo en la generación de electricidad, sería la principal fuente antropogénica de emisiones de  $SO_2$  en Cuba y la responsable de los valores encontrados, en particular, en las estaciones urbanas, incluso mayores que los determinados en el Distrito Federal de México.

TABLA 10

Valores medios de la relación  $SO_4^{2-}/NO_3^-$  en las aguas de lluvias colectadas en estaciones de Cuba y otros países durante el período de estudio

	Estaciones urbanas					
	Stgo. de las Vegas	Casablanca	Nuevitas	Universidad de Oriente	D.F. México a	
$SO_4^{2-}/NO_3^-$	2,5	2,7	4,7	4,2	1,5	
	Estaciones rurales					
	Palma	Colón	Palo Seco	Pinares de Mayarí	Gran Piedra	Kavanayén, Venezuela b
$SO_4^{2-}/NO_3^-$	3,7	2,2	2,1	1,9	1,6	1,5

NOTA: a) Báez *et al.*, 2007; b) Sanhueza *et al.*, 2005.

En las estaciones rurales, los valores de la razón fueron mayores que el de Kavanayén, una localidad con características remoto-prístinas, lo cual sugiere, nuevamente, el probable transporte de contaminantes desde otras localidades hacia las zonas rurales. En Pinares de Mayarí y Gran Piedra se obtuvieron los valores más bajos de la razón, puesto que en estas se determinaron mayores concentraciones de nitrato con respecto al resto de las estaciones.

### Contribución de origen natural a las concentraciones de iones de aguas de lluvias colectadas en Cuba

La contribución marina a las concentraciones de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  de las aguas de lluvias se estimó a partir del cálculo de los factores de enriquecimiento (FE) promedio, tomando al  $\text{Na}^+$  como elemento normalizador. Los iones cuyos valores de los FE se encuentren entre  $1 \pm 1$ , tendrán un origen marino.

La tabla 11 muestra los valores de los FE promedio para los iones mencionados en las estaciones de la red de vigilancia de Cuba. De este modo,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{K}^+$  tienen un origen natural marino en la mayoría de las estaciones, con excepción de Colón y Nuevitas, en las cuales podría existir un aporte desde fuentes antropogénicas a las concentraciones de  $\text{Cl}^-$ ; en Colón, por la quema de basuras; y en Nuevitas, por el aporte desde una minera salinera.

El  $\text{SO}_4^{2-}$ , el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$ , en todas las estaciones, tienen un origen no marino; estos valores ( $> 1$ ) pueden ser atribuidos a contribuciones antropogénicas o de la corteza terrestre.

TABLA 11

Factores de enriquecimiento para iones presentes en las aguas de lluvias colectadas en Cuba durante el período noviembre 2008-abril 2010

Estaciones	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$
Palma	6	1	54	0,2	6
Santiago de las Vegas	7	1	72	0,5	13
Casablanca	10	1	107	0,4	8
Colón	7	2	46	1,4	12
Nuevitas	5	2	67	0,5	12
Palo Seco	5	1	37	0,3	8
Contra maestre	7	1	56	1,1	9
Pinares de Mayarí	12	1	50	0,4	12
Universidad de Oriente	5	1	36	0,9	4
Gran Piedra	8	1	42	0,3	8
Guantánamo	6	1	66	1,2	10

NOTA:  $\text{Na}^+$ : elemento normalizador.

### Identificación de las fuentes por análisis de componentes principales para los iones mayoritarios en cada estación de monitoreo

Los iones que mostraron una correlación significativa en el análisis de la matriz de Spearman para cada estación fueron estudiados por análisis de componentes principales (ACP). La tabla 12 muestra los resultados de la rotación ortogonal del ACP en la estación La Palma; se obtuvieron tres componentes con una varianza total explicada de 82,31 %. El primer componente agrupa las variables  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , que representa la fuente marina. Varios estudios señalan la presencia de estos iones desde aerosoles marinos en las muestras de precipitaciones (Migliavacca *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2008).

TABLA 12

Matriz de componentes principales en la estación La Palma

Estación La Palma	Componente		
	1	2	3
$\text{Cl}^-$	0,88	0,20	0,23
$\text{NO}_3^-$	0,14	0,68	0,67
$\text{SO}_4^{2-}$	0,11	0,87	-0,08
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	0,38	0,06	0,90
$\text{Na}^+$	0,91	0,16	0,24
$\text{NH}_4^+$	0,13	0,79	0,19
$\text{K}^+$	0,83	0,02	0,18
$\text{Mg}^{2+}$	0,54	0,65	0,32
$\text{Ca}^{2+}$	-0,57	0,63	0,17
Varianza (%)	34	30	18
Probable contribución	Sal marina	Antropogénico/suelo	Quema de biomasa

El segundo componente agrupa las fuentes de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , el cual caracteriza la influencia antropogénica y de los suelos. Los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  pudieran ser neutralizados por  $\text{NH}_4^+$ , especialmente, durante los procesos que ocurren por debajo de la nube (Seto *et al.*, 2000), mientras que el  $\text{Mg}^{2+}$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  se originan de fuente natural (suelo), los cuales contribuyen a las reacciones de

neutralización que ocurren en las precipitaciones (Migliavacca *et al.*, 2005).

El tercer componente agrupa al  $\text{NO}_3^-$  y el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , lo cual sugiere quema de biomasa. Cerón *et al.* (2002) observaron concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  elevadas en la Península de Yucatán durante la ocurrencia de fuegos forestales, pero no de  $\text{K}^+$ , tampoco se observaron concentraciones  $\text{K}^+$  elevadas en las lluvias del Ama-

zonas, debido al tipo de biomasa y a que se produce menor resuspensión del suelo en este lugar, en comparación con otras localidades (Williams *et al.*, 1997). Por otra parte, varios autores señalan que el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  puede utilizarse como un indicador de incendios rurales (Sanhueza *et al.*, 2001; Coelho *et al.*, 2008).

Las tablas 13, 14 y 15 muestran las estaciones de la región occidental, central y oriental, respectivamen-

TABLA 13

Matriz de componentes principales en la estaciones Santiago de las Vegas, Casablanca y Colón

Estaciones	Santiago de las Vegas		Casablanca		Colón	
	1	2	1	2	1	2
$\text{Cl}^-$	0,32	<b>0,82</b>	-0,04	<b>0,95</b>	-0,11	<b>0,95</b>
$\text{NO}_3^-$	<b>0,91</b>	0,24	<b>0,85</b>	0,20	<b>0,95</b>	-0,08
$\text{SO}_4^{2-}$	<b>0,88</b>	0,19	<b>0,95</b>	-0,01	<b>0,80</b>	0,37
$\text{Na}^+$	0,40	<b>0,88</b>	-0,01	<b>0,89</b>	0,26	<b>0,86</b>
$\text{NH}_4^+$	<b>0,88</b>	0,22	0,74	0,32	<b>0,90</b>	-0,01
$\text{K}^+$	0,12	<b>0,84</b>	<b>0,83</b>	0,02	<b>0,84</b>	0,38
$\text{Mg}^{2+}$	0,16	<b>0,91</b>	0,19	<b>0,83</b>	<b>0,87</b>	0,17
$\text{Ca}^{2+}$	<b>0,90</b>	0,29	<b>0,81</b>	-0,25	0,59	0,58
Varianza (%)	44	40	44	32	53	29
Probable contribución	Antropogénico /suelo	Sal marina	Antropogénico /suelo	Sal marina	Antropogénico /suelo	Sal marina

TABLA 14

Matriz de componentes principales en la estaciones Nuevitas y Palo Seco

Estaciones	Nuevitas		Palo Seco	
	1	2	1	2
$\text{Cl}^-$	<b>0,93</b>	0,30	<b>0,87</b>	0,33
$\text{NO}_3^-$	0,11	<b>0,95</b>	0,39	<b>0,82</b>
$\text{SO}_4^{2-}$	0,62	0,75	0,21	<b>0,93</b>
$\text{Na}^+$	<b>0,92</b>	0,27	<b>0,91</b>	0,36
$\text{NH}_4^+$	0,64	0,73	0,07	0,75
$\text{K}^+$	0,60	0,74	<b>0,93</b>	-0,01
$\text{Mg}^{2+}$	<b>0,86</b>	0,36	0,69	0,43
$\text{Ca}^{2+}$	0,66	0,71	0,30	0,79
Varianza (%)	50	42	40	39
Probable contribución	Sal marina	Antropogénico	Sal marina	Antropogénico

TABLA 15

Matriz de componentes principales en la estaciones Pinares de Mayarí, Gran Piedra y Universidad de Santiago

Estaciones	Pinares de Mayarí		Gran Piedra		Universidad de Santiago	
	1	2	1	2	1	2
Cl <sup>-</sup>	0,46	<b>0,82</b>	0,16	<b>0,84</b>	<b>0,96</b>	0,10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>0,95</b>	0,23	<b>0,83</b>	-0,42	0,22	<b>0,95</b>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0,95</b>	0,27	<b>0,94</b>	0,19	0,36	<b>0,91</b>
Na <sup>+</sup>	0,51	<b>0,82</b>	0,08	<b>0,81</b>	<b>0,90</b>	0,36
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0,93</b>	-0,10	0,79	0,19	0,65	0,68
K <sup>+</sup>	0,12	<b>0,90</b>	-0,15	<b>0,93</b>	<b>0,80</b>	0,56
Mg <sup>2+</sup>	-0,07	<b>0,82</b>	0,44	<b>0,80</b>	<b>0,80</b>	0,46
Ca <sup>2+</sup>	0,79	0,46	<b>0,86</b>	0,19	0,78	0,49
Varianza (%)	47	39	40	39	53	39
Probable contribución	Antropogénico /suelo	Sal marina	Antropogénico /suelo	Sal marina	Sal marina	Antropogénico

te, para las cuales se obtuvieron solo dos componentes principales.

En todos los casos, una componente agrupa, principalmente, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que representan las fuentes antropogénicas (quema de combustibles fósiles); la otra componente agrupa el Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>, que representan la influencia marina. Una parte del K<sup>+</sup>, el Mg<sup>2+</sup> y el Ca<sup>2+</sup> ha sido asociada, en muchos estudios, con los aero-

soles marinos, mientras que otra puede provenir de la corteza terrestre (Migliavacca *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2008). Además, el Ca<sup>2+</sup> aportado por fuentes antropogénicas se asocia con las emisiones de fábricas de cemento o actividades de construcción (López *et al.*, 1997; Huang *et al.*, 2008).

En la tabla 16 se observa que en las estaciones de Contramaestre y Guantánamo se obtuvo una tercera

TABLA 16

Matriz de componentes principales en la estaciones Contramaestre y Guantánamo

Estaciones	Contramaestre			Guantánamo		
	1	2	3	1	2	3
Cl <sup>-</sup>	<b>0,91</b>	0,16	0,14	-0,13	<b>0,90</b>	0,39
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,02	-0,11	<b>0,91</b>	<b>0,92</b>	-0,09	-0,11
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,25	0,33	<b>0,86</b>	<b>0,96</b>	-0,05	-0,16
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-0,03	<b>0,95</b>	0,14	-0,25	0,16	<b>0,92</b>
Na <sup>+</sup>	<b>0,92</b>	0,15	0,01	-0,08	<b>0,95</b>	0,18
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,05	0,10	<b>0,87</b>	0,82	0,24	-0,14
K <sup>+</sup>	0,34	<b>0,88</b>	0,18	0,06	0,38	<b>0,88</b>
Mg <sup>2+</sup>	<b>0,81</b>	0,20	0,13	<b>0,92</b>	-0,36	0,01
Ca <sup>2+</sup>	0,36	<b>0,74</b>	-0,08	<b>0,93</b>	-0,18	0,03
Varianza (%)	29	27	27	47	23	21
Probable contribución	Sal marina	Quema biomasa/ suelo	Antropogénico	Antropogénico/suelo	Sal marina	Quema biomasa

componente asociada con la quema de biomasa, que agrupa al  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y el  $\text{K}^+$ , probablemente, relacionada con la quema del follaje de la caña de azúcar para facilitar su corte manual, así como con la quema de los residuos del cultivo al culminar la zafra azucarera. Algunos resultados similares han sido informados en las plantaciones de caña de azúcar en Sao Paulo, Brasil (Coelho *et al.*, 2008), y en otras regiones de Brasil (Allen *et al.*, 2004; Lara *et al.*, 2005).

En la estación de Contramaestre se observó, asimismo, que el  $\text{Ca}^{2+}$  se agrupó con el  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y el  $\text{K}^+$ . De forma similar, Coelho *et al.* (2008) observaron una correlación significativa entre  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  y  $\text{CHOO}^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , que fue atribuida parcialmente a la resuspensión de partículas del suelo por el incremento de vehículos pesados en los campos y la resuspensión de polvo por los camiones en caminos no pavimentados durante el período de corte de la caña de azúcar en Sao Paulo, Brasil.

La identificación de las fuentes indicó que el acetato, el sulfato, el nitrato, el amonio y la mayoría del calcio provienen de fuentes antropogénicas; el potasio, el magnesio y parte del calcio, de los minerales de la corteza terrestre; y el sodio y el cloro, de los aerosoles marinos. De ahí que las probables fuentes antropogénicas fueron la quema de combustibles fósiles en termoeléctricas, la industria del níquel y las fábricas de cemento, así como la quema de biomasa en terrenos cultivados con caña de azúcar.

## Conclusiones

Las especies químicas observadas en las lluvias de la República de Cuba tienen un origen natural y antrópico. A pesar del alto aporte del ión  $\text{Ca}^{2+}$  y, en ciertos casos, del ión  $\text{NH}_4^+$ , se observan lluvias ácidas en la región oriental cuya naturaleza es, básicamente, local o regional.

Las concentraciones de las especies orgánicas acetato y formiato, por vez primera cuantificadas en

las lluvias de Cuba, fueron mayores, generalmente, en las estaciones ubicadas en áreas rurales, aunque también están presentes en las áreas urbanas.

Durante el período poco lluvioso se observa un aporte de sulfatos, principalmente, por el transporte de larga y media distancias, en particular, desde los Estados Unidos; de esta manera, la variación estacional de los nitratos y sulfatos está determinada no solo por la magnitud y la cercanía a las fuentes de emisión, sino también por los factores meteorológicos. Esto destaca la importancia de los procesos de transporte atmosféricos a escalas cortas, medias y largas en la generación de la contaminación ambiental.

A nivel país, las fuentes antropogénicas más probables fueron la quema de combustibles fósiles en termoeléctricas, la industria del níquel, las fábricas de cemento y la quema de biomasa en terrenos cultivados con caña de azúcar. Destaca, entonces, la prioridad de controlar y fiscalizar de forma eficiente estas actividades.

## Referencias bibliográficas

- Allen, AG, Cardoso, AA & da Rocha, GO 2004 'Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil', *Atmospheric Environment*, vol. 38, pp. 5025–5038.
- Astel, A, Mazerski, J, Polkowska, Z & Namiesnik, J 2004, 'Application of PCA and time series analysis in studies of precipitation in Tricity (Poland)', *Advances in Environmental Research*, vol. 8 pp. 337–349.
- Báez, A, Belmont, R, García, R, Padilla, H & Torres, M 2007, 'Chemical composition of rainwater collected at a southwest site of Mexico City, Mexico', *Atmospheric Research*, vo. 186, pp. 61–75.
- Bravo, HA, Soto, R, Sosa, R, Sánchez, PA, Alarcón, J, Kahl, J et al. 2006, 'Effect of acid rain on building material of the El Tajín archaeological zone in Veracruz, Mexico. *Environmental Pollution*, vol. 144, pp. 655–660.

- Cerón, RMB, Padilla, HG, Belmont, RD, Torres, MCB, García, RM & Báez, AP 200, 'Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in the Caribbean shore of the Yucatan Peninsula', *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 2367-2374.
- Coelho, CH, Francisco, JG, Nogueira, RFP & Campos, MLAM 2008, 'Dissolved organic carbon in rainwater from areas heavily impacted by sugar cane burning', *Atmospheric Environment* vol. 42, pp. 7115-7121.
- Duce, RA, Hoffman, GL & Zoller, WH 1975, 'Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural', *Science* Vol. 187, pp. 59-61.
- Hernández, B 2002, 'El Niño-Oscilación del Sur (ENOS) y los frentes fríos que arriban a la región occidental cubana', *Investigaciones Marinas*, vol. 30, no. 2, pp. 3-19.
- Herrera, M, Rodríguez, S & Báez, AP 2009, 'Chemical composition of bulk precipitation in the metropolitan area of Costa Rica, Central America', *Atmospheric Research*, vol. 94, pp. 151-160.
- Herrera, M y Rodríguez, S 2009, 'Determinación de la concentración de aniones en muestras de precipitación total colectadas en San José, Costa Rica. Primera parte', *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 25, no. 2, pp. 65-72.
- Huang, K., Zhuang, G, Xu, C, Wang, Y & Tang, A 2008, 'The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China', *Atmospheric Research*, vol. 89, pp. 149-160.
- Keene, WC, Pszenny, AAP, Galloway, JN & Hartley, ME 1986, 'Sea-salt corrections and interpretation of constituents ratios in marine precipitation', *Journal Geophysical Research*, vol. 91, pp. 6647-6658.
- Kulshrestha, UC, Jain, M, Mandal, TK, Gupta, PK, Sarkar AK & Parashar, DC 1999, 'Measurements of acid rain over Indian Ocean and surface measurements of atmospheric aerosols at New Delhi during INDOEX Pre-Campaigns', *Current Science*, vol. 76, pp. 968-972.
- Lara, LL, Artaxo, P, Martinelli, LA, Victoria, RL, Camargo, PB, Krusche, A et al. 2001, 'Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, southeast Brazil', *Atmospheric Environment*, vol. 35, pp. 4937-4945.
- Lara, LL, Artaxo, P, Martinelli, LA, Camargo, PB, Victoria, RL & Ferraz, ESB 2005, 'Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil', *Atmospheric Environment*, vol. 39, pp. 4627-4637.
- Li, C, Kang, S, Zhang, Y & Kaspari, S 2007, 'Major ionic composition of precipitation in the Nam Co region, Central Tibetan Plateau', *Atmospheric Research*, vol. 85, pp. 351-360.
- López, C, González, M, Collazo, Wallo, A, Cuesta, O, Sánchez, P et al. 1997, 'La deposición ácida atmosférica a nivel regional en Cuba y su contribución al riesgo de los ecosistemas terrestres', en Informe de proyecto CITMA, La Habana, 108 p.
- McDowell, WH, Sánchez, CG, Asbury, CE & Ramos, CR 1990, 'Influence of sea SALT aerosols and long range transport on precipitation chemistry at El Verde, Puerto Rico', *Atmospheric Environment*, Part A, vol. 24, no. 11, pp. 2813-2821.
- Migliavacca, D, Teixeira, EC, Pires, M & Fachel, J 2004, 'Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil', *Atmospheric Environment*, vol. 38, no. 11, pp. 1641-1656.
- Migliavacca, D, Teixeira, EC, Wiegand, F, Machado, ACM & Sanchez, J 2005, 'Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil', *Atmospheric Environment*, vol. 39, pp. 1829-1844.
- Mphopya, J N, Pienaar, JJ, Galy-Lacaux, C, Held, G & Turner, CR 2004, 'Precipitation Chemistry in Semi-Arid Areas of Southern Africa: A Case Study of a Rural and an Industrial Site', *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 47, pp. 1-24.
- Morales, JA, Bifano, C & Escalona, A 1995, 'Rainwater

- chemistry at the western savannah region of the Lake of Maracaibo Basin, Venezuela’, *Water, Air Soil Pollution*, vol. 85, pp. 2325–2330.
- Okuda, T, Iwase, T, Ueda, H, Suda, Y, Tanaka, S, Do-kiya, Y et al. 2005, ‘Long-term trend of chemical constituents in precipitation in Tokyo metropolitan area, Japan, from 1990 to 2002’, *Science of the Total Environment*, vol. 339, pp. 127–141.
- Özsoy, T & Örnektekin, S 2009, ‘Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean’, *Atmospheric Research*, vol. 94, pp. 203–219.
- Peña, R, García, S, Herrero, C, Losada, M, Vázquez, A & Lucas, T 2002, ‘Organic acids and aldehydes in rainwater in a northwest region of Spain’, *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 5277–5288.
- Sanhueza, E, Holzinger, R, Donoso, L, Santana, M, Fernández, E & Romero, J 2001, ‘Compuestos orgánicos volátiles en la atmósfera de la Gran Sabana I: Concentraciones y química atmosférica’, *Interciencia*, vol. 26, pp. 597–605.
- Sanhueza, E, Santana, M, Donoso, L, y Pacheco, M 2005, ‘Química atmosférica en la Gran Sabana III. Composición iónica y características ácido-básicas de las lluvias’, *Interciencia*, vol. 30, pp. 618–622.
- Seinfeld, JH & Pandis, SN 2006, *Wet deposition in Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change: from air pollution to climate change*, Editorial John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, Segunda edición, 932–979p.
- Seto, S, Oohara, M & Ikeda, Y. 2000, ‘Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan’, *Atmospheric Environment*, vol. 34, pp. 621–628.
- Tang, A, Zhuanga, G, Wanga, Y, Yuana, H & Suna, Y 2005, ‘The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing’, *Atmospheric Environment*, vol. 39, pp. 3397–3406.
- Vogt, R, Guo, J, Luo, J, Peng, X, Xiang, R, Xiao, J et al. 2007, ‘Water chemistry in forested acid sensitive sites in sub-tropical Asia receiving acid rain and alkaline dust’, *Applied Geochemistry*, vol. 22, pp. 1140–1148.
- Williams, MR, Fisher, TR & Melack, JM 1997, ‘Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil’, *Atmospheric Environment*, vol. 31, pp. 207–217.
- World Meteorological Organization 1988, ‘International Operations Handbook for Measurement of Background Atmospheric Pollution’, en *WMO-No. 491*, 110 p.
- World Meteorological Organization 2004, *Manual for the GAW precipitation chemistry programme guidelines, data quality objectives and standard operating procedures*, 182 p.