

Distribución espacial del azufre en la atmósfera del estuario interior del Golfo de Guayaquil, a partir de muestreadores pasivos (Fenn y Poth, 2004) Guayaquil, Ecuador.

*Spatial distribution of sulfur in the atmosphere of the interior estuary of the Gulf of Guayaquil from passive samplers (Fenn and Poth, 2004)
Guayaquil, Ecuador*

Olga Quevedo M. Sc¹, & Fernanda Calderón Ph. D².

¹Universidad de Guayaquil, Ciudadela Salvador Allende, Av. Delta y Av. Kennedy, Guayaquil, Ecuador; ²Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Campus Gustavo Galindo Km 30.5 Vía Perimetral, P.O. Box 09-01-5863, Guayaquil, Ecuador.

o l g a . q u e v e d o p @ u g . e d u . e c

Resumen: Se determinaron las concentraciones de azufre como precursor de SO₂, depositadas en el Puerto de Guayaquil, mediante la comparación de dos áreas donde se colocaron 19 muestreadores pasivos, durante la época seca 2016 y lluviosa 2017, para cuantificar las tasas de depósito atmosférico en ecosistemas de manglar mediante el uso de resinas de intercambio iónico y la graficación con QGIS, así como la categoría de uso de suelo, obteniéndose la carga crítica promedio de 3,35 kg S ha⁻¹ año⁻¹, valor que demuestra una distribución homogénea del azufre, además de presentarse valores extremos entre 5,014 y 9,50 kg S ha⁻¹ año⁻¹ en la época seca y 3,30 y 6,13 kg S ha⁻¹ año⁻¹ en la época lluviosa, en áreas sensibles como los ecosistemas de manglar dentro del estuario interior del Golfo de Guayaquil.

Palabras clave: azufre, cargas críticas, concentraciones, puerto de Guayaquil.

Abstract: Sulfur levels were determined as a precursor of SO₂, deposited in the Port of Guayaquil, by comparing areas where 19 passive samplers were placed, during the dry season 2016 and rainy 2017, to calculate the rates of atmospheric deposition in mangrove ecosystems through the use of ion exchange resins and describe a map with QGIS, as well as the category of land use, obtaining the average critical load of 3,35 kg S ha⁻¹ year⁻¹, a value that shows a homogeneous distribution of sulfur, plus deficit extreme values between 5,014 and 9,50 kg S ha⁻¹ year⁻¹ in the dry season and 3,30 and 6,13 kg S ha⁻¹ year⁻¹ in the rainy season, in sensitive areas such as the mangrove ecosystems within the interior estuary of the Gulf of Guayaquil.

Keywords: sulfur, critical load, concentrations, port of Guayaquil.

1 Introducción

Las concentraciones de SO_2 atmosférico a nivel mundial son una preocupación que comenzó a ser tomada en cuenta en la década de los 70's con la conferencia de la Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Humanidad, a partir de esto se generan reuniones paralelas que motivan procesos de investigación que reconozcan el estado en que se encuentra la atmosfera de los sitios con mayor actividad antrópica y cómo está afectando a los diversos ecosistemas a nivel mundial OMI (2014).

Aquellos países con economías desarrolladas obtuvieron información sobre las concentraciones de SO_2 ya sea generada a partir de actividades navieras, del parque automotor o industrial; de igual manera se aportó con investigaciones sobre la afectación a los ecosistemas que se encuentran aledaños o influenciados por estas actividades, tanto en la zona urbana como rural, lo que no ocurre con aquellos países con economías emergentes (Baird y Cann, 2014).

Se demostró que el SO_2 al convertirse en lluvia ácida incide en los procesos metabólicos celulares Levitt (1980) en Wilson (1995), de las hojas de diversidad de especies, como árboles y arbustos, atribuyéndosele daños como clorosis y necrosis o muerte celular en las hojas de las plantas, así como la acidificación de los suelos, adoptándose el término carga crítica respecto a la cantidad de azufre presente en la atmosfera y que se incorpora al suelo por arrastre de lluvia, neblina o vientos.

Estudios recientes desarrollados en México en ecosistemas de manglar son un referente para esta investigación respecto a las concentraciones de S en la laguna de términos, (Cerón, 2016), y su incidencia en los ecosistemas terrestres a partir del análisis de parámetros físicos como la temperatura, velocidad del viento, lluvia entre otros.

Estudios locales con el enfoque de investigación aplicada o experimental no han sido desarrollados en Ecuador, la información que sirvió de referente local se basó en los estudios de impacto ambiental y auditorías ambientales, solicitados por las autoridades competentes en el Ecuador, como los ministerios de Transporte y obras públicas para el caso de los Puertos Navieros, lugar donde se centra esta investigación.

Las cargas críticas de azufre que se han establecido, son para ecosistemas forestales europeos y definidos como “ecosistemas sensibles”, son valores de $3 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$: Greenfelt y Nilson (1998), determinan que para bosques naturales los valores son de $2\text{-}5 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ los hallazgos de Cerón, 2016 para los bosques de manglar en laguna de términos - México son de 3,19 a $14,06 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$.

Se desconoce en el Ecuador las concentraciones de azufre en la atmosfera y su posible afectación a los ecosistemas de manglar, los valores referenciales obtenidos son a partir de métodos electroquímicos que reflejan concentraciones de SO_2

inferiores a la norma, por lo que no se los considera como atentatorios a la salud humana, ya que los rangos establecidos por la OMS (2005), son de $1000 \mu\text{gm}^{-3}$; para una exposición no mayor a 10 minutos; valores de azufre para la protección de los ecosistemas de manglar no existen.

2 Planteamiento del problema de investigación

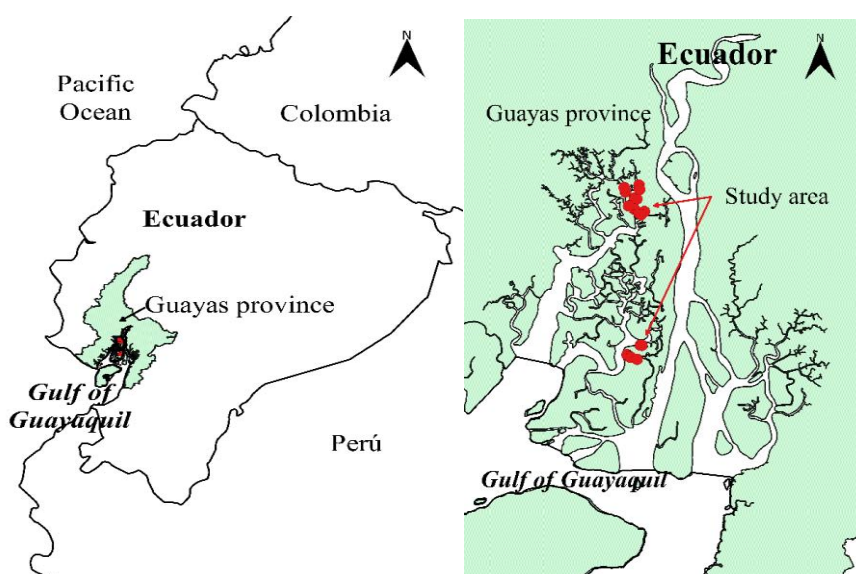


Figura 1: Ubicación geográfica de los muestreadores pasivos en el estuario interior del Golfo de Guayaquil, Ecuador.

Los Manglares del Estuario Interior del Golfo de Guayaquil (Figura 1) tienen en su área de influencia la presencia de termoeléctricas, una envasadora de gas “Tres Bocas”, la cementera Holcim y el Puerto Marítimo de Guayaquil, además de la zona de cuarentena que limita con la Reserva de Producción Faunística Manglares El Salado.

Los manglares del Puerto de Guayaquil soportan un tránsito naviero semanal de 10 a 12 barcos (Puertos de América Latina, 2010) que entran y salen del Puerto de Guayaquil y representan al 34% de los 4 801 barcos que entraron y salieron en el 2013, de los puertos del país, se registraron 802 naves que ingresaron, y 754 *c.a.*, que salieron con cargas de 300 a 700 contenedores, de 20 a 40 pies del Puerto de Guayaquil, INEC (2013).

La actividad naviera del Puerto de Guayaquil influye en la calidad de los manglares, afectando las hojas con el cubrimiento de hollín que se adhiere a ellas, en

zonas aledañas a la actividad naviera del Puerto de Guayaquil, observado en campo durante el 2011 (Figura 2).

De acuerdo a lo identificado por el Ministerio del Ambiente (MAE) (2012), señala que los manglares del Golfo de Guayaquil están en franco proceso de deterioro, por las actividades antrópicas como el desfogue de aguas servidas, el cierre de esteros, los rellenos, infraestructuras navieras, industriales, entre otros; no se considera a la contaminación atmosférica como un problema que puede atentar contra los manglares.

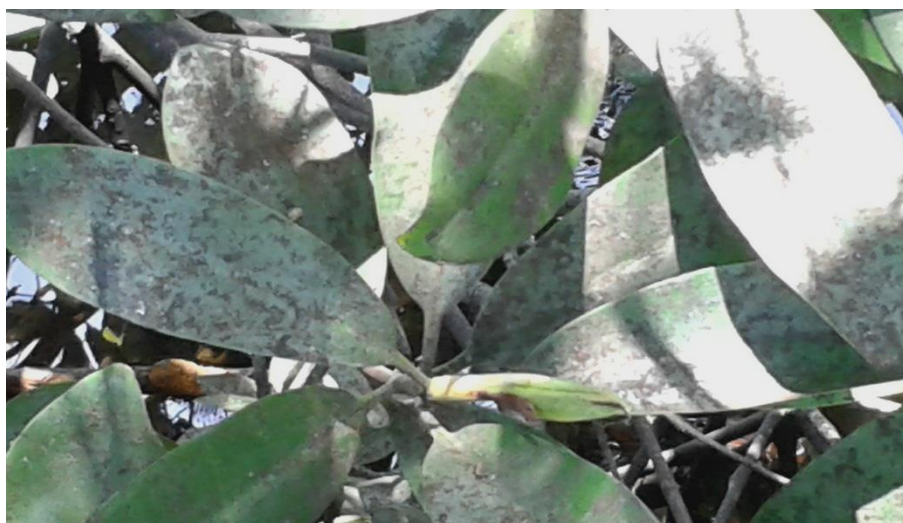


Figura 2: Hojas, de zonas aledañas del Puerto de Guayaquil, con cubrimiento de hollín.

El MAE realizó las primeras investigaciones en el 2012, sobre la composición florística del manglar, la calidad funcional, la identificación de los efluentes de aguas grises y negras provenientes de la zona urbana e industrial, pero no se trabajó en la afectación que podría estar causando otras variables como las termoeléctricas, el Puerto de Guayaquil, la Cementera Holcim, el parque automotor y las condiciones meteorológicas y geográficas; (Diagnóstico de las Condiciones Locales y Situación Actual de la Dirección de Medio Ambiente de la M- I. Municipalidad de Guayaquil para implementar el Sistema de Monitoreo y Vigilancia de la Calidad del Recurso Aire en la Ciudad, 2001).

Las concentraciones de SO_2 provocan afectaciones a la vegetación, lo cual va además relacionado con la diversidad de factores atmosféricos y meteorológicos, que disminuye la probabilidad de las predicciones y debe ser considerado en la implementación de políticas, Wilson (1995).

La norma ecuatoriana en el Anexo 4 “de la calidad del aire” Libro IV del TULSMA, establece que el promedio aritmético de la concentración de SO_2 determinada en todas las muestras en un año no deberá exceder de ochenta microgramos por m^3 ($80 \mu\text{g m}^{-3}$). La concentración máxima en 24 h no deberá exceder de $350 \mu\text{g m}^{-3}$ más de una vez al año. Para un periodo de 24 h se considera como alerta a $800 \mu\text{gm}^{-3}$, alarma $1600 \mu\text{gm}^{-3}$ y emergencia a $2100 \mu\text{g m}^{-3}$, en temperaturas de 25°C y 760 mm Hg.

Los vientos alisios son los elementos considerados determinantes como aportes a las variables de las concentraciones de SO_2 , Balsano (2014), y en las épocas en que estos se presentan, por lo que plantea la hipótesis de cómo influyen estos en la distribución del SO_2 en las ciudades.

Valores para cargas críticas en el Ecuador no se han registrado, los primeros estudios reportados a partir del protocolo de Oslo para el control de las emisiones de gases contaminantes para la atmosfera, generó que se desarrollen estudios sobre cargas críticas para los países nórdicos, en la década de los 90, en las Américas este método se ha aplicado en México, Fenn (1998) y Cerón (2016).

El valor establecido como la concentración máxima, en 24 h (NOM-022-SSA1-1993), en el aire ambiente antes de que el ser humano comience a tener problemas, es de 0,13 ppm, de exposición al SO_2 , Cerón (2016).

El MAE realizó las primeras investigaciones en el 2012, sobre la composición florística del manglar, la calidad funcional, la identificación de los efluentes de aguas grises y negras provenientes de la zona urbana e industrial, pero no se trabajó en la afectación que podría estar causando otras variables como las termoeléctricas, el Puerto de Guayaquil, la Cementera Holcim, el parque automotor y las condiciones meteorológicas y geográficas; (Diagnóstico de las Condiciones Locales y Situación Actual de la Dirección de Medio Ambiente de la M- I. Municipalidad de Guayaquil para implementar el Sistema de Monitoreo y Vigilancia de la Calidad del Recurso Aire en la Ciudad, 2001).

La norma ecuatoriana “de la calidad del aire” Libro IV del TULSMA, establece que el promedio aritmético de la concentración de SO_2 determinada en todas las muestras en un año no deberá exceder de $80 \mu\text{g m}^{-3}$. La concentración máxima en 24 h no deberá exceder de $350 \mu\text{gm}^{-3}$ más de una vez al año. Para un periodo de 24 h se considera como alerta a $800 \mu\text{gm}^{-3}$, alarma $1\ 600 \mu\text{gm}^{-3}$ y emergencia a $2\ 100 \mu\text{gm}^{-3}$, en temperaturas de 25°C y 760 mm Hg.

Los vientos alisios son los elementos considerados determinantes como aportes a las variables de las concentraciones de SO_2 , Balsano (2014), y en las épocas en que estos se presentan, por lo que plantea la hipótesis de cómo influyen estos en la distribución del SO_2 en las ciudades.

Valores para cargas críticas en el Ecuador no existen, los primeros estudios reportados a partir del protocolo de Oslo para el control de las emisiones de gases contaminantes para la atmosfera, generó que se desarrollen estudios sobre cargas críticas para los países nórdicos, en la década de los 90, en las Américas este método se ha aplicado en México, Cerón (2016).

2.1 Formulación del problema

¿Cuáles son las concentraciones de azufre presentes en la atmosfera del Puerto de Guayaquil?

3 Objetivos

- Referenciar las concentraciones de azufre en la zona naviera del Puerto de Guayaquil.
- Analizar la distribución espacial de las concentraciones de azufre en el área de influencia de la zona naviera del Puerto de Guayaquil.

4 Sustento teórico

La polución atmosférica tiene sus inicios en la década de los 70's entre 1972 y 1977, en Estocolmo en la conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente y Humano, comienza la cooperación internacional en la lucha contra la acidificación o lluvia ácida, y se confirman las hipótesis de que los contaminantes atmosféricos pueden viajar varios miles de kilómetros antes de depositarse y provocar daños que afectan también a las cosechas y los bosques. Scheren, 2002)

El Anexo VI del Convenio MARPOL 73/78 (2011), que trata de la prevención de la contaminación atmosférica ocasionada por los buques, se adoptó originalmente en septiembre de 1997 y entró en vigor en mayo de 2005. Durante los últimos años, la OMI ha venido trabajando para lograr progresos significativos que tendrán como resultado la minimización de las emisiones perjudiciales procedentes de los buques.

En la reunión ministerial sobre la protección del medio ambiente celebrada en Ginebra en 1979 tuvo como consecuencia que 34 Gobiernos y la Comunidad Europea firmaran el Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia, es decir, el primer instrumento internacional jurídicamente vinculante que trató el problema de la contaminación atmosférica a un amplio nivel regional.

Con relación a las zonas de control de emisiones SO_x (ahora referidas con el nombre genérico de zonas de control de emisiones después de las revisiones del Anexo VI del Convenio MARPOL), los límites aplicables en las zonas se reducirían a partir de 1 de marzo de 2010, del nivel actual de 1.5% a 1% de contenido de azufre en el combustible consumido en dichas zonas. El límite se reducirá a 0.1% a partir

de 1 de enero de 2015, sujeto a una revisión respecto a la disponibilidad de fuel oil para cumplir con esta norma.

En 1990 Noruega presentó varias ponencias al CPMM en las que ofrecía una visión general de la contaminación atmosférica ocasionada por los buques, respecto a las emisiones de dióxido de azufre que estos generaban lo cual se estimó entre 4,5 y 6,5 millones de toneladas por año, o sea un 4% de las emisiones mundiales de azufre, las que se difunden en mar abierto, y provocan efectos moderados, pero que contribuyen significativamente a los problemas ambientales a lo largo de ciertas rutas, entre las que figuran el Canal de la Mancha, el Mar de la China Meridional y el Estrecho de Málaga, Scheren (2002).

Los gases efecto invernadero son elementos generados desde las actividades antrópicas, uno de ellos es el SO_2 en condiciones normales es de $6-112 \times 10^6$, y se mantiene de 6 a 13 días en la atmósfera, donde se convierten en gases contaminantes secundarios como el SO_4H_2 , una de las tantas razones de su concentración, están vinculadas con las emisiones de origen portuario desde las chimeneas de los buques, que no cumplen con el uso de filtros ni un sistema de limpieza, que sea normado en el país donde atracan.

A diferencia del CO y de los óxidos de nitrógeno, que pueden permanecer alrededor de tres años en la atmósfera, los óxidos de azufre sólo tienen un período de residencia de tres o cuatro días en la atmósfera, sin embargo, sus efectos contaminantes son muy importantes. El dióxido de azufre, de la misma manera que los óxidos de nitrógeno son causa directa de la lluvia ácida cuyos efectos son muy importantes en las grandes ciudades, porque aceleran la corrosión de edificios y monumentos, además de reducir significativamente la visibilidad, y en el campo, provocan la acidez de lagos, ríos y suelos.

La carga crítica de acidez para un ecosistema es la mayor deposición de compuestos acidificantes que no provocará cambios químicos que conduzcan a efectos perjudiciales a largo plazo para la estructura y función de un ecosistema (Grenfelt y Nilsson, 1988). Así, en aquellos casos en los que la deposición de azufre supere la carga crítica, el ecosistema estará en una situación de riesgo de daño por acidificación del medio y será necesario reducir la contaminación.

Puesto que la oxidación seca de dióxido de azufre a sulfato, o la oxidación húmeda vía el intermediario bisulfito en condiciones atmosféricas se lleva a cabo a velocidades mucho más bajas que la de los óxidos de nitrógeno, por lo tanto, el dióxido de azufre y sus productos oxidativos intermedios tienen un tiempo de residencia mucho más largo en la atmósfera. El dióxido de azufre tiene un tiempo de residencia de 13 días, y puede ser transportado a grandes distancias de su fuente (Hitchcock, 1980, en Cerón 2016), esto lo hace más susceptible de ser transportado por el movimiento de las masas de aire en comparación con los óxidos de nitrógeno.

Por esta razón, el sulfato o sus precursores gaseosos son conocidos como contaminantes regionales.

El concepto de carga crítica reconoce ciertos niveles de riesgo respecto a la acidez de la lluvia para distintas regiones, las zonas geográficas que poseen capacidad amortiguadora pueden resistir una mayor cantidad de lluvia ácida antes de que ocurra un daño que aquellos suelos sin dicha capacidad, Así se puede permitir mayores emisiones de dióxido de azufre en una región particular, si el área donde habitualmente se deposita el ácido sulfúrico resultante tiene una elevada carga crítica. Para determinar las cargas críticas de las diferentes regiones los científicos utilizan modelos computacionales que incorporan la química del suelo, la lluvia, la topografía etc. (Sousa, 2000)

Por medio de la utilización de cargas críticas, el control de la contaminación se realiza basándose, en los efectos en lugar de incidir en las fuentes. La lluvia ácida es un problema en muchos países del mundo donde hay muchas centrales de energía alimentadas con carbón que no están controladas y no existe ninguna fuente de alcalinidad que la neutralice. Si bien la lluvia ácida es menos problemática en los países ahora desarrollados, de lo que era a finales del siglo XX, se está convirtiendo en una seria amenaza en muchos países emergentes, (Baird y Cann, 2014).

Los valores para obtener un diagnóstico sobre la gravedad de N y S depositado y la posible vulnerabilidad de los ecosistemas frente a los colectores automáticos húmedo seco, son caros y deben satisfacer ciertos requisitos para su instalación; por lo tanto, los dispositivos de muestreo pasivo como throughfall (colectores) constituyen un buen muestreo alternativo en una región determinada; Además, es posible aumentar la densidad de la cuadrícula de muestreo a un bajo costo. Las deposiciones se pueden definir como el flujo hidrológico de iones contenido dentro de una solución.

La relación entre el número de muestreadores pasivos para la determinación de SO_4^{2-} y la graficación de la deposición ácida en la zona de estudio fue seis veces más elevado en relación al nitrato de Amonio que osciló entre 3,19 a 14,06 kg ha⁻¹año⁻¹. Un patrón estacional fue identificado, con niveles ligeramente más altos durante la temporada de nortes, mostrando diferencias significativas entre las tres muestras períodos de acuerdo a los resultados de la prueba de Friedman. Por otro lado, SO_4^{2-} -deposición de niveles no variaron significativamente ni entre los sitios de muestreo, ni entre las categorías de uso del suelo. De acuerdo con la prueba de Friedman, sólo cinco sitios mostraron diferencias significativas y no se encontraron diferencias significativas entre las diferentes categorías de uso de la tierra para SO_4^{2-} - TDF. Por lo tanto, el hecho de que fuentes regionales contribuyeron a proceso de deposición de este ión, mejorando los niveles en esta región. Por otra parte, esto es de acuerdo

con el carácter regional de SO_4^{2-} y su precursor (SO_2 tiene un tiempo de residencia ~ 13 días), Cerón 2016).

Las cargas críticas han sido estimadas en varias regiones del mundo debido a la problemática ambiental y los daños persistentes a los ecosistemas. En Europa, una carga crítica de azufre de $3 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ha sido propuesta para áreas muy sensibles, mientras que para bosques naturales se ha propuesto un rango entre 2 y $5 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (Grennfelt y Nilsson, 1988).

El valor de flujo de S, de $1,92 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, está muy cerca del límite inferior del umbral reportado para bosques naturales. Sin embargo, es necesario considerar que los patrones de depósito y la respuesta de los ecosistemas en regiones templadas pueden ser muy diferentes a los tropicales, por lo que se recomienda estimar sus propios valores de carga crítica.

Naturalmente el agua de lluvia es ácida por la disolución de CO_2 , el ácido carbónico se comporta como ácido en agua al disociarse liberando un protón según el equilibrio, lo que disminuiría el pH a alrededor de 6.3. La presencia de otras sustancias traza naturales incorporan una acidez adicional, que puede llegar hasta 5.6. Así lluvias con pH inferior 5 se consideran “ácidas” teniendo en cuenta que pueden existir también fenómenos de lluvia ácida naturales debido a erupciones volcánicas. Los dos ácidos predominantes en una lluvia ácida son el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el ácido nítrico (HNO_3). Estos ácidos se forman durante el transporte de los contaminantes primarios, SO_2 y NO_x , respectivamente, y precipitan generalmente lejos de su fuente. Así, las lluvias ácidas que afectan a Noruega, Suecia u Holanda provienen de otros países de Europa, generalmente los países del Este, (Baird, 2014).

5 Metodología

5.1 Descripción del sitio de estudio

El área del proyecto está compuesta por dos bloques ubicados al extremo sur oeste o estuario interior del Golfo de Guayaquil y el segundo en el límite de la ciudad, el Puerto de Guayaquil.

La vegetación principal para los dos bloques denominados Estaciones y control, son manglar ribereño, de tipo estuarino, su composición florística predominante son los manglares de las especies de *Rhizophora harrisonii*, *Laguncularia racemosa*, *Rhizophora mangle*, entre otras exóticas, introducidas en las zonas estuarinas ribereñas que se adentran a la ciudad de Guayaquil.

El área de influencia urbana al Puerto de Guayaquil también es parte del estudio, cabe resaltar que el ecosistema de manglar delimita con el Puerto de Guayaquil, y está declarado como Refugio de Vida Silvestre Manglares del Salado, bloque uno-estaciones.

El bloque dos - control es el Sitio Ramsar “Humedales del Estuario Interior central del Golfo de Guayaquil” con una población flotante de aproximadamente 200 familias de pescadores denominada, comunidad “Cerrito de los Morreños”.

5.2 Análisis estadísticos

La Anova simple o análisis de varianza, de una vía se aplicó con el fin de demostrar las semejanzas o diferencias entre elementos o muestras de más de una población, a partir de la significancia de sus medias, con el programa Statgraphic 5.1. Portable.

La variable cualitativa se denomina factor, ya que permite categorizar a los grupos o tratamientos, y los niveles del factor son el número de tratamientos o grupos.

La prueba de Kruskal Wallis permitió decidir si se acepta o no la hipótesis en la que se pretende demostrar la igualdad de muestras independientes que provienen de una misma población, a partir de la mediana; para lo cual las variables son continuas y se han medido en una escala ordinal.

5.3 Tiempo empleado en la investigación

La investigación se desarrolló considerando las épocas seca y lluviosa que comprende los meses de enero a diciembre de 2016 y enero a marzo de 2017 respectivamente, los meses más extremos climáticamente, febrero y agosto respectivamente.

Febrero es el mes que históricamente se registra mayor intensidad de lluvias, durante las salidas de campo se registraron lluvias en la zona de estudio con promedios de hasta 800 mm solo para Guayaquil durante los meses de enero a abril.



Figura 3: Ubicación geográfica de los muestreadores pasivos en el estuario interior del Golfo de Guayaquil, Ecuador.

5.4 Tamaño de la muestra.

Los 19 colectores (throughfall) se colocaron por tipo de suelo, en áreas de manglar (tanto de urbe como zona conservada), en Las Fragatas (zona urbana) y en la comunidad de Cerrito de Los Morreños (rural), en las instalaciones de los Puertos de CONTECON y COGUAR, en las áreas boscosas alrededor de la ruta naviera, frente al puerto de INARPI S.A. y en la Isla Chupador Chico zona conservada de manglar como categoría Ramsar.

Se utilizó como referencia los trabajos realizados por Cerón (2016) y Aragón (2010), respecto a las deposiciones de sulfatos se componen de solutos recogidos en la deposición húmeda bajo el bosque; este método es ampliamente utilizado para estimar la deposición atmosférica, en los ecosistemas, ya que incluye tanto, la deposición húmeda y seca. Debido al alto costo y dificultad de las mediciones de la deposición seca en flujos de masas forestales, throughfall / colectores constituyen una buena opción para obtener una estimación fiable de N y S aportes atmosféricos en un ecosistema determinado. Sin embargo, en las regiones donde la deposición de N es crónica, los colectores throughfall pueden subestimar los flujos totales de N (húmedo, más secos). Esto se atribuye a la subestimación la captación y retención de compuestos N atmosféricos en la copa de los árboles, especialmente durante deposición seca, González (2013).

5.5 El Método de análisis para determinar concentraciones de azufre (S).

Se utilizó colectores pasivos denominados “throughfall” traducido como trampas de caída; fueron aplicados por (M. E. Fenn & Bytnerowicz, 1997 & Fenn y

Poth, 2004), el muestreador pasivo, cuenta en su extremo superior con un embudo, cuyo diámetro es de 23 cm, y un radio de 11.5 cm; conectado al tubo de 18 cm. donde se ha colocado de manera previa un lecho mixto de resina de intercambio iónico marca amberlite IRN150 (30 g), aislada con tapones de lana de vidrio que hacen las veces de filtros en los extremos del tubo; el cual tiene una válvula que permanece abierta durante el tiempo de exposición en campo, 30 días máximo, lo cual se procede a cambiar para un periodo similar de 30 días más, tanto para época seca como lluviosa cuatro meses.

Al final de cada periodo de muestreo se obtienen los elementos capturados por la resina, se realiza un 1er lavado con 100 ml de agua destilada, y el segundo lavado se agrega dentro de la columna de resina, una solución de 100 ml de 2 N de KCL (Cloruro de Potasio).

El colector de precipitación para el caso de nitrógeno es altamente eficiente en la colecta de N por precipitación en una fracción de la labor y el costo de los análisis convencionales

Fenn y Poth (2004) concluyeron que el uso de resina iónica intercambiable de lecho mixto se basa en la adsorción de NO, el cual es un colector eficiente y económico respecto a la mano de obra, en bien por la recolección precipitada, y en los costos de análisis de las soluciones convencionales de los colectores, los cuales funcionan muy bien por largos periodos de tiempo como un año es el periodo más largo que se probó, los niveles de amonio pueden cambiar ligeramente con el tiempo debido a una liberación lenta de grupos de aminos cuaternarios de intercambio aniónico.

5.6 Procedimiento: Formación de turbiedad de Sulfato de Bario.

En un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se transfiere una alícuota de muestra de 100 ml, se añaden 5 ml de reactivo acondicionador y se mezcla con el agitador. Se añade el contenido de una cucharilla llena de cristales de cloruro de bario y se mide el tiempo, la agitación y reacción debe tardar un minuto. Posteriormente se vierte parte de la solución a una celda de absorción del fotómetro y se mide la turbiedad (absorbancia) a intervalos de 30 segundos durante 4 minutos a una longitud de onda de 420 nm.

5.6.1 Estimación de flujos de depósito atmosférico:

Cálculos:

Calcular la concentración de masa de γ (SO_4^{2-}) expresada en mg/l de SO_4^{2-} , utilizando la siguiente ecuación:

$$\gamma (\text{SO}_4^{2-}) = [\alpha(\lambda) - a] / b$$

Donde:

b es la pendiente;

a es la ordenada al origen;

$\alpha(\lambda)$ es la absorbancia del ión sulfato a la longitud de onda λ ,

γ (SO_4^{2-}) es la concentración de masa del ion sulfato expresada en mg/l de SO_4^{2-} .
Multiplicar por el factor de dilución cuando aplique.

Para estimar los flujos, se utiliza la concentración másica de sulfato (por ejemplo 10 mg/l), la alícuota utilizada (100 ml=0.1 l), el área superficial del embudo (diámetro =20 cm) y el periodo de exposición (2 meses).

$$\text{Concentración másica} = 10 \text{ mg/l} * 0,1 \text{ l} = 1 \text{ mg} * 1 \times 10^{-6} \text{ kg/mg} = 1 \times 10^{-6} \text{ kg}$$

$$\text{Área} = 3,1416 \times r^2 = 3,1416 * 100 = 314,16 \text{ cm}^2 * 1 \times 10^{-8} \text{ ha/cm}^2 = 314 \times 10^{-8} \text{ ha}$$

$$\text{Periodo de exposición} = 2 \text{ meses} * 1 \text{ año} / 12 \text{ meses} = 0,1666 \text{ años.}$$

$$\text{Flujo} = (\text{concentración másica}) / (\text{área} \times \text{periodo de exposición}).$$

$$\text{Flujo} = (1 \times 10^{-6}) / (314 \times 10^{-8}) (0,166) = 1,92 \text{ kg/ha año.}$$

Alícuota: 50 ml (0,05 l) * tomado de la muestra.

Diámetro del embudo: 23 cm; (r: 11,5 cm).

Periodo de exposición: 1 mes (30 días).

$$\text{Área: } 3,1416 \times r^2; 3,1416 \times 11,5^2 = 415,4766 \text{ cm}^2$$

Se convierte los cm^2 a ha:

$$\text{Área: } 415,4766 \text{ cm}^2 \times 1 \times 10^{-8} \text{ ha/cm}^2$$

$$4,15 \times 10^{-6} \text{ ha}$$

5.6.2 Periodo de exposición:

$$1 \text{ mes} = 30 \text{ días}$$

$$1 \text{ mes} = 30 \text{ días} \times 1 \text{ año} / 365 = 0,08219 \text{ años.}$$

5.6.3 Concentración Másica

$$C_t = 8,647 \text{ mg/l} \times 0,050 \text{ l} = 0,4323 \text{ mg} \times 1 \times 10^{-6} \text{ kg/mg}$$

$$C_t = 4,324 \times 10^{-7} \text{ kg}$$

$$\text{Flujo} = 4,324 \times 10^{-7} \text{ kg} / 4,15 \times 10^{-6} \text{ ha} \times 0,08219 \text{ años}$$

$$\text{Flujo} = 1,2675 \text{ kg.}$$

5.7 Análisis geoespacial:

5.7.1 Distribución espacial de las concentraciones de azufre (S)

La distribución espacial de las concentraciones mensuales de azufre (S) en $\text{kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ se realizó con los programas de acceso libre QGIS, R Studio y Google Earth (Quantum GIS Development Team, 2012; R Core Team, 2017; Google Earth, 2017), utilizando los hallazgos de los 19 puntos muestreados (bloques 1 y 2) para los meses de noviembre 2016, diciembre 2016, enero 2017 y febrero 2017.

5.7.2 Distribución espacial de los vientos

La representación de los vientos mensuales en el área de estudio se realizó mediante el programa WRPLOT View (Lakes Enviromental, 2017), utilizando los datos de la estación meteorológica “Simón Bolívar Internacional” ubicada en la ciudad de Guayaquil y que ocupa la posición latitud y longitud de $02^{\circ}09'00'' \text{ S}$ y $79^{\circ}53'00'' \text{ O}$ respectivamente.

La representación espacial de los vientos comprende la generación de la rosa de los vientos mensual en base a valores diarios de dirección del viento (grados) y velocidad del viento (m s^{-1}) para los meses de noviembre 2016, diciembre 2016, enero 2017 y febrero 2017. Posteriormente la representación mensual de la rosa de los vientos se exportó en ambiente GIS para su interpretación en términos espaciales.

6 Resultados y discusión

6.1 Concentraciones o cargas críticas

Las concentraciones de dióxido de azufre determinadas a partir de difusión pasiva, realizada al interior de los Puertos de CONTECON y en el Terminal Portuario de Guayaquil, fueron facilitadas por estas dos empresas, reflejan valores por debajo de la norma, en un tiempo de una h y 24 h. Fondazione Salvatore Mugerì R.CSS (2006) expresan que este tipo de método “difusión pasiva” los muestreadores pueden ser colocados entre 15 minutos hasta por 30 días, esto en razón de que “Q” es constante y medida, para calcular la concentración de aire ambiente, solo necesita cuantificar la masa de analito atrapado por el material adsorbente y hay que tener en cuenta el tiempo de exposición de la muestra difusiva.

El valor límite para la protección de la salud, nivel crítico para la protección de la vegetación y umbral de alerta del Dióxido de azufre, para un periodo promedio (Año civil e invierno del 1 de octubre al 31 de marzo) es considerado como valor crítico $20 \mu\text{g m}^{-3}$ (Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural Marino, 2010) estos datos se contrastaron con las concentraciones de azufre presentados en (Tabla 1), los cuales para los meses de junio y diciembre sobrepasaron este nivel, hay que considerar que los valores límites establecidos son para ecosistemas ibéricos, y que

lo rescatable es que hay necesidad de establecer límites para ecosistemas de bosques tropicales.

Si efectivamente estos valores no sobrepasan la norma ecuatoriana (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2011), no son un reflejo real de sus emisiones en razón de que el dióxido de azufre es un precursor del azufre y sulfatos, y el hallazgo de sus concentraciones sobrepasan el umbral para formaciones vegetales o bosques como: $9,51 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$, en época seca y durante la época lluviosa $5,08 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$. En la Tabla 2 se detallan las concentraciones de azufre determinadas a partir del SO_2 presente en la atmosfera de la zona de estudio.

Tabla 1. Concentraciones de óxido de azufre en tres instalaciones portuarias del Golfo de Guayaquil, a partir de sensores de difusión pasiva.

	Puerto	Fecha	SO2 (ug m-3)	Temp. °C	Hora/s	Puerto	Fecha	SO2 (ug m-3)	Temp. °C	Hora/s
1	CONTECON	10/02/2015	16,14	30	24	INARPI	02/06/2015	25,85	32.6	1
2	CONTECON	11/02/2015	17,75	30	24	INARPI	03/06/2015	23,3	34.4	1
3	CONTECON	12/02/2015	19,74	28	24	INARPI	03/06/2015	21,27	34.4	1
4	CONTECON	13/02/2015	16,37	28	24	INARPI	03/06/2015	20,33	34.4	1
5	CONTECON	14/02/2015	17,82	29	24	INARPI	09/12/2015	18,38	31.7	24
6	CONTECON	14/02/2015	17,82	29	24	INARPI	09/12/2015	21,01	31.7	24
7	CONTECON	10/11/2015	-11	29	24	INARPI	09/12/2015	17,02	31.7	24
8	CONTECON	10/11/2015	19,15	30	24	INARPI	09/12/2015	16,73	31.7	24
9	CONTECON	13/11/2015	13,25	31	24	INARPI	09/12/2015	15,61	31.7	24
10	INARPI	02/06/2015	23,3	32.6	1	INARPI	09/12/2015	16,69	31.7	24
11	INARPI	02/06/2015	24,54	32.6	1					

Fuente: CONTECON, e INARPI.

Tabla 2. Flujos de azufre ($\text{kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) en el estuario interior del Golfo de Guayaquil*

ID	Lugar	Localidad	nov (2016)	dic (2016)	ene (2017)	febr (2017)
1		Isla Trinitaria	1,69070795	2,42424242		3,106189227
2		Isla Trinitaria	2,13048747	2,17986315	2,9618768	2,720327211
3		Isla Trinitaria	1,64184356	2,52199413		2,672094459
4		"y" via trinipuerto	1,83730112			4,360240778
5		Isla frente a Contecon	2,42367382	3,30400782		2,141534187
6	Actividad portuaria	Isla Trinitaria	3,59641922	7,11632454		4,070844266
7		COGUAR	3,98733435	4,86803519	1,9481461	2,720327211
8		Isla Sta. Ana	2,13048747	5,01466276	2,0821114	3,829680506
9		Contecon	1,64184356	8,92473118	1,9354839	3,106189227
10		Isla Sta. Ana	2,13048747		4,8191593	5,180197561
11		Isla Sta. Ana	1,44638599	2,28569621	3,1085044	4,312008026
12		Las fragatas	1,69070795	2,96187683	6,1388074	3,540283994
13		Cerrito morreños	1,88616551	3,79276637		2,286232443
14		Cerrito morreños	9,50901059	4,5259042	1,9843597	2,672094459
15	Área Natural Protegida (Control)	Chupador chico	1,78843673	7,16520039	3,3040078	5,083732057
16		chupador chico			2,6197458	3,250887483
17		chupador chico	1,78843673		2,0332356	2,865025467
18		chupador chico	2,47253821		2,1798631	3,588516746
19		chupador chico		6,57869013	4,0860215	4,456706282

Contecon: Puerto de Guayaquil; COGUAR: Conjunto de Guardacostas del Ecuador; Isla Santa Ana: frente a Trinipuerto (INARPI S.A.).

Durante la estación lluviosa, cuando la capa de mezcla está muy alta la mayoría de los contaminantes en la precipitación se derivan a los procesos “rain out” de núcleos de condensación que han sido transportados grandes distancias en la región. En contraste durante la estación seca, la capa de mezcla reducida solo concentra especies iónicas de origen local. El depósito seco es en general mayor que la húmeda, cerca de la fuente de emisión, (Gallego, 2012) así es como se explica los valores altos en época seca para los muestreadores 6, 7, 8: (Isla Santa Ana, frente a INARPI S.A.) 9: (CONTECON); 14: (Cerrito de los Morreños) y 19:(Chupador Chico) (Tabla 2).

En las Figuras 4 y 5, los vientos predominan entre los rangos de 2,1-3,6; 3,-5,7; 5,7-8,8 m s⁻¹. Asimismo, se observa que la distribución en los meses de noviembre y diciembre del 2016 es prevalente de sur-oeste y sur-este, mientras que en los meses de enero y febrero del 2017 los vientos además de tener una dirección sur oeste desde el océano pacífico avanzan hacia el sur-este, adentrándose a la ciudad de Guayaquil, también presentan una distribución noreste. Se observó que en los meses de enero y febrero de 2017 los porcentajes se amplifican en los rangos de 2; 1-3; 6 y 3; 6-5; 7 m s⁻¹. (Tabla 3).

Tabla 3. Rangos de velocidad del viento en m s⁻¹ en el área de estudio

Velocidad del viento m s ⁻¹	Noviembre	Diciembre	Enero	Febrero
< 0,5	0,2%		0,2%	0,8%
0,5 – 2,1	3,4%	0,3%	13,6%	27,8%
2,1 – 3,6	43,5%	34,6%	51,1%	46,9%
3,6 – 5,7	26,2%	38,0%	31,4%	21,8%
5,7 – 8,8	26,2%	19,1%	3,7%	2,7%
8,8 – 11,1	0,4%			
> 11,1	0,2%			

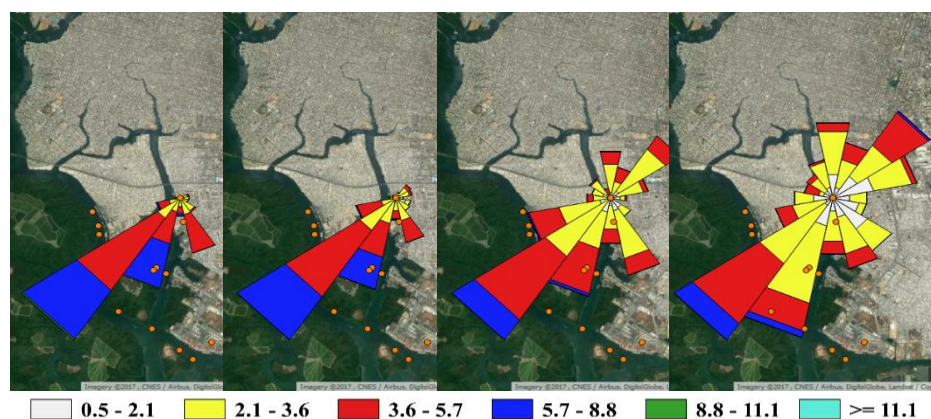


Figura 4: Representación gráfica de los vientos (ms^{-1}) Bloque 1. en los meses de a) noviembre 2016, b) diciembre 2016, c) enero 2017 y d) febrero 2017.

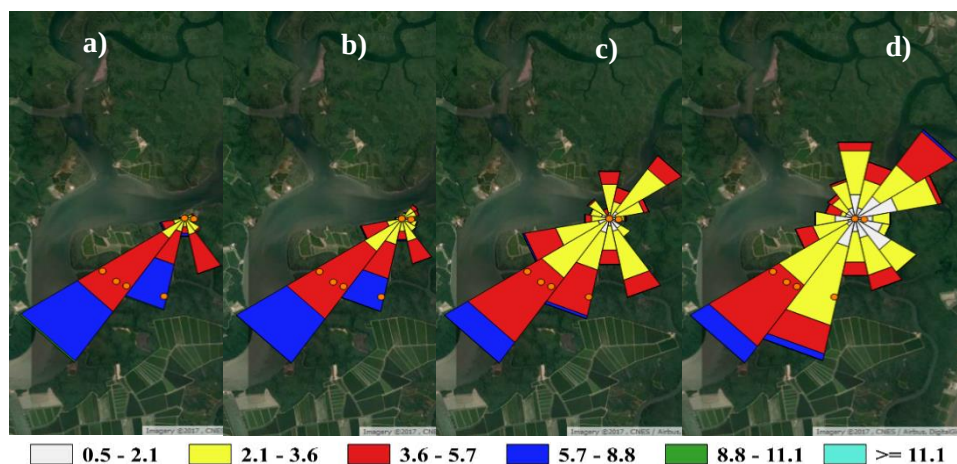


Figura 5: Representación gráfica de los vientos (ms^{-1}) Bloque 1. en los meses de a) noviembre 2016, b) diciembre 2016, c) enero 2017 y d) febrero 2017

Los datos encontrados reflejan que la distribución de las concentraciones de azufre en el estuario interior del Golfo de Guayaquil, sus medias son similares, desde el análisis de uso de suelo, es decir que en los sitios como los puertos, el área de influencia o manglar de urbe, la zona urbana y la isla Chupador Chico (área de conservación) reciben concentraciones mínimas y máximas de azufre durante la

época seca, desde 1,64 kg S ha⁻¹año⁻¹ hasta: 9,51 kg S ha⁻¹ año⁻¹ , y durante la época lluviosa 1,95 kg S ha⁻¹ año⁻¹ y 5,08 kg S ha⁻¹ año⁻¹ respectivamente; los valores más altos se presentaron en sitios de actividad portuaria, en el manglar de urbe y en la zona urbana.

Los valores registrados durante cuatro meses de noviembre a febrero reflejan medias superiores a los 3 kg S ha⁻¹año⁻¹ de acuerdo con Sousa (2000) los valores de cargas críticas para suelos son más elevados, que en el caso de la acidez debido al hecho de que se consideran otros procesos como la deposición atmosférica de cationes y la absorción de éstos por parte de la vegetación, con rangos mínimos de 1 001 hasta > 3 000 eq ha⁻¹ año⁻¹ en la Comunidad Autónoma de Madrid.

Las concentraciones de azufre en la atmosfera (Tabla 4) se agruparon por variables como los sitios donde se colocaron los muestreadores pasivos, además de las condiciones ambientales presentes en cada uno de los sitios. Los muestreadores pasivos reflejan los depósitos de azufre obtenidas durante la época seca (dos meses) y lluviosa (dos meses), fueron colocadas de acuerdo al uso de suelo identificado en las áreas de manglar protegido como “área natural” y población rural comunidad “Cerrito de Los Morreños”, área urbana con presencia de vegetación (manglar), y área de actividad naviera) las agrupaciones de las concentraciones de azufre por uso de suelo reflejan comportamientos similares entre sus medias Tabla 4.

Tabla 4. Concentraciones medias de azufre en kg ha⁻¹ año⁻¹ por variables de estudio

Categorías	Frecuencia	Media
Uso de suelo	75	3.34408
Época (seca y lluviosa)	62	3.35748
Sitios	62	3.35748

Las cargas críticas han sido estimadas en varias regiones del mundo debido a la problemática ambiental y los daños persistentes a la salud humana. Los ecosistemas alpinos son más sensibles que los sistemas de tierras bajas; Pérez (2008) reportaron para Zoquiapan al este de la ciudad de México entradas de 5.5 y 8.8 kg ha⁻¹ año⁻¹ para azufre. Ponette (2010) establecieron que en el Centro de Veracruz en varios tipos de cubierta y uso de suelo los valores de óxido de azufre están entre 8 a 17 kg ha⁻¹ año⁻¹, Cerón, R., Cerón (2016) determinaron los flujos medios de depósito throughfall para azufre (como SO₄²⁻) en la isla del Carmen fueron 2.15 y 4.7 kg ha⁻¹ año⁻¹. El flujo medio de óxido de azufre depositado se encuentra ya en el límite del valor del umbral propuesto para bosques naturales y por arriba de aquellos reportados para áreas muy sensibles (Figuras 6 y 7).

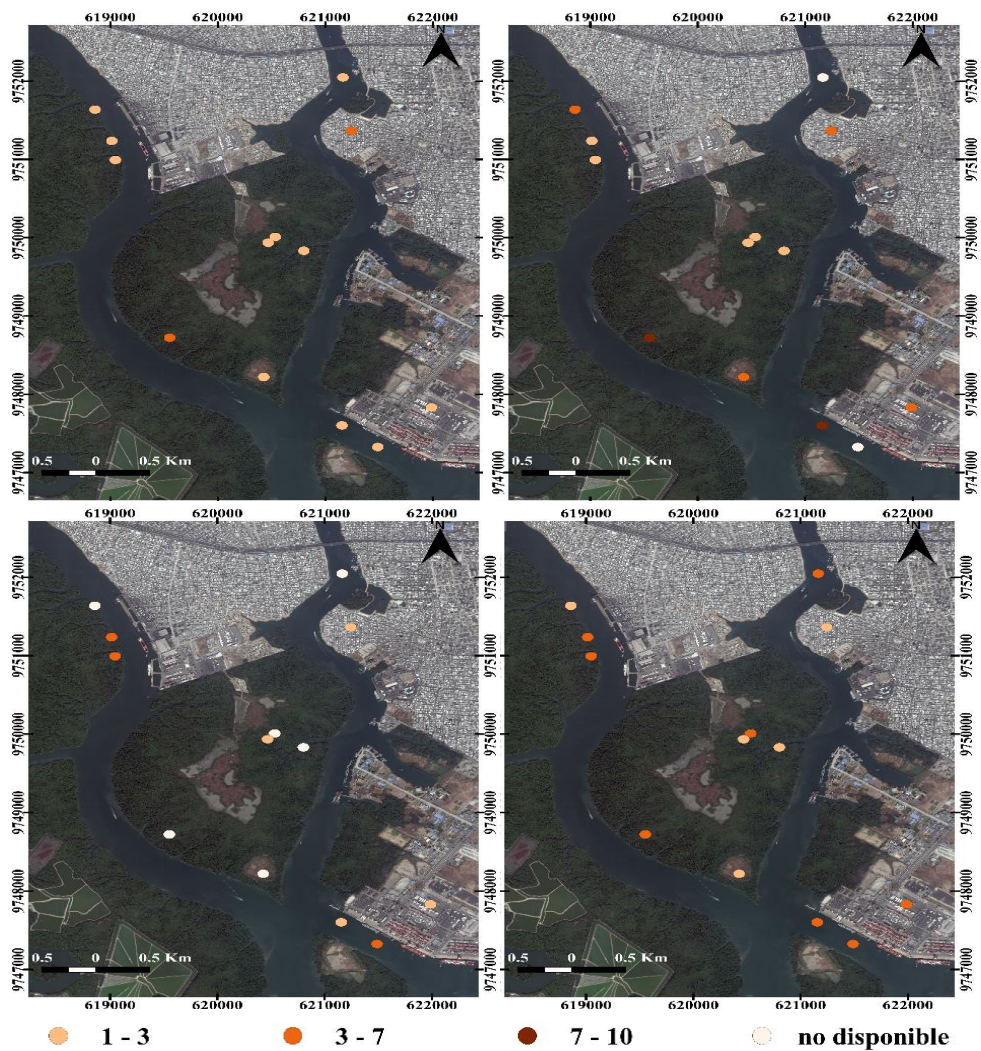


Figura 6: Distribución espacial de concentraciones de S en $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$ en las estaciones de monitoreo del Bloque 1; a) noviembre 2016, b) diciembre 2016, c) enero 2017, d) febrero 2017.

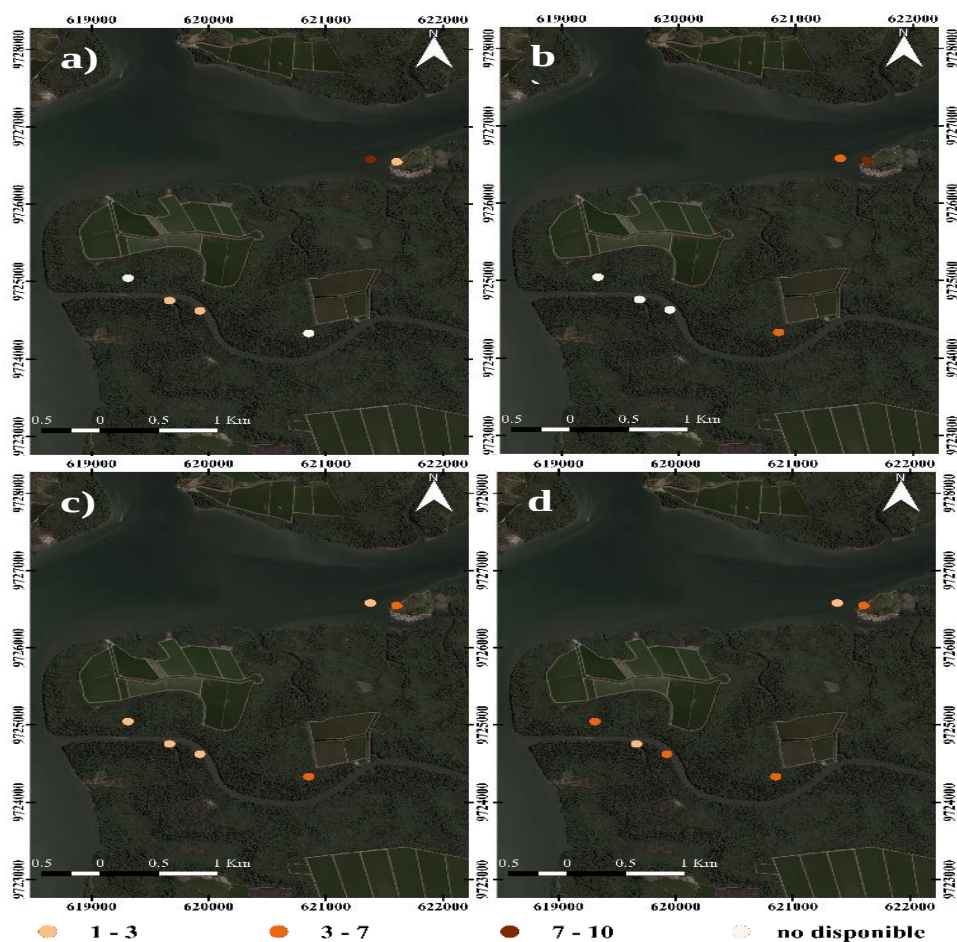


Figura 7: Distribución espacial de concentraciones de S en kg ha⁻¹ año⁻¹ en las estaciones de monitoreo del Bloque 2; a) noviembre 2016, b) diciembre 2016, c) enero 2017, d) febrero 2017.

Las medias obtenidas para los sitios de muestreo (Figura. 8) reflejan similitud entre ellas, de acuerdo con Kruskal-Wallis, esto coincide, con Cerón 2016, quien no encontró diferencias significativas entre las diferentes categorías de uso de suelo para la presencia de SO₂ como precursor de azufre, el cual tiene un tiempo de residencia de 13 días.

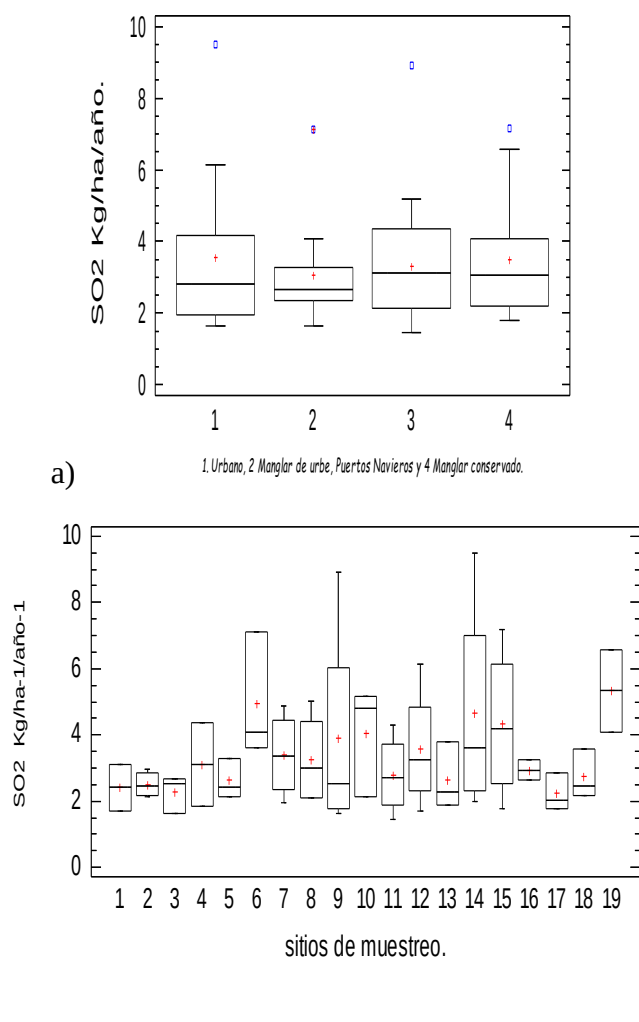


Figura 8: Deposición de azufre en $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$ según el uso de suelo (a); concentraciones medias de azufre en cada sitio de muestreo (b).

Las medias de las concentraciones de azufre, arrojadas por los 19 muestreadores, son equivalentes entre sí, valores atípicos presentados por los muestreadores 09 y 14 están estrechamente vinculados con las actividades antrópicas como el Puerto de Guayaquil, CONTECON y el uso de generadores de energía eléctrica en la comunidad de Cerrito de Los Morreños.

7 Conclusiones

Los muestreadores pasivos colocados en los 19 sitios no presentan diferencias estadísticamente significativas entre las desviaciones típicas para un nivel de confianza de un 95% de acuerdo con Kruskal-Wallis.

La igualdad de concentraciones medias, así como los valores extremos puntuales de S refleja que se sobrepasa los umbrales establecidos para bosques protegidos,

La deposición ácida en el Puerto de Guayaquil responde a una distribución regional del SO₂, son aportes de otros puertos nacionales e internacionales.

Los muestreadores pasivos colocados en el dosel de *Rhizophora harrisonii* tanto para la zona de control como para la zona contaminada, reflejan heterogeneidad de los flujos de azufre, respecto a la época seca y lluviosa, pero no se establecen diferencias significativas entre estos respecto al uso de suelo.

Las deposiciones de azufre por uso de suelo demuestran que se están acumulando en el dosel del manglar, en el sedimento cuando la marea está baja, y en el agua durante la marea alta, lo que influye en los procesos de acidificación de los cuerpos de agua. De igual manera ocurre en la zona urbana aledaña a la zona de estudio.

Los vientos alisios presentes en las costas del Ecuador durante los meses de agosto a septiembre alcanzan velocidades de hasta 8m/s, a diferencia de noviembre y diciembre que son más calmados con velocidades de 2m/s, lo que influye en la distribución de la deposición y su carga en la ciudad de Guayaquil.

Referencias Bibliográficas

- [1] *Acuerdo Ministerial No. 406 de 30 de septiembre de 1986.* Declaración del Bosque Protector Estero Salado. Publicado en el Registro Oficial 547 del 21 de octubre de 1986.
- [2] Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino.(2010). Proyecto de *Real Decreto Relativo a La Mejora de la calidad de aire.* Ministerio del Medio Ambiente, Medio Rural y Marino. Área de Calidad del Aire, Subdirección General de la Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. Secretaría de Estado de Cambio Climático, Dirección General de Calidad y Evaluación Ambiental, España.
- [3] Ministerio del Ambiente del Ecuador (2011). *Norma de Calidad del Aire Ambiente o Nivel de Inmisión.* Libro vi, Anexo 4. Acuerdo 050 de abril 04 de 2011. Calle Madrif y Andalucía, Quito- Ecuador.

-
- [4] Aragón R. P., M. Catalá I. y L. Tortajada, (2010). *Prácticas de contaminación atmosférica*. Editorial Universitat Politècnica de Valencia. ISBN 978-84-8363-632-9. Impreso en España. Págs. 19 – 25.
- [5] Baird, Colin, & Michael Cann, (2014). *Química ambiental* 2da Edición Barcelona XXI, 776 p. DL.B. 1556-2014-ISBN978-84-291-7915-6.
- [6] Balsano, J., A. Soret, M. Guevara, F. Martínez, y S. Gassó, 2014. *Integrated Assessment of air pollution, using observations and modelling in Santa Cruz de Tenerife* (Canary Island) Revista Elsevier - Science of the Total environment 473–474 (2014) 576–588, disponible en Science Direct.
- [7] CEPAL, 2011. *Estadística de Puertos de América Latina y el Caribe*. http://estadisticas.cepal.org/cepalstat/WEB_CEPALSTAT/PublicacionesEstadisticas.asp
- [8] Cerón, J., Cerón, R., Aguilar, C., Montalvo, C., García, A., Muriel, M., Carballo, C. (2016). Mapping temporal and spatial variation of sulphur and nitrogen deposition to a complex ecosystem in Campeche, Mexico. *WIT Transactions on Ecology and the Environment*, 203(Eid), 113–123. <https://doi.org/10.2495/EID160111>
- [9] Diagnóstico de las Condiciones Locales y Situación Actual de la Dirección de Medio Ambiente de la M. I. Municipalidad de Guayaquil Para Implementar el Sistema de Monitoreo y Vigilancia de la Calidad del Recurso Aire en la Ciudad Asistencia Técnica, 2001. OPS/OMS Quito - Ecuador, 2001.
- [10] Fenn, M. E., & Bytnerowicz, A. (1997). Summer throughfall and winter deposition in the San Bernardino mountains in southern California. *Atmospheric Environment*, 31(5), 673–683. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00238-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00238-5)
- [11] Fenn M. E. , L.I. De Bauer, A. Quevedo -Nolasco & C. rodriguez- Frausto, (1998). Nitrogen and Sulfur Deposition And Forest Nutrient Status in the Valley of Mexico. *Water, Air and Soil Polluton* 113: 155-174, 1999. Kluwer Academic Publisher. Printed in the Netherlands.
- [12] Fenn, M. E., Poth, M. a., & Arbaugh, M. J. (2002). A Throughfall Collection Method Using Mixed Bed Ion Exchange Resin Columns. *The Scientific World JOURNAL*, 2, 122–130. <https://doi.org/10.1100/tsw.2002.84>
- [13] Fondazione Salvatore Maugeri. (2006). *Radiello*. Centro di Ricerche Ambientali-Padova. www.radiello.com
- [14] Google Earth. (2017). Google Maps/Google Earth. Retrieved from <https://www.google.com/earth/download/ge/agree.html>

- [15] Grennfelt, O., Nilsson, J., (1988). *Critical loads for sulfur and nitrogen*. Report from a workshop held at Skokloster, Sweden. March 19 -24, 1988. The Nordic Council of Ministers Report 1988: 15, Copenhagen, Denmark. ISBN: 87-7303-248-4.
- [16] INEC, (2013). *Anuario de Estadísticas de Transporte*. Dirección responsable de la información estadística y contenido: Dirección de Estadísticas Económicas. Dirección electrónica: www.ecuadorencifras.gob.ec
- [17] Lakes Enviromental. (2017). WRPLOT View. Retrieved from www.webLakes.com
- [18] MARPOL, 2011. Anexo vi del MARPOL Reglas para prevenir la contaminación atmosférica ocasionada por los buques. MARPOL Edición Refundida, interpretaciones unificadas.
- [19] Organización Marítima Internacional (OMI) (2014) *Óxidos de azufre (SO_x)-Regla 14* Zona del mar Caribe de los Estados Unidos (que entró en vigor el 1 de enero de 2014) – definida en el Apéndice VII del Anexo VI del Convenio MARPOL (SO_x, NO_x y PM).
[http://www.imo.org/es/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Paginas/Sulphur-oxides-\(SOx\)-%E2%80%93Regulation-14.aspx](http://www.imo.org/es/OurWork/Environment/PollutionPrevention/AirPollution/Paginas/Sulphur-oxides-(SOx)-%E2%80%93Regulation-14.aspx)
- [20] OMS, O. M. D. L. S. (2004). *Guías para la calidad del aire*, 1–239.
<http://doi.org/OPS/CEPIS/PUB/04.110>
- [21] OMS, 2005. *Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre*. Actualización mundial
http://www.who.int/phe/health_topics/AQG_spanish.pdf2005.
- [22] Quantum GIS Development Team. (2012). *Quantum GIS Geographic Information System*. <https://doi.org/http://www.qgis.org/>
- [23] R Core Team. (2017). R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. Retrieved from <https://www.r-project.org/>
- [24] Sousa M., T. Schmid, I. Rábago, (2000). *Determinación y distribución de Cargas Críticas*: Aplicación a los suelos foerestales de la Comunidad Autònoma de Madrid. 130 pp. 20 Fig. 40 Refs. Informes Tècnics Editorial CIEMAT 934 junio, 2000. Departamento de Impacto Ambiental de Energia. Ciudad Universitaria 28040 – Madrid , España. ISSN 1135-9420.
- [25] Salisbury y Ross, (1978); Bidwell, (1979); Levitt, (1980); Jones y Jones, (1989), en Wilson (1995). *Are mediterranean xplant likely to have a distinctive response to SO₂ pollution?* Revista: Agriculture, Ecosystems and Environment 55- (1995) 71-93, y Elsevier.

-
- [26] Scheren, P., A. Ibe, F. Janssen ,& A. Lemmens, (2002). *Environmental pollution in the Gulf of Guinea – a regional approach*, Marine Pollution Bulletin 44 (2002) 633-641 PERGAMON.
- [27] Wilson, S.A., (1995). *Are Mediterranean Plant likely to have a distinctive response to SO₂ pollution?* Revista: Agriculture, Ecosystems and Environment 55- (1995) 71-93, y Elsevier. Review.
- [28] Ziary, Y., & Safari, H. (2007). *To Compare Two Interpolation Methods : IDW , KRIGING for Providing Properties (Area) Surface Interpolation Map Land Price . District 5 , Municipality of Tehran area 1 . Integration The Vlsi Journal*, (May), 13–17.