

SULFATO, NITRATO E ACIDEZ NA CHUVA

MARINHA DA ANTÁRTICA

L. M. Moreira - Nordemann
A. W. Setzer
M. C. Forti

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
C.P. 515 - CEP 12.201 - São José dos Campos - SP - Brasil

1 - INTRODUÇÃO

O oceano é a maior fonte de aerossóis e gases e injeta-os continuamente na atmosfera. Deste modo, a composição química das águas de chuva marinha refletem de modo nítido a contribuição do oceano na composição química da atmosfera. Por outro lado, o estudo da química das precipitações em regiões remotas do globo permite melhor compreender o comportamento natural dos elementos no ciclo geoquímico. Estes estudos fornecem então subsídios para se avaliar os impactos causados neste mesmo ciclo devido a interferências de caráter antropogênico, quando resultados obtidos em regiões remotas são comparados aos de regiões do globo já afetadas pela intervenção do homem. Vários trabalhos sobre química das precipitações em regiões marinhas e remotas têm sido recentemente publicados; (Boutron, 1980, Keene et al., 1986; Galloway et al., 1982; Wilkniss and Bressan, 1972, entre outros). A maioria destes trabalhos visam também estudar a acidez das águas de chuva nestes locais, e a possível correlação entre esta acidez e os teores de sulfato e nitrato determinados nas águas de chuva, pois os compostos de enxofre e nitrogênio lançados na atmosfera, tem sido apontados como os maiores responsáveis pela acidificação das águas pluviais.

Embora com alguma atividade humana ligada sobretudo a bases de pesquisas aí instaladas, a Antártica pode ainda ser considerada como região remota, pouco habitada e perturbada por atividades de caráter antrópico. Sobre a Antártica foram publicados inúmeros trabalhos científicos de aerossóis e composição química das neves, (Nyguen et al., 1974; Hogan e Barnard, 1978; Delmas et al., 1982; Boutron e Lorius, 1979 entre outros) porém dados sobre a composição química da precipitação líquida são praticamente inexistentes.

Neste trabalho são apresentados os valores de pH e os teores de sódio, sulfato e nitrato das águas de chuva coletadas na Ilha Rei George, Antártica. É uma região marinha, remota, onde se encontra a Estação Antártica Brasileira Comandante Ferraz (ECF). Dados completos sobre a composição química da precipitação pluvial neste local serão divulgados posteriormente (Moreira - Nordemann et al., em preparação).

2 - MÉTODOS

As ilhas do norte da Península Antártica apresentam características meteorológicas variadas. A temperatura média anual é $-2,5^{\circ}\text{C}$, mas de dezembro a março são registradas temperaturas superiores a 0°C , alcançando $+1,5^{\circ}\text{C}$ em fevereiro (Schwerdtgefer, 1984). Deste modo, durante pelo menos 4 meses por ano as temperaturas vigentes favorecem a precipitação líquida, geralmente associadas com massas de ar úmidas e mais quentes.

As coletas de chuva foram realizadas na Estação Antártica Comandante Ferraz ($62^{\circ}05'S$, $50^{\circ}23'W$), na Ilha Rei George, Península Antártica. Durante o período em que foram realizadas as coletas de amostras cujos resultados são apresentados neste trabalho, meses de fevereiro de 1985, janeiro e fevereiro de 1986 e 1987, as pluviometrias totais obtidas foram 33 mm, 81 mm e 69 mm, respectivamente. Porém, é necessário considerar que as chuvas na ECF são geralmente originadas de sistemas frontais frios associados a centros de baixa pressão, com ventos fortes, frequentemente superiores a 40 nós, o que introduz erros nas medidas de pluviometria. Tempestades são frequentes e observa-se grande variação tanto na velocidade quanto na direção dos ventos, em intervalos de tempo extremamente curtos. Uma estação meteorológica situada no local de coleta forneceu dados sobre precipitação, ventos e temperatura.

O coletor de chuva utilizado foi uma semi-esfera de acrílico de $0,23\text{ m}^2$ de superfície e protegida por uma tela de nylon. Um tubo de polietileno ligava a cuba a uma garrafa também de polietileno, que era trocada após cada evento. A cuba estava colocada num tripé e a uma altura de 1,20 m do solo. O sistema foi colocado a aproximadamente 20 m acima do nível do mar e a 80 m da praia. A cada dia, e também depois de cada coleta, todo o sistema era lavado com água deionizada.

As coletas foram realizadas por eventos, isto é, coletando-se o total precipitado para cada chuva. Uma alíquota de amostra era separada para medida de pH, efetuada imediatamente após a coleta, e o restante da amostra era estocado a 2°C em refrigerador, ao abrigo da luz, até ser transportado ao laboratório para análise.

Os teores de sulfato e nitrato foram determinados por cromatografia iônica (Dionex 2010i), os de sódio por espectrometria de absorção atômica (Varian AA 1475) e o pH com pH metro Procyon 811. A precisão das medidas é $\pm 10\%$.

3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Durante as 3 campanhas de verão (fevereiro de 1983, janeiro e fevereiro de 1986 e 1987) foram coletadas no total 65 amostras de águas de chuva, correspondendo a 65 eventos de precipitação. No entanto 20 das amostras não foram consideradas devido a: 1) falta de dados meteorológicos correspondentes ao evento, 2) presença de neve fresca, 3) exposição do coletor por um período superior a 24 horas sem ser lavado com água deionizada.

As 45 amostras selecionadas foram analisadas quimicamente e agrupadas em quatro conjuntos, cujos resultados são apresentados na tabela 1, onde se observam os valores máximos e mínimos além das médias ponderadas obtidas para os 3 íons estudados.

Neste trabalho apenas são consideradas médias ponderadas (TMP), onde o teor de cada íon obtido na mostra é ponderado com o respectivo volume de precipitação, pois é este valor que, quando multiplicado pela precipitação total anual, conduz a uma estimativa correta da real quantidade do elemento que está sendo precipitada. Os desvios médios também são ponderados e pode-se observar que eles são bastantes elevados, o que pode ser explicado pelo altíssimo intervalo entre os valores extremos (máximos e mínimos). A média ponderada contribui inclusive para atenuar este efeito causado por estes extremos que são inerentes à própria chuva.

No 1o conjunto (Tabela 1) são consideradas as 15 amostras, correspondentes a eventos cujos ventos eram provenientes de todas as direções e as velocidades variavam entre 25 e 89 nós. Os teores obtidos são extremamente elevados devido essencialmente à presença de partículas grossas e gigantes da componente marinha. É conhecido que as concentrações iônicas obtidas em regime de ventos de alta velocidade, (no caso de até 89 nós, ou seja, 45 m/s), são bastantes elevadas, devido sem dúvida à contribuição do sal marinho (sea-salt), e mais especificamente ao aumento de partículas grossas na componente marinha. Está demonstrado que ventos superiores a 5 m/s são responsáveis pelo incremento de sais marinhos na atmosfera (Woodcock, 1953) e que mesmo que partículas grossas representem apenas uma pequena fração da massa de sal marinho sobre os oceanos, elas dominam a taxa de deposição do aerosol marinho (Mc Donald et al., 1982). Também Iwai et al., (1981) demonstraram que concentrações de partículas grossas e gigantes aumentam consideravelmente durante tempestades na Antártica, e que estas partículas são essencialmente sal marinho. Wilkniss e Bressan (1972) estudaram a composição do aerosol marinho em amostras coletadas sobre vários oceanos, com velocidades de vento variando entre 5 e 20 nós, demonstrando que a quantidade de sais é superior à quantidade de partículas por um fator que

varia de 3 a 770 vezes nas amostras obtidas. Por outro lado sabe-se que o material particulado em suspensão na atmosfera da Antártica (Hogan e Barnard, 1978; Artaxo et al., 1987) apresenta teores muito baixos, podendo-se portanto admitir que o efeito da deposição seca não é responsável pelos altos teores iônicos obtidos nas águas de chuva.

No 2º conjunto foram selecionados apenas os eventos onde a velocidade dos ventos 24 horas antes, ou durante a precipitação variavam entre 0 e 25 nós. Este conjunto, que inclui todas as direções e onde as velocidades de ventos consideradas são típicas na região, reflete bem os valores médios de sódio, sulfato e nitrato das chuvas da Antártica. Em particular, os teores médios ponderados (TMP) de sódio e sulfato aqui obtidos concordam com os anteriormente determinados (Varhelyi e Gravenhost, 1983) em várias regiões marinhas. Teores de nitrato não são dados no referido trabalho.

As 30 amostras que constam no 2º conjunto foram separados em mais 2 grupos: no 3º e 4º grupos foram igualmente consideradas velocidades de vento entre 0º e 25 nós. No 4º grupo foram selecionadas 19 amostras correspondentes a eventos em condições meteorológicas bem definidas (descritas posteriormente) e que 24 horas antes ou durante a sua coleta foram registrados ventos provenientes da direção N e/ou NW. No 3º grupo estão 11 amostras cujos respectivos eventos não se enquadram nas características do 4º grupo.

A razão para que os resultados fossem apresentados em 4 grupos, com as características acima descritas, foi devido ao fato de ter sido observado que o comportamento do sulfato e do nitrato eram completamente distintos, e que maiores concentrações iônicas em geral foram obtidas em amostras cujos eventos foram precedidos e/ou ocorreram com presença de ventos oriundos da direção N-NW; também foi observado que sempre que se obtinham teores excessivamente elevados em nitrato, as condições meteorológicas registradas num período de 24 horas antes e/ou durante o evento eram similares.

O não sincronismo entre o comportamento do sulfato e nitrato fica ainda mais evidenciado, quando se observam os teores obtidos para estes íons em cada uma das amostras individualmente, e através das razões iônicas. Na Tabela 2 estão os resultados determinados em algumas amostras, à título de exemplo, e na Tabela 3 são apresentadas as razões iônicas obtidas.

É possível observar na Tabela 2 a similaridade de comportamento entre o sódio e o sulfato na precipitação: amostras com altos teores de sódio também possuem altos teores de sulfato, e à medida que decresce a concentração em sódio, o

mesmo acontece com a concentração de sulfato. Para o nitrato isto nem sempre ocorre. O teste de correlação linear aplicado para o sulfato e sódio, e para o sulfato e nitrato, apresentou os seguintes valores de coeficiente (r) de regressão:

	Sulfato x Sódio	Sulfato x Nitrato
Grupo 1	r= 0,96	r= 0,35
Grupo 2	r= 0,95	r= 0,26
Grupo 3	r= 0,86	r= 0,60
Grupo 4	r= 0,96	r= 0,19

Observa-se assim que o sódio e o sulfato estão bem correlacionados, esta correlação sendo mais fraca no Grupo 3. Sem dúvida, a maior fonte destes íons na atmosfera da região é o oceano, embora haja possibilidade de existência de fontes alternativas para o sulfato, segundo indica o resultado obtido para o Grupo 3. Esta hipótese será discutida a seguir.

Por outro lado, o teste de regressão linear denota uma muito fraca correlação entre o sulfato e nitrato, sugerindo que a presença destes íons na precipitação da Ilha Rei George tem uma componente de origem comum, provavelmente o oceano, mas que fontes distintas são responsáveis em alguns dos eventos por resultados anticorrelacionados entre o sulfato e nitrato, como mostra a Tabela 2.

A Tabela 3 apresenta as razões iônicas resultantes da média aritmética das razões nas amostras, assim como as razões obtidas através dos valores de TMP. Tomando-se o sódio como elemento de referência, e admitindo-se sua origem essencialmente marinha, observa-se pelos valores obtidos através dos TMP que as razões $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ encontram-se próximas da relação obtida na água do mar, que vale 0,25 (Wilson, 1975) para os 4 conjuntos analisados, embora haja um excesso de sulfato que varia de 20 a 30%. (Este excesso fica mais evidente através das razões obtidas a partir da média aritmética das razões das amostras). Excessos de sulfato foram antes detectados em amostras de neve da Antártica (Delmas et al., 1982) e foram atribuídos a contribuições de origem vulcânica e/ou biológica. É também provável que parte deste excesso seja proveniente de atividades humanas desenvolvidas na região, como foi demonstrado recentemente (Boutron e Wolff, 1989). No entanto, as razões iônicas apresentadas na Tabela 3 confirmam os resultados obtidos através do teste de regressão linear: o comportamento similar do sulfato e sódio, tendo uma forte componente de origem oceânica, e a diversidade de fontes no caso do nitrato, apresentando um largo intervalo de valores nas razões obtidas para os 4 grupos de amostras.

Altos teores de nitrato na atmosfera são em geral atribuídos aos seguintes processos: 1) nitrificação e desnitrificação, 2) volatilização de amônio, 3) combustão, 4)

relâmpagos (Galbally, 1985). No entanto, no caso da Antártica, as 2 primeiras causas acima citadas não podem ser apontadas como responsáveis pelos altos teores de nitrato obtidos em algumas das amostras de água de chuva: nitrificação e desnitrificação são processos microbiológicos que ocorrem em águas e solos, porém a atividade orgânica na Antártica é muito baixa, isto é, processos microbiológicos e/ou orgânicos na região não são intensos; também os teores de amônio nas águas de chuva estavam abaixo do limite de detecção do método de análise, e resultados obtidos na água do mar (Brandini, 1989; Holm - Hansen, 1985; Biggs et al., 1985) demonstraram que os teores de amônio nas águas oceânicas desta região são extremamente baixos. Torna-se necessário assim, examinar-se a possibilidade de uma contribuição de nitrato na atmosfera da Antártica, devido aos processos de combustão e relâmpagos.

Embora o continente antártico seja pouco habitado, já foi demonstrado que existe emissão de enxofre e metais pesados na atmosfera da Antártica em decorrência de atividades humanas (Boutron e Wolff, 1989) sobretudo no verão. É possível que tais atividades sejam responsáveis por parte do excesso de sulfato obtido na precipitação da Antártica, e que atuem ao mesmo tempo como fonte de nitrato para a atmosfera. Uma outra possibilidade, é que processos de combustão ocorridos no hemisfério sul estejam contribuindo com parte do enxofre e nitrogênio detectados na atmosfera da Antártica, através de transporte pela troposfera. Estas 2 hipóteses explicam parte das concentrações elevadas de sulfato e nitrato, obtidas nas chuvas da região, porém não explicam a diversidade de comportamento destes 2 íons na precipitação, que só podem derivar da existência de fontes distintas destes mesmos íons.

Por fim, a 4a causa anteriormente citada como fonte de nitrato na atmosfera são os relâmpagos. Porém, relâmpagos não ocorrem na Antártica, e neste caso é necessário considerar que os altos teores de nitrato obtidos em alguns eventos de precipitação teriam como causa os relâmpagos que ocorrem com intensidade em regiões de baixa latitude, sendo o nitrato transportado para o polo através da troposfera ou da baixa estratosfera. Esta hipótese foi discutida (Legrand e Kirchner, 1990) para explicar a origem e variação dos teores de nitrato detectados em neves da Antártica.

Por outro lado, examinando-se detalhadamente o conjunto de amostras que apresentaram altos teores de nitrato, observou-se que tais ocorrências correspondem a condições meteorológicas bem definidas: níveis de tropopausa baixos em torno de 7000 m, ventos de altitude baixos e com direções N-NW geralmente associados com frentes frias, nível de congelamento em torno de 500 m, ausência de correntes de jato e ventos de superfície oriundos do continente americano. As condições meteorológicas acima especificadas, são similares as descritas

por Orlanski et al. (1989) num estudo sobre os efeitos no buraco de ozônio da circulação atmosférica global.

A constatação dos fatores acima descritos sugere a possibilidade de uma outra fonte de nitrato para a atmosfera d região Antártica: a produção de NOx devido a oxidação de N₂O na média estratosfera, seguida do transporte para a troposfera. Esta hipótese foi discutida (Legrand e Kirchner, 1990) como possível causa de variação e alto teor de nitrato determinado em neves da Antártica.

Com base nas hipóteses acima discutidas, é possível sugerir-se que: 1) o excesso de sulfato detectado em águas de chuva da Antártica pode ser devido a atividades vulcânicas (fumaça de vulcão mesmo na ausência de erupção) e/ou biológicas; 2) processos de combustão decorrentes de atividades humanas locais atuam como fontes parciais de sulfato e nitrato na atmosfera da Antártica, o que explicaria também parte do excesso de sulfato detectado nas águas de chuva; 3) a penetração de massas de ar oriundas do continente sul-americano também concorreria com parte do excesso de sulfato e nitrato na atmosfera; 4) os altos níveis de nitrato, que não ocorrem concomitantemente com altos níveis de sulfato, podem provir em parte de relâmpagos que ocorrem abundantemente em regiões de baixa latitude com transporte para o polo sul via troposfera ou baixa estratosfera, e/ou devido à presença de NOx produzido por oxidação de N₂O na média estratosfera.

- pH. - Segundo os resultados apresentados na Tabela 1, os valores de pH nas águas de chuva da Antártica estão em torno de 5, um valor normalmente encontrado em outras regiões remotas do globo (Galloway et al. 1982). Por outro lado, não foi observado aumento de acidez em amostras com altos teores de nitrato e/ou sulfato, e a regressão linear entre pH versus nitrato e pH versus sulfato, nos quatro conjuntos de amostras não apresentou indícios de correlação entre a acidez e os teores destes íons nas águas de chuva.

4 - AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Programa Antártico Brasileiro, PROANTAR que forneceu o suporte financeiro e logístico para a realização deste trabalho, e a C. M. do Espírito Santo, M. F. Andrade e D. D. Sardella pelas coletas de campo.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARTAXO, P.; SETZER, A.; GRIEKEN, R.V. e MAENHAUT, W. Antarctic aerosol characterization using receptor modelling. 6th Int. Conf. on Chemistry for Protection of the Environment, Torino Sept. 1987.
- BIGGS, D.C.; AMOS, A.F. e HOLM-HANSEN, O. Oceanographic Studies of Epi-Pelagic Amonium Distributions: The Ross-Sea NH₄⁺ Flux Experiment in: Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs. ed. by Liegfried and Condy, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- BOUSTRON, C. e LORIUS, E. Metals in Antarctic snows since 1914. *Nature*, 277, 551-554. 1979.
- BOUSTRON C. e WOLFF, E.W. Heavy metal and Sulfur emissions to the atmosphere from human activities in Antarctica. *Atm, Environn.* 23, 8. 1989.
- BOUSTRON, E. Respective influence of global pollution and volcanic eruption on the past variations of the trace metals content of Antarctic snow since 1880 s. *J. G. R.*, 85, 7426-7432. 1980.
- BRANDINI, F.P., 1989. Comunicação Pessoal.
- DELMAS, R.; BRIAT, M. and LEGRAND, M. Chemistry of south polar snow. *J. G. R.* 87, 4314-4318. 1982.
- GALLOWAY, J.N.; LIKENS, G.E.; KEENE, W.C. and MILLER, J.M. The composition of precipitation in remote areas of the world. *J.G.R.* 87, 8771-8786. 1982.
- HOGAN, A.W. and BARNARD, S. Seasonal and frontal variation in Antarctic aerosol concentration. *J. Appl. Meteor.* 17, 1458-65. 1978.
- HOLM-HANSEN, O. Nutrient Cycles in Antarctic Marine Ecosystems. In: Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs. Ed. by Siegfried e Condy. Springer-Verlag, Berlin. 6-10. 1985.
- IWAI, K.; ONO, A. e ITO, T. On the composition and origin of large and giant particles observed at Syowa Station, Antarctica. *Proceed. 3rd Symp. on Polar Meteorology and Glaciology.* Toki, Oct. 1981.
- KEENE, W.C.; PSZENNY, A.A.P.; GALLOWAY, J.N. and HAWLEY, M.E. Sea-salt corrections and interpretation of constituents ratios in marine precipitation. *J.G.R.* 91, DG, 6647-6658. 1986.

- LEGRAND, M.R. e KIRCHNER, S. Origins and variations of nitrate in South Polar precipitation, J.G.R. 95,D4, 1990.
- MCDONALD, R.L.; UNNI, C.K. e DUCE, R.A. Estimation of Atmospheric Sea Salt Dry Deposition: Wind Speed and Particle Size Dependence. J.G.R. 87, C2. 1246-1250, fev. 1982.
- MOREIRA-NORDEMANN, L.M.; SETZER, A.W. e FORTI, M.C. Inpress 1991.
- NGUYEN, B.; BONSANG, B. and LAMBERT, G. The atmospheric concentration of surface dioxide and sulfate aerosols over Antarctic, subantarctic areas and oceans. Tellus, XXVI, 241-248. 1974.
- ORLANSKI, I; MARINO, M.; MENEZES, C. e KATZFEY, J. The role of cyclones in the daily variability of Antarctic ozone. Anais 2a Conferência Int. de Meteorol. e Oceanog. do Sudeste. Buenos Ayres, Nov. 1989, pp. 416-426.
- SCHWERTFEGGER, W. Weather and Climate of the Antarctic 261 pp. Elsevier, Amsterdam. 1984.
- VARHELY, G., e GRAVENHORST, G. Production rate of airborne sea-salt sulfur deduced from chemical analysis of marine aerosols and precipitation. J.G.R. 88 CII 6737-6751. Aug. 1983.
- WILKNISS, P.E. e BRESSAN, D.J. Fractionation of Elements F, Cl, Na and K at Sea-Air Interface. J.G.R. 77(27) Sept. 1972.
- WILSON, T.R.S. Salinity and the major elements in the sea water. In: Chemical Oceanography, vol 1 2a ed. Edited by J.P. Riley and G.S. Skirrow. 365-413. Academic, Orlando, Flo.
- WOODCOCK, A.H. Salt nuclei in marine air as a function of altitude and wind force. J. Meteorol. 10. 362-372, 1953.