

# Deposições atmosféricas de íons majoritários na bacia do alto curso do rio Paquequer - Parque Nacional da Serra dos Órgãos, RJ

## Atmospheric deposition of major ions in the upper basin of the Paquequer river - Serra dos Órgãos National Park, RJ

*Renato de Aragão Ribeiro Rodrigues<sup>1,2</sup>; William Zamboni de Mello<sup>1,3</sup>; Patricia Alexandre de Souza<sup>1,4</sup>*

### Resumo

Este trabalho apresenta fluxos de deposição atmosférica (úmida e seca) dos íons majoritários, relativos ao período de agosto de 2004 a março de 2005, medidos em local próximo à sede do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, em Teresópolis. No período de janeiro a abril de 2005 foram medidas também as emissões de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) no solo da floresta. A água da chuva apresentou pH médio de 5,2 e os íons mais abundantes foram (em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) amônio, sulfato e cloreto. Do total de enxofre (S) e nitrogênio (N) depositados, cerca de 90% estão associados à deposição úmida e o restante à seca. Os fluxos de deposição total (úmida + seca) estimados para sulfato e nitrogênio inorgânico (nitrato e amônio) foram  $288 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  ( $9,2 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) e  $906 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  ( $12,7 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ), dos quais 70% são atribuídos ao amônio e 30% ao nitrato. Mais de 95% do sulfato depositado provém da oxidação do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) na atmosfera e o restante dos aerossóis de sal marinho. O fluxo de emissão médio de N<sub>2</sub>O na interface solo-atmosfera foi  $3,1 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Este valor parece baixo quando comparado aos de outros estudos realizados em solos com cobertura de floresta nativa no estado do Rio de Janeiro.

### Abstract

Wet and dry deposition fluxes of major ions were measured from August 2004 to March 2005 at the headquarters of Serra dos Órgãos National Park, in Teresópolis. In a forest site nearby, nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) fluxes were measured at the soil surface from January to April 2005. Average rainwater pH was 5.2. The most abundant ions (in  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) were ammonium, sulfate, and chloride. About 90% of the total sulfur (S) and nitrogen (N) were associated with wet deposition. The estimated total (wet + dry) deposition fluxes of sulfate and inorganic nitrogen (ammonium and nitrate) were  $288 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  ( $9.2 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) and  $906 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  ( $12.7 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ), of which 70% is due to ammonium and the remainder to nitrate. More than 95% of the total sulfate were originated from oxidation of sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) in the atmosphere and the remaining from sea salt aerosols. The average N<sub>2</sub>O flux at the soil-atmosphere interface was  $3.1 \mu\text{g N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , which was lower than other values found in forest soils of Rio de Janeiro state.

<sup>1</sup> Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense (UFF), RJ, Outeiro São João Batista, s/n, Centro, Niterói, RJ, 24.020-007.

<sup>2</sup> renatorodrigues.rj@globo.com.

<sup>3</sup> zamboni@geoq.uff.br.

<sup>4</sup> patiasouza23@hotmail.com.





## Introdução

A composição química da água da chuva, de certa forma, retrata as características da massa de ar através da qual atravessam as gotas de chuva durante a precipitação. Evidência disso é a variação da composição química da água da chuva no decorrer de um evento de precipitação (DE MELLO, 1988). Outra, é a relação inversa que se verifica entre o total de íons dissolvidos e a quantidade de chuva precipitada, sugerindo que a maior parte dos íons presentes na água da chuva incorporara-se a este durante a precipitação (WILLIAMS et al., 1997; DE MELLO E ALMEIDA, 2004). Esse processo de incorporação de partículas e gases às gotas de chuva, que ocorre na precipitação, é denominado remoção abaixo da nuvem (*below-cloud removal*). Dessa forma, alguns gases atmosféricos, tais como  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico),  $\text{SO}_2$  (dióxido de enxofre) e  $\text{NH}_3$  (amônia) e aerossóis de sal marinho (*sea salt aerosols*) e de sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) e/ou bissulfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ), tendem a se dissolver rapidamente na água da chuva durante a precipitação.

As deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, exercendo papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros. A quantificação das deposições atmosféricas é relevante para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos de elementos e da influência das atividades humanas nesses processos. Estudos recentes sugerem potenciais impactos aos ecossistemas tropicais terrestres devido ao aumento do aporte atmosférico de nitrogênio (N). Por exemplo, se o aporte atmosférico de N num ecossistema for superior à demanda biológica (produção primária), o sistema perde a capacidade de reter N, provocando aumento da transferência deste para as águas subterrâneas e superficiais (córregos e rios), bem

como aumento dos fluxos de óxidos de nitrogênio, tais como NO (óxido nítrico) e  $\text{N}_2\text{O}$  (óxido nitroso), para a atmosfera (MATSON et al., 1999). Elevados teores de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) na água podem inviabilizar o seu uso para consumo humano. Além disso, o processo de oxidação do  $\text{NH}_4^+$  (amônio) pelas bactérias nitrificadoras também contribui para acidificação do solo, pois para cada  $\text{NH}_4^+$  oxidado formam-se dois íons  $\text{H}^+$  ( $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ ).

Pesquisas recentes sobre a qualidade do ar nos estados do Rio de Janeiro e São Paulo têm sinalizado para a necessidade de estudos que conduzam a um melhor entendimento das fontes e da dinâmica dos poluentes atmosféricos nos setores de maior concentração populacional e de atividade industrial do Sudeste do Brasil. No período 1998-2001, através do projeto Deposições Atmosféricas, foram estudadas a qualidade do ar e as deposições atmosféricas na região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) e no Parque Nacional do Itatiaia. Em síntese, este estudo mostrou evidências de poluição gerada pelas emissões de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) e  $\text{NH}_3$  (MARIANI, 2001; ALMEIDA, 2001; SARDENBERG, 2003; DE MELLO, 2003; DE MELLO E ALMEIDA, 2004). Nas regiões estudadas, as origens desses gases são, principalmente, os processos de queima de combustíveis fósseis e de biomassa vegetal, bem como de decomposição de matéria orgânica (nesse caso, somente a geração de  $\text{NH}_3$ ).

O trecho da Serra do Mar onde se encontra localizado o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (Parnaso) está potencialmente susceptível à deposição de poluentes aerotransportados, oriundos das diversas fontes antrópicas da RMRJ. Esse transporte é favorecido pelos ventos que sopram do quadrante sul, através da brisa marítima ou durante o avanço de frentes frias. Neste trabalho são apresentados resultados preliminares relativos

aos fluxos de deposição atmosférica dos íons majoritários, via deposição úmida e seca, na bacia do alto curso do rio Paquequer - Parnaso. Traçadores específicos e análise de componente principal (com rotação Varimax) foram utilizados com o propósito de identificar a contribuição de algumas possíveis fontes naturais e antrópicas dos íons estudados. Além disso, são apresentados resultados preliminares de fluxos de  $N_2O$  na interface solo-atmosfera em área com cobertura de Floresta Ombrófila Densa dentro dos limites do Parnaso.

Os resultados apresentados poderão subsidiar as interpretações de futuros estudos na bacia do alto curso do rio Paquequer, como, por exemplo, os relacionados a temas como: 1) biogeoquímica e dinâmica de nutrientes; 2) hidrogeoquímica das águas superficiais; e 3) potenciais influências das deposições de poluentes aerotransportados à biota da Serra dos Órgãos.

## Métodos

### Coleta de amostras de deposição

#### úmida e seca

Os fluxos atmosféricos dos íons majoritários foram estimados a partir de amostras de deposição úmida (chuva) e seca (partículas sedimentáveis) coletadas de agosto de 2004 a março de 2005. Para isso foi utilizado um coletor automático Graseby/GMW, modelo APS 78-100 (Figura 1), instalado próximo ao Centro de Visitantes do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, em Teresópolis (altitude ~ 1.000 m; 22° 26' 58" S; 42° 59' 09" W). Esse coletor possui dois compartimentos, um para coleta de deposição úmida e outro para deposição seca, e é equipado com um sensor para controle automático de abertura e fechamento dos compartimentos.



Figura 1. Coletor automático de deposição úmida e seca instalado próximo à sede do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, em Teresópolis.

As amostras foram recolhidas uma vez por semana, em geral, nas segundas-feiras. Do total de água de chuva acumulada semanalmente no recipiente coletor, uma alíquota de aproximadamente 250 ml foi transferida para um frasco de polipropileno de 500 ml. Todo o volume de chuva precipitada na semana foi registrado para posterior cálculo da altura de precipitação no período. Para o recolhimento da deposição seca, uma alíquota de aproximadamente 80 ml de água destilada e desionizada (com condutividade de aproximadamente  $1 \mu S cm^{-1}$ ) foi adicionada ao interior do compartimento coletor de deposição seca e, após cuidadosa agitação manual, a solução foi vertida para um frasco de polipropileno de 500 ml. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes, de forma a garantir total remoção do material solúvel. No mesmo dia do recolhimento das amostras, esses frascos foram transportados para o Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais do Departamento de Geoquímica da UFF, para posterior análises físico-químicas.

### Coleta de amostras para a determinação do fluxo de $N_2O$

Os fluxos de  $N_2O$  na interface solo-atmosfera foram medidos de janeiro a abril de 2005. A área selecionada para a realização dessas medidas está localizada à margem da Trilha Mozart Catão, onde foram selecionados e demarcados sete pontos de amostragem. A coleta das amostras ocorreu sempre na parte da manhã, em geral, entre 10 horas e 12 horas. Os fluxos foram medidos por meio de câmaras de PVC (policloreto de vinila), com 30 cm de diâmetro e 15 cm de altura (MADDOCK et al., 2001). Para a realização das medidas dos fluxos, as câmaras foram inseridas a 2 cm de profundidade da superfície do solo. A inserção da câmara foi feita através de movimentos giratórios de forma a minimizar alterações na serra-pilheira e, ao mesmo tempo, assegurar boa vedação. Imediatamente após a inserção da câmara, uma amostra de ar atmosférico (cerca de  $20 cm^3$ ) foi recolhida em seringa de plástico (Embramac) de  $60 cm^3$ . Dez minutos após a inserção da câmara, uma primeira amostra de ar do interior de cada câmara foi retirada. A partir daí, outras três amostras de ar foram retiradas do interior da câmara em intervalos de 10 minutos. As seringas utilizadas tinham a elas acopladas válvulas de três vias que asseguravam a sua vedação. Durante a amostragem, foram feitas medidas da temperatura do solo, na mesma profundidade de inserção das câmaras e do ar. Após cada coleta, as seringas foram transportadas para o Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais do Departamento de Geoquímica da UFF. As análises de  $N_2O$  foram realizadas no mesmo dia em que as amostras foram coletadas.

### Tratamento de amostras e análises químicas

No laboratório, as amostras de água de chuva e as soluções contendo o material solúvel da deposição seca foram filtradas em membranas de acetato celulose com 0,22  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro. Em alíquotas não filtradas, foram medidos o pH e a condutividade das amostras, no mesmo dia de cada coleta, com equipamentos WTW (*Wissenschaftlich Technische Werkstätten*), modelos pH330 e LF330, respectivamente. As determinações dos ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  foram feitas por cromatografia líquida (*Shimadzu*, modelo LC-10AD) equipada com detector de condutividade (CDD-6A). O íon  $\text{NH}_4^+$  foi analisado pelo método do azul de indofenol, um complexo que se forma a partir da reação da amônia com o ácido isocianúrico e o fenol. A absorbância foi medida num espectrofotômetro Hitachi modelo U-1100. As determinações dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foram feitas por espectrometria de emissão de chama e as de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  por absorção atômica, num equipamento Baird Atomic modelo 4200.

O  $\text{N}_2\text{O}$  foi analisado por cromatografia a gás (*Shimadzu GC-17*), equipada com detector de captura de elétrons de  $\text{Ni}^{63}$ . O gás de arraste utilizado, a uma vazão de 30  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ , foi o argônio, contendo 5% de metano (*White Martins*). Durante as análises, as temperaturas do detector e da coluna cromatográfica foram mantidas a 340°C e 60°C, respectivamente. A válvula de injeção de amostra possui um loop de 2  $\text{cm}^3$ . A coluna cromatográfica, em aço inox e empacotada com Porapak Q (80-100 mesh), possui 2,5 m de comprimento e 1/8 de polegada de diâmetro. Para a quantificação das concentrações de  $\text{N}_2\text{O}$  nas amostras foram utilizados padrões de 356 ppb e 840 ppb (*White Martins, Gases Especiais*). Os resultados foram registrados por meio do *software Shimadzu CLASS CR-10* executado em MS-Windows.

O fluxo de  $\text{N}_2\text{O}$  na interface solo-atmosfera foi calculado através da seguinte equação:

$$F = h[dC/dt]_{t=0}$$

onde  $h$  é a altura da câmara e  $[dC/dt]_{t=0}$  é a inclinação da curva de concentração de  $\text{N}_2\text{O}$  em função do tempo em  $t = 0$  (Goreau e de Mello, 1987; de MELLO e HINES, 1994).

### Resultados e discussão

#### Composição química da água da chuva

A Tabela 1 apresenta a estatística descritiva referente às concentrações dos íons inorgânicos majoritários, determinados em 23 amostras de água de chuva, coletadas de agosto de 2004 a março de 2005, na bacia do rio Paquequer, dentro do perímetro do Parnaso. Os valores de pH da água da chuva variaram de 4,0 a 6,7. O pH médio da chuva, calculado a partir da concentração média ponderada, pelo volume (MPV) de  $\text{H}^+$ , foi 5,2. O termo MPV equivale à concentração do íon numa amostra composta por todas aquelas coletadas no período. O pH médio da água da chuva no Parnaso é inferior a 5,6, valor resultante da ionização parcial do ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) em água, formado a partir da dissolução do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) atmosférico, cuja concentração encontra-se próximo a 380 ppm (partes por milhão). Das 23 amostras estudadas no Parnaso, 57% apresentaram valores de pH inferior a 5,6. Galloway et al. (1982) atribuíram o valor 5,0 como o limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por substâncias oriundas de fontes naturais. Neste estudo, 17% dos valores de pH foram inferiores a 5,0.

Tabela 1. Composição química da chuva (concentrações em  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) no Parnaso.

	MPV	MA	Mediana	Mínimo	Máximo
pH	5,18	4,9	5,5	4,0	6,7
$\text{H}^+$	6,5	12,5	3,5	0,2	102,3
$\text{Na}^+$	7,0	10,8	4,6	2,3	40,2
$\text{K}^+$	6,2 (98%)	6,9	5,3	3,6	27,6
$\text{Mg}^{2+}$	6,5 (76%)	8,5	7,2	1,4	10,8
$\text{Ca}^{2+}$	9,3 (97%)	9,8	9,8	1,1	13,1
$\text{NH}_4^+$	20,3	23,2	19,7	8,6	60,5
$\text{NO}_3^-$	8,9	12,6	10,2	1,1	54,4
$\text{SO}_4^{2-}$	19,0 (96%)	23,1	18,4	4,6	23,3
$\text{Cl}^-$	18,2 (55%)	22,1	14,3	2,5	83,5

MPV = Média ponderada pelo volume; MA = Média aritmética. Os valores entre parênteses representam as parcelas do excesso (expressos em %) em relação àquelas provenientes dos aerossóis de sal marinho.



A condutividade elétrica das amostras de água de chuva variou de 3,6 a 35,1  $\mu\text{S cm}^{-1}$ . As concentrações iônicas apresentaram grandes variações, atingindo, em alguns casos ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{Cl}^-$ ), diferenças entre mínimos e máximos superiores a uma ordem de grandeza. Na maioria dos casos, as médias aritméticas foram superiores às medianas, sugerindo que as curvas de frequência dos dados devam apresentar distribuição assimétrica positiva, o que se deve à influência de valores muito elevados em relação à maioria. As concentrações MPV, em unidade equivalente ( $\mu\text{eq L}^{-1}$ ), decresceram na seguinte ordem:  $\text{NH}_4^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+} \sim \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ \sim \text{H}^+ \sim \text{Mg}^{2+} \sim \text{K}^+$ . As altas concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  (19-20  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) sugerem a influência antrópica por queima de combustíveis fósseis e outros processos. As concentrações MPV de  $\text{SO}_4^{2-}$  e, em especial,  $\text{NH}_4^+$  na água da chuva do Parnaso foram superiores às verificadas na sede do Parque Nacional do Itatiaia ( $\text{SO}_4^{2-} = 15,5 \mu\text{eq L}^{-1}$ ;  $\text{NH}_4^+ = 13,5 \mu\text{eq L}^{-1}$ ; altitude  $\sim 820$  m) (de MELLO e ALMEIDA, 2004). Apesar dos estudos terem sido realizados em épocas distintas, atribui-se as maiores concentrações de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  no Parnaso, em relação ao Parque Nacional do Itatiaia, à sua proximidade às fontes emissoras de  $\text{SO}_2$  e  $\text{NH}_3$  da RMRJ.

Partindo-se da premissa de que todo íon  $\text{Na}^+$  presente na água da chuva tem como origem exclusiva a água do mar, é possível estimar a parcela de origem marinha dos íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  através do uso da seguinte equação:

$$[\text{X}]_{\text{mar}} = \{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}} \times [\text{Na}^+]_{\text{analisado}}$$

onde X representa os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $[\text{X}]_{\text{mar}}$  representa a concentração de um desses íons atribuída à água do mar como origem,  $\{[\text{X}]/[\text{Na}^+]\}_{\text{mar}}$  é a razão entre as concentrações dos íons X e  $\text{Na}^+$  na água do mar (de SOUZA et al., 2006), e  $[\text{Na}^+]_{\text{analisado}}$  corresponde à concentração do íon  $\text{Na}^+$  analisada na água da chuva. A diferença entre a concentração do íon X, medida na água da chuva ( $[\text{X}]_{\text{total}}$ ), e a concentração atribuída à água do mar fornece a concentração do íon X procedente de outras fontes (sejam elas naturais e/ou antrópicas). A parcela oriunda de outras fontes é comumente denominada "excesso", representada simbolicamente por exc-X (e.g. exc- $\text{SO}_4^{2-}$ ). Portanto:

$$\text{exc-X} = [\text{X}]_{\text{total}} - [\text{X}]_{\text{mar}}$$

Com base nas concentrações MPV (Tabela 1), as estimativas dos excessos de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  na água da chuva foram respectivamente 55%, 76%, 97%, 98% e 96%.

A maior parte (96%) do  $\text{SO}_4^{2-}$  presente na água da chuva no Parnaso provém da oxidação do dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), que pode ter como origem as emissões da região metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ). Uma parcela pode ser atribuída também às emissões naturais de sulfeto de dimetila ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) da água do mar e de sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) de sedimentos costeiros, especialmente dos manguezais da APA (Área de Proteção Ambiental) de Guapimirim, face à sua extensão e proximidade do Parnaso. A concentração MPV de exc- $\text{SO}_4^{2-}$  (18,2  $\mu\text{eq L}^{-1}$ ) no Parnaso é superior às verificadas por de Mello e Almeida (2004) no Parque Nacional do Itatiaia (15,0  $\mu\text{eq L}^{-1}$  na Sede e 5,2  $\mu\text{eq L}^{-1}$  no Planalto). Os elevados valores correspondentes aos excessos dos cátions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  podem ser explicados, em parte, pelo arraste de partículas atmosféricas procedentes da vegetação. O excesso de  $\text{Cl}^-$  deve-se, possivelmente, à dissolução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) e/ou sais de cloreto ( $\text{KCl}$ ) nas gotas de chuva ou nas gotículas de nuvens, cujas origens seriam a vegetação, a queima de combustíveis fósseis e a queima de biomassa (ARTAXO et al., 1990; de MELLO E ALMEIDA, 2004; ALLEN et al., 2004).

A Tabela 2 apresenta os coeficientes de correlação linear ( $r$ ) entre os pares formados pelos nove íons estudados na água da chuva no Parnaso. A correlação entre o  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Mg}^{2+}$  foi altamente significativa ( $r = 0,82$ ), o que sugere a influência dos aerossóis de sal marinho nas chuvas da vertente sul da Serra dos Órgãos. As relações binárias  $\text{SO}_4^{2-}$  vs.  $\text{NO}_3^-$  ( $r = 0,77$ ) e  $\text{NO}_3^-$  vs.  $\text{Na}^+$  ( $r = 0,74$ ) foram também altamente significativas. Essas correlações sugerem a influência de partículas atmosféricas solúveis em água, na composição química da água da chuva. Essas partículas seriam basicamente partículas de sulfato de amônio  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$  e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ). Partículas de sulfato de amônia formam-se na atmosfera pela combinação do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e a amônia ( $\text{NH}_3$ ). Partículas de  $\text{NaNO}_3$  provêm da reação sólido-gás entre partículas de sal marinho, que contêm cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), que se forma na atmosfera a partir da oxidação do dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ). Essa reação também libera ácido clorídrico  $[\text{NaCl}(\text{s}) + \text{HNO}_3(\text{g}) \rightarrow \text{NaNO}_3(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g})]$ . Uma vez formadas na atmosfera, partículas contendo sais de  $\text{NaNO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  podem ser transportadas pelas massas de ar e, posteriormente, removidas da atmosfera pela chuva.

Tabela 2. Coeficientes de correlação linear entre os íons majoritários associados à água da chuva.

	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
H <sup>+</sup>									
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,02								
Na <sup>+</sup>	0,63	0,04							
K <sup>+</sup>	-0,19	-0,02	0,40						
Ca <sup>2+</sup>	-0,31	-0,10	-0,16	0,35					
Mg <sup>2+</sup>	0,46	0,27	0,82	0,52	0,06				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,23	0,21	0,74	0,60	-0,12	0,65			
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,12	0,48	0,50	0,30	0,08	0,60	0,77		
Cl <sup>-</sup>	0,65	0,11	0,57	-0,04	-0,14	0,44	0,34	0,47	

Valores em itálico são estatisticamente significativos para  $P < 0,01$ .

### Deposições atmosféricas

As Tabelas 3 e 4 apresentam as matrizes dos fatores de carga após rotação Varimax para as amostras de deposição úmida e seca, que apresentaram, respectivamente, 4 e 3 fatores de carga e que explicam 83% e 79% da variabilidade total de seus resultados. Para a deposição úmida (Tabela 3), o fator 1 mostra cargas significativas para os parâmetros condutividade, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, o que sugere a possibilidade de arraste de partículas de nitrato, tais como KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>

e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, durante a precipitação. O fator 2 apresenta cargas significativas para H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>, sugerindo, conforme já discutido, a dissolução de HCl gasoso. O fator 3 mostra cargas significativas para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sugerindo, da mesma forma, a influência da dissolução de partículas de sulfato de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] e/ou bissulfato de amônio (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>) na água da chuva. Entretanto, o predomínio da forma (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é corroborado pela razão equivalente exc-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> = 0,90. O fator 4 apresenta carga (negativa) significativa para Ca<sup>2+</sup> isoladamente.

Tabela 3. Fatores de carga após a rotação Varimax para as amostras de deposição úmida.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Precipitação	-0,24	-0,40	-0,46	0,40
Condutividade	0,92	0,16	0,20	0,17
H <sup>+</sup>	0,06	0,92	-0,06	0,17
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,04	-0,04	0,91	0,11
Na <sup>+</sup>	0,73	0,63	0,01	0,06
K <sup>+</sup>	0,82	-0,23	-0,12	-0,37
Ca <sup>2+</sup>	-0,02	-0,17	-0,03	-0,95
Mg <sup>2+</sup>	0,70	0,48	0,21	-0,18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,89	0,19	0,26	0,07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,56	0,22	0,65	-0,11
Cl <sup>-</sup>	0,14	0,81	0,16	-0,03
Alto valor	4,99	1,87	1,26	1,10
Variância explicada %	45	17	11	10

Para a deposição seca (Tabela 4), o fator 1 apresenta cargas significativas para as variáveis Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup>. Esses íons caracterizam a deposição de aerossóis de sal marinho. O fator 2 apresenta carga significativa para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e K<sup>+</sup>,

indicadores da deposição de partículas de sulfato de amônio e/ou bissulfato de amônio e de partículas de origem biológica (possivelmente vegetação). O fator 3 apresenta carga (negativa) significativa para H<sup>+</sup> isoladamente.

Tabela 4. Fatores de carga após a rotação Varimax para as amostras de deposição seca.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Condutividade	0,61	0,45	0,22
H <sup>+</sup>	0,03	-0,05	-0,86
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,10	0,92	0,14
Na <sup>+</sup>	0,89	0,34	-0,08
K <sup>+</sup>	0,37	0,75	0,29
Ca <sup>2+</sup>	0,11	0,15	0,66
Mg <sup>2+</sup>	0,94	-0,01	0,14
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,62	0,61	-0,06
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,27	0,93	0,06
Cl <sup>-</sup>	0,90	0,34	0,07
Alto valor	5,34	1,51	1,12
Variância explicada %	53	15	11

A Tabela 5 apresenta os resultados dos fluxos de deposição úmida e seca (em mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>; 1 ha = 10<sup>4</sup> m<sup>2</sup>), juntamente com os valores relativos dessa distribuição para o Parnaso. Enquanto o fluxo de deposição úmida decresceu na ordem NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Cl<sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > Na<sup>+</sup> > H<sup>+</sup> ~ K<sup>+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>, a deposição seca decresceu na ordem Cl<sup>-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ~ Mg<sup>2+</sup> ~ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Ca<sup>2+</sup> > H<sup>+</sup>. Portanto, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> foram os íons que apresentaram os maiores fluxos de deposição atmosférica na área de estudo. Estes valores de fluxo de deposição

foram estimados para a base anual através de extrapolação. Para se verificar a validade dessa aproximação, procedeu-se da mesma forma para estimar a precipitação acumulada em 12 meses, ou seja, durante o período de estudo a precipitação acumulada foi de 1.790 mm e a estimativa para 12 meses seria então de 2.757 mm, valor bastante próximo àquele da precipitação média anual fornecida pela Fiderj (1.978) para a Estação Parque Nacional da Serra dos Órgãos (22° 27' S; 42° 56' W; altitude = 959 m), que é de 2.813 mm.

Tabela 5. Taxas de deposição úmida e seca (em mol ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>).

	Deposição úmida	Deposição seca	Deposição total
H <sup>+</sup>	180 (97%)	6 (3%)	186
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	559 (89%)	70 (11%)	629
Na <sup>+</sup>	198 (81%)	45 (19%)	243
K <sup>+</sup>	176 (74%)	62 (26%)	238
Ca <sup>2+</sup>	134 (87%)	20 (13%)	154
Mg <sup>2+</sup>	90 (74%)	31 (26%)	121
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	246 (89%)	31 (11%)	277
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	261 (91%)	27 (9%)	288
Cl <sup>-</sup>	503 (85%)	90 (15%)	593

Valores entre parênteses expressam os percentuais da contribuição para a deposição total.

Os fluxos de deposição úmida foram superiores aos de deposição seca. Os fluxos de deposição úmida corresponderam, em geral, de 80 a 90% da deposição total. É importante salientar que valores de deposição seca, medidos pela técnica aplicada neste trabalho, não necessariamente

expressam a totalidade de transferência desses íons da atmosfera para a superfície. Isso porque a deposição seca, além de outros fatores, depende bastante das superfícies de deposição (água, vegetação, solo, rocha etc.) e de suas características individuais (SEINFELD, 1986; de MELLO et al., 1987).



A Tabela 6 compara os fluxos de deposição úmida medidos na bacia do alto curso do rio Paquequer (Parnaso) com resultados de estudos realizados em outras localidades do estado do Rio de Janeiro. Vale salientar que a intensidade dos fluxos de deposição úmida depende da concentração média dos íons na água da chuva e do montante de chuva precipitada. O fluxo de deposição de hidrogênio ácido ( $H^+$ ) verificado no Parnaso é bastante semelhante aos de Niterói e do Parque Nacional do Itatiaia, ou seja, em torno de  $180 \text{ mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . O fluxo de deposição de  $Na^+$ ,

o principal traçador do aerossol de sal marinho, foi menor do que aqueles verificados em Niterói (DE MELLO, 2001) e Ilha Grande (DE SOUZA et al., 2006), mas superiores aos do Parque Nacional do Itatiaia (DE MELLO E ALMEIDA, 2004). Neste último, a Serra da Bocaina atua como barreira ao transporte dos aerossóis marinhos, ao passo que entre a Serra dos Órgãos e o oceano, a distância representa 3/5 da distância do maciço do Itatiaia e o oceano, e as barreiras topográficas são muito menores. O  $Mg^{2+}$  mostrou comportamento semelhante ao do  $Na^+$ .

Tabela 6. Deposição úmida ( $\text{mol ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) no Parnaso e outras localidades do estado do Rio de Janeiro.

	PARNASO	Ilha Grande <sup>(a)</sup>	Niterói <sup>(b)</sup>	Parque Nac. do Itatiaia <sup>(c)</sup>	
				Sede	Planalto
$H^+$	180	61	89	177	71
$Na^+$	198	1463	695	59	17
$K^+$	176 (98%)	72 (56%)	123 (88%)	19 (93%)	12 (97%)
$Mg^{2+}$	90 (76%)	210 (21%)	108 (27%)	17 (59%)	6 (65%)
$Ca^{2+}$	134 (97%)	48 (33%)	168 (91%)	32 (96%)	19 (98%)
$NH_4^+$	559	102	209	204	143
$NO_3^-$	246	123	175	179	94
$SO_4^{2-}$	261 (96%)	178 (50%)	229 (82%)	119 (97%)	42 (98%)
$Cl^-$	503 (55%)	1.828 (7%)	739 (-10%)	80 (14%)	51 (61%)
Prec.*	2.800**	1.500	1.100	1.700	2.400

<sup>(a)</sup> DE SOUZA et al. (2005); <sup>(b)</sup> DE MELLO (2001); <sup>(c)</sup> DE MELLO E ALMEIDA (2004); \* Prec. = Precipitação (em  $\text{mm ano}^{-1}$ ); \*\* FIDERJ (1978).

Os valores entre parênteses representam as parcelas do excesso (expressos em %) em relação àquelas provenientes dos aerossóis de sal marinho.

Os íons  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  apresentaram fluxos de deposição superiores aos verificados na Ilha Grande (DE SOUZA et al., 2006) e no Parque Nacional do Itatiaia (DE MELLO E ALMEIDA, 2004). Esses valores elevados, em relação aos fluxos verificados no litoral sugerem a influência de outras fontes para esses íons, além do mar. Essa hipótese é corroborada pelo fato de que mais de 90% do  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  presentes na água da chuva representam excesso em relação ao que vem da água do mar, através dos aerossóis de sal marinho. O interessante é o fato de que os valores são ainda superiores aos observados nas proximidades da sede do Parque Nacional do Itatiaia. É possível que a influência de queimadas no período de estiagem seja o principal fator responsável por essa diferença. Entretanto,

essa hipótese será examinada no futuro, com um maior número de resultados e uma avaliação das variações sazonais.

Os fluxos de deposição de  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  são mais elevados do que os verificados em Niterói, na Ilha Grande e no Parque Nacional do Itatiaia. Como já foi mencionado, mais de 95% do  $SO_4^{2-}$  da água da chuva no Parnaso provém da oxidação do  $SO_2$ . A concentração MPV de  $NH_4^+$  na água da chuva no Parnaso (Tabela 1) é duas vezes maior do que a da Ilha Grande ( $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). A concentração MPV de  $NO_3^-$  na água da chuva no Parnaso (Tabela 1) é menor do que a da Ilha Grande ( $12 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). A maior precipitação na Serra dos Órgãos, em relação às áreas litorâneas, é um fator que contribui para o maior fluxo de deposição úmida dos íons.

## Fluxos de N<sub>2</sub>O na interface solo-atmosfera

A Tabela 7 apresenta resultados de medidas quinzenais de fluxos de N<sub>2</sub>O na interface solo-atmosfera na área selecionada para este estudo. O fluxo médio no período estudado (janeiro-abril 2005) foi 3,1  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ , com médias diárias variando de 2,4 a 4,6  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Esses valores de emissão de N<sub>2</sub>O do solo para a atmosfera parecem baixos quando comparados aos de outros estudos realizados em solos com cobertura de Mata Atlântica, no estado do Rio de Janeiro (Tabela 8). De Mello e Goreau (1998) encontraram uma média de 11,4  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  para fluxos de N<sub>2</sub>O medidos em vários solos com cobertura de floresta nativa. Nesse mesmo trabalho, de Mello e Goreau (1998) encontraram, em uma única campanha realizada

no mês de agosto de 1987, um fluxo médio de 8,1  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  em solo do Parnaso. Na Serra da Coroa Grande, de Mello e Goreau (1998) verificaram indicativos de variações sazonais nos fluxos de N<sub>2</sub>O, visto que valores médios foram maiores em dezembro (16  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) do que em agosto (5,9  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ). No Parque Nacional do Itatiaia, Lopes (1998) observou uma variação sazonal ainda mais proeminente, com fluxos médios de 3,6  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  em agosto, 11  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  em outubro e 24  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  em fevereiro-março. Em dois anos de estudos, Costa (2002) encontrou fluxos médios de N<sub>2</sub>O de 14  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  no Parque Estadual da Serra da Tiririca e de 30  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$  no Parque Nacional da Tijuca. Dos estudos já realizados no estado do Rio de Janeiro, o fluxo médio de N<sub>2</sub>O mais elevado foi verificado por Maddock et al. (2001) na Reserva Biológica do Tinguá – 48  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ .

Tabela 7. Fluxos de N<sub>2</sub>O (em  $\mu\text{g N m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) na interface solo-atmosfera em área com cobertura de Floresta Ombrófila Densa, no Parnaso.

Data	MA	DP	MED	MIN	MAX
31 janeiro 2005	4,62	1,59	4,52	2,87	6,56
14 fevereiro 2005	3,17	0,80	3,32	2,11	4,2
1º março 2005	2,88	0,60	2,80	2,04	3,95
15 março 2005	3,27	0,66	3,44	1,98	4,09
29 março 2005	2,91	1,04	2,48	2,06	4,82
11 abril 2005	2,37	0,59	2,10	1,86	3,44
28 abril 2005	3,06	0,92	2,57	2,22	4,72

MA = Média aritmética; DP = Desvio-padrão; MED = Mediana; MIN = Mínimo; MAX = Máximo.

Os principais fatores responsáveis pela produção de N<sub>2</sub>O são a fertilidade do solo, matéria orgânica, umidade, temperatura e teor de oxigênio do solo (BOUWMAN et al., 1995). De acordo com Potter et al. (2001), a proporção dos gases traços de nitrogênio (NO:N<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub>) produzidos no solo pela atividade de microorganismos (basicamente, nitrificação e desnitrificação) depende acentuadamente da razão volumétrica entre a quantidade de água no solo e sua porosidade total, normalmente chamado de “espaço dos poros preenchidos por água ou EPPA” (*water-filled pore space, WFPS*). Conforme Potter et al. (2001), os gases NO e N<sub>2</sub>O são produzidos em proporções semelhantes para valores de EPPA na faixa de 20-60%. Já na faixa de 60-90%, quando condições redutoras começam a se estabelecer no solo, a produção de N<sub>2</sub>O preva-

lece, enquanto que em solos com elevado grau de umidade (EPPA > 90%) predomina a produção de N<sub>2</sub>. Neste último caso, a elevada umidade do solo impede tanto a entrada de oxigênio (O<sub>2</sub>) do ar no solo quanto a saída do N<sub>2</sub>O produzido pelas atividades microbiológicas. Permanecendo retido no solo, o N<sub>2</sub>O atua como receptor de elétrons na oxidação da matéria orgânica do solo, por bactérias redutoras, formando N<sub>2</sub>. Embora não tenham sido feitas medidas de EPPA na área do Parnaso, onde os fluxos de N<sub>2</sub>O estão sendo medidos, pretende-se, no futuro, efetuar medições de EPPA paralelamente às medições de fluxos de N<sub>2</sub>O, bem como ampliar o número de pontos de coleta. Pretende-se também verificar a relação entre os fluxos de N<sub>2</sub>O e o aporte de nitrogênio atmosférico (NH<sub>4</sub> e NO<sub>3</sub> principalmente).

Tabela 8. Fluxos de  $N_2O$  (em  $\mu g N m^{-2} h^{-1}$ ) em solos de remanescentes da Floresta Atlântica, no estado do Rio de Janeiro.

Local	$N_2O$	DP	n	Mês/Ano	Ref.
Parnaso	3,1	0,99	49	jan-abr/05	E.E.
Parque Nacional da Tijuca	29,6	39	162	jun/97-mai/99	(1)
Parque Estadual da Serra da Tiririca	14,4	30	284	jun/97-mai/99	(1)
Serra da Coroa Grande	15,6	12,6	15	dez 86	(2)
Serra da Coroa Grande	8,5	6,7	11	mai 87	(2)
Serra da Coroa Grande	5,9	4,1	11	ago 87	(2)
Parque Nacional do Itatiaia	3,6	-	12	ago 96	(3)
Parque Nacional do Itatiaia	10,9	-	8	out 96	(3)
Parque Nacional do Itatiaia	23,9	-	20	fev-mar 97	(3)
Reserva Biológica do Tinguá	48	-	131	abril/96-mar/97	(4)

DP = Desvio-padrão; n = Número de amostras; E.E. = Este estudo; (1) COSTA (2002); (2) DE MELLO E GOREAU; (3) LOPES (1998); (4) MADDOCK et al. (2001).

## Conclusão

Durante o período deste estudo, nas proximidades da sede do Parnaso, a água da chuva apresentou pH médio de 5,2, tendo como íons mais abundantes o  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $NH_4^+$  (para unidades de concentração em  $\mu eq L^{-1}$ ). A origem do  $Cl^-$  está predominantemente associada ao transporte de aerossóis de sal marinho para a Serra dos Órgãos, por ventos do quadrante sul. Somente uma pequena parcela do  $SO_4^{2-}$  (~5%) está associada aos aerossóis de sal marinho. A maior parte do  $SO_4^{2-}$  provém da oxidação do  $SO_2$  na atmosfera que, por sua vez, deve ter como principal contribuição as emissões antrópicas da RMRJ, estimada em  $32 Gg S ano^{-1}$  ( $G = 10^9$ ) (FEEMA, 2004), valor que resulta num fluxo médio da RMRJ ( $6.500 km^2$ ) de, aproximadamente,  $50 kg S ha^{-1} ano^{-1}$ . Menores contribuições decorrem das emissões naturais de sulfeto de dimetila ( $CH_3SCH_3$ ) da água do mar e de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) dos sedimentos costeiros, da Baía de Guanabara e de manguezais da Área de Proteção Ambiental de Guapimirim, cujos fluxos de emissão, em média, não devem superar  $1 kg S ha^{-1} ano^{-1}$  (GALLOWAY et al., 1.984; COOPER et al., 1.989). Na atmosfera, os gases  $CH_3SCH_3$  e  $H_2S$  são oxidados a  $SO_2$ . Os elevados níveis de  $NH_4^+$  na água da chuva devem estar relacionados às emissões antrópicas de  $NH_3$ , cujas fontes podem ser várias (SUTTON et al., 2000), como por exemplo as atividades agropecuárias, esgotos domésticos, aterros sanitários, lixões, emissões veiculares e queima de biomassa. Guimarães e de Mello (2006) estimaram que as águas da Baía de Guanabara emitem para a atmosfera quase  $1,5 Gg N ano^{-1}$ . Não há inventários de fontes emissoras de  $NH_3$  da RMRJ.

Os fluxos de deposição total (úmida + seca) de  $SO_4^{2-}$  e nitrogênio inorgânico ( $NO_3^- + NH_4^+$ ) no Parnaso foram  $9,2 kg S ha^{-1} ano^{-1}$  e  $12,7 kg N^{-1} ano^{-1}$  (30%  $NO_3^-$  e 70%  $NH_4^+$ ). Estimou-se que 80-90% da deposição total dos íons majoritários ocorram através da deposição úmida. Entretanto, deve-se ressaltar que a técnica utilizada para estimativa da deposição seca não é apropriada quando se trata principalmente da deposição de gases, tais como  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_2$  (dióxido de nitrogênio) e  $HNO_3$ . Os fluxos de deposição seca desses gases são, em geral, calculados através do produto de suas concentrações no ar pelas respectivas velocidades de deposição ( $v_d$ ). Embora valores de  $v_d$  estejam disponíveis na literatura, não existem dados de concentrações dessas substâncias no ar no Parnaso. Ainda assim, é importante ressaltar que os valores de  $v_d$  para um mesmo gás podem variar, uma vez que dependem de uma série de fatores meteorológicos e relativos às superfícies de deposição. Além de serem poucos os trabalhos que reportam valores de  $v_d$  de  $NH_3$  e  $HNO_3$  para ambientes florestais (ANDERSEN e HOVMAND, 1999), se desconhece valores de  $v_d$  de  $NH_3$  e  $HNO_3$  para florestas tropicais. Andersen e Hovmand (1999) estimaram que o fluxo de deposição seca de  $NH_3$  sobre florestas de coníferas na Holanda e Dinamarca foi equivalente aos fluxos de deposição úmida dos íons  $NH_4^+$  e  $NO_3^-$  juntos. Holländ et al. (1999) computaram fluxos médios de deposição atmosférica total de N para os Estados Unidos e Europa, de  $6,1$  e  $7,5 kg N ha^{-1} ano^{-1}$ , respectivamente, dos quais 58% e 55% foram atribuídos exclusivamente à deposição seca. Portanto, é possível que a deposição seca de N inorgânico no Parnaso seja, de fato, superior ao

valor estimado por este trabalho ( $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- = 1,4 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ).

De acordo com estudos realizados em regiões continentais remotas do planeta, o aporte atmosférico total de S, no período pré-industrial, foi menor do que  $3 \text{ kg S ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (GALLOWAY et al., 1984), valor três vezes inferior ao medido no Parnaso. Segundo Holland et al. (1999), o aporte atmosférico total de N sobre florestas tropicais da América do Sul, durante o período pré-industrial, foi inferior a  $2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , valor seis vezes menor do que o medido no Parnaso. Considerando a possibilidade de que os fluxos de deposição seca de S e N no Parnaso foram subestimados, essas diferenças acentuariam-se ainda mais. Phoenix et al. (2006) alertam para o fato de que o aumento das deposições atmosféricas de N pode provocar redução na diversidade de plantas, em ecossistemas naturais, e prevêem que em meados do século XXI 95% e 68% das áreas com cobertura de Mata Atlântica deverão receber um aporte atmosférico de N superior a 10 e 15  $\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , respectivamente. Nosso estudo mostra que, na Serra dos Órgãos, a Floresta Ombrófila

Densa Montana, atualmente, recebe um fluxo de N inorgânico dentro desta faixa, podendo ser superior, visto que não foram estimados os fluxos das formas gasosas  $\text{NH}_3$  e  $\text{HNO}_3$ . O aumento do aporte atmosférico de N (principalmente) e S, em virtude da expansão urbana e do crescimento industrial da RMRJ, poderá causar efeitos deletérios aos ecossistemas da Serra dos Órgãos. Portanto, sugere-se a implementação de um programa de monitoramento de poluentes atmosféricos, de longo prazo em áreas do Parnaso.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro concedido ao Projeto 474113/2003-5, e à bolsa de apoio técnico concedida à P. A. de Souza; à Capes, pela bolsa de mestrado concedida à R. A. R. Rodrigues; e à administração do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, pela permissão concedida para a realização deste estudo.

## Referências bibliográficas

- ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025-5038, 2004.
- ALMEIDA, M. D. **Identificação dos principais fatores de controle do aporte atmosférico de substâncias inorgânicas no maciço do Itatiaia – RJ**. Niterói, 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense.
- ANDERSEN, H. V.; HOVMAND, M. F. Review of dry deposition measurements of ammonia and nitric acid to forest. **Forest Ecology and Measurement**, v. 114, p. 5-18, 1999.
- ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; STORMS, H.; Van GRIEKEN, R. Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season. **Journal of Geophysical Research**, v. 95, n. D10, p. 16971-16985, 1990.
- BOUWMAN, A. F.; Van der HOEK, K. W.; OLIVIER, J. G. J. Uncertainties in the global sources distribution of nitrous oxide. **Journal of Geophysical Research**, v. 100, p. 2785-2800, 1995.
- COSTA, C. M. P. **Fatores de controle das emissões de óxido nitroso nos solos de remanescentes da Floresta Atlântica do Sudeste do Brasil**. Niterói, 2002. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense.
- COOPER, D. J.; COOPER, W. J.; De MELLO, W. Z.; SALTZMAN, E. S.; ZIKA, R. G. Variability in biogenic sulfur emissions from Florida wetlands. In: SALTZMAN, E. S.; COOPER, W. J. (Org.). **Biogenic Sulfur in the Environment**. Washington: American Chemical Society, 1989. p. 31-43.
- De MELLO, W. Z. Variabilidade na composição química da água da chuva durante a precipitação. **Ciência e Cultura**, v. 40, n.10, p. 1008-1011, 1988.
- De MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 235-242, 2001.
- De MELLO, W. Z. Composição química da chuva no litoral da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. 9., **Livro de Resumos Expandidos**. Belém, PA, 2003. p. 6-8.

De MELLO, W. Z.; ALMEIDA, M. D. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia Massif, Southeastern Brazil. **Environmental Pollution**, v. 129, p. 63-68, 2004.

De MELLO, W. Z.; GOREAU, T. J. Fluxos de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em solos de remanescentes da Floresta Atlântica no sudeste do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 12, n. 1/2, p. 17-27, 1998.

De MELLO, W. Z.; HINES, M. E. Application of static and dynamic enclosures for determining dimethyl sulfide and carbonyl sulfide exchange in *Sphagnum peatlands*: implications for the magnitude and direction of flux. **Journal of Geophysical Research**, v. 99, n. D7, p. 14601-14607, 1994.

De MELLO, W. Z.; SOUZA, M. P.; De MOTTA, J. S. T. Medidas dos fluxos de deposição seca em Niterói, RJ - nota preliminar. **Ciência e Cultura**, v. 39, n. 11, p. 1075-1078, 1987.

De SOUZA, P. A.; De MELLO, W. Z.; MALDONADO, J.; EVANGELISTA, H. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 471-476, 2006.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE (FEEMA). **Inventário de fontes emissoras de poluentes atmosféricos da região metropolitana do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: FEEMA, 2004.

FUNDAÇÃO INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL DO RIO DE JANEIRO (FIDERJ). **Indicadores climatológicos**. Rio de Janeiro: Governadoria do Estado do Rio de Janeiro; Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral, 1978.

GALLOWAY, J. N.; CHARLSON, R. J.; ANDREAE, M. O.; RIDHE, H. **The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere**. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1982.

GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; KEENE, W. C.; MILLER, J. M. The composition of precipitation in remote areas of the world. **Journal of Geophysical Research**, v. 87, n. 11, p. 8771-8786, 1982.

GOREAU, T. J.; De MELLO, W. Z. Effects of deforestation on sources and sinks of atmospheric carbon dioxide and methane from central Amazonian soils and biota during the dry season: a preliminary study. In: ATHIE, D.; LOVEJOY, T. E.; OYENS, P. M. (Org.). **Workshop on biogeochemistry of Tropical Rain Forests: problems for Research**, Piracicaba. Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura e World Wildlife Fund, 1987. p. 51-66.

GUIMARÃES, G. P.; De MELLO, W. Z. Estimativa do fluxo de amônia na interface ar-mar na Baía de Guanabara – estudo preliminar. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 54-60, 2006.

HOLLAND, E. A.; DENTENER, F. J.; BRASWELL, B. H.; SULZMAN, J. M. Contemporary and pre-industrial global reactive nitrogen budgets. **Biogeochemistry**, v. 46, p. 7-43, 1999.

LOPES, E. C. **Ciclagem de nutrientes em duas pequenas bacias com cobertura predominante de Floresta Atlântica no maciço do Itatiaia – RJ**. Niterói, 1998. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense.

MADDOCK, J. E. L.; SANTOS, M. B. P.; PRATA, K. R. Nitrous oxide emission from soil of the Mata Atlântica, Rio de Janeiro State, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 106, n. D19, p. 23055-23060, 2001.

MARIANI, R. L. N. C. **Distribuição e fontes de constituintes inorgânicos solúveis associados às partículas inaláveis grossas e finas na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Niterói, 2001. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Fluminense.

MATSON, P. A.; McDOWELL, W. H.; TOWNSEND, A. R.; VITOUSEK, P. M. The globalization of N deposition ecosystem: consequences in tropical environments. **Biogeochemistry**, v. 46, n. 1/3, p. 67-83, 1999.

PHOENIX, G. K.; HICKS, W. K.; CINDERBY, S.; KUYLENSTIERNA, J. C. I.; STOCK, W. D.; DENTENER, F. J.; GILLER, K. E.; AUSTIN, A. T.; LEFROY, R. D. B.; GIMENO, B. S.; ASHMORE, M. R.; INESON, P. Atmospheric nitrogen deposition in world biodiversity hotspots: the need for a greater global perspective in assessing N deposition impacts. **Global Change Biology**, v. 12, p. 470-476, 2006.

POTTER, C.; DAVIDSON, E.; NEPSTAD, D.; De CARVALHO, C. Ecosystem modeling and dynamic effects of deforestation on trace gas fluxes in Amazon tropical forests. **Forest Ecology and Management**, v. 152, p. 97-117, 2001.

---



SARDENBERG JUNIOR, H. **Fatores de controle da composição química da chuva na Região Metropolitana do Rio de Janeiro**. Niterói, 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense.

SEINFELD, J. H. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. Nova York: John Wiley e Sons, 1986.

SUTTON, M. A.; DRAGOSITS, U.; TANG, Y. S.; FOWLER, D. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 855-869, 2000.

WILLIAMS, M. R.; FISHER, T. R.; MELACK, J. M. Chemical composition of rain in the central Amazon, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 31, n. 2, p. 207-217, 1997.

---