

COMPOSICION QUIMICA DEL AGUA DE LLUVIA Y
DE LAS NUBES, SU INFLUENCIA SOBRE
EL PH Y LA COMPARACION ESTADISTICA
ENTRE AMBAS

Roberto Trinidad Pizarro
Centro para Estudios Energéticos y Ambientales
División de Ecología Terrestre

Julio de 1986



CENTER FOR ENERGY AND ENVIRONMENT RESEARCH
UNIVERSITY OF PUERTO RICO • U.S. DEPARTMENT OF ENERGY
G.P.O. BOX 3682, SAN JUAN, PUERTO RICO 00936

COMPOSICION QUIMICA DEL AGUA DE LLUVIA Y
DE LAS NUBES, SU INFLUENCIA SOBRE EL PH, Y
LA COMPARACION ESTADISTICA ENTRE AMBAS

COMPOSICION QUIMICA DEL AGUA DE LLUVIA Y DE NUBES, SU
INFLUENCIA SOBRE EL pH Y LA COMPARACION ESTADISTICA ENTRE
AMBAS

Roberto Trinidad Pizarro

"Esta tesis se somete como requisito parcial para el grado de Maestro en Ciencias en Salud Ambiental en la Facultad de Ciencias Biosociales y Escuela Graduada de Salud Pública del Recinto de Ciencias Médicas de la Universidad de Puerto Rico".

a 15 de abril de 1986

Francisco D. Folch Castañer, Ph.D
Catedrático Asociado y Director
Departamento de Salud Ambiental

AGRADECIMIENTO

Deseo expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que me brindaron su ayuda y apoyo moral, en la realización de este trabajo de investigación. Entre estas personas deseo mencionar al Dr. Robert B. Waide, el Dr. William T. Lawrence, al Sr. Clyde Asbury; a las señoritas Cindy Ginés e Ileana M. Mejía; a mi amigo Samuel Berríos; a mis compañeros Carlos, Luli, Iván, Daisy, Angel Luis y Alejo; al Centro para Estudios Energéticos y Ambientales, desde su Director, Dr. Juan A. Bonnett, hasta los empleados de mantenimiento. Además quiero expresar mi gratitud a los Doctores William H. McDowell y Francisco D. Folch Castañer, al primero por motivarme a la realización de esta investigación y al segundo por guiarme intelectualmente durante el transcurso de la misma. Finalmente deseo expresar mi agradecimiento a mi esposa, por tener para conmigo la paciencia y el estímulo necesario para poder completar este trabajo de investigación.

Igualmente quiero expresar mi más sincero agradecimiento al CWP, su coordinadora Kathy Weather, a los doctores Likens y Bormann, por ayudarme a sufragar los gastos de mi tesis.

A todas estas personas ya mencionadas y aquellas que no he mencionado les quiero dar mis más sinceras gracias.

A mis padres y esposa
y a todos aquellos que
creyeron en mí.

TABLA DE CONTENIDO

Lista de Tablas	vi
Lista de Figuras	viii
Resumen	xi
Introducción	1
Propósito.....	4
Revisión de Literatura	5
Metodología y Procedimiento	17
Resultados	25
Discusión	77
Conclusiones y Recomendaciones	86
Bibliografía	89

LISTA DE TABLAS

<u>Tabla</u>		<u>Página</u>
1	Relaciones iónicas en el agua del océano.	22
2	Concentración de iones ($\mu\text{eq/L}$) en muestras de agua de nubes, Pico del Este, 1984-85.	26
3	Concentración de iones ($\mu\text{eq/L}$) en muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984-85.	27
4	Concentración iónica ($\mu\text{eq/L}$) de la fracción no proveniente del océano para las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984-85.	30
5	Concentración iónica ($\mu\text{eq/L}$) de la fracción no proveniente del océano para las muestras de agua de nubes, Pico del Este. 1984-85.	31
6	Valores promedio ($\mu\text{eq/L}$) de los constituyentes químicos y meteorológicos envueltos en la calidad química del agua de nubes y lluvia, Pico del Este, 1984-85.	37
7	Influencia de las partículas de polvo sobre el pH.	38
8	Resultado del análisis de Prueba T para cada uno de los iones en la muestra de agua de lluvia y nubes, Pico del Este, 1984-85.	39
9	Resultado del análisis de Prueba T para cada uno de los iones en las muestras de agua de lluvia y nubes tomadas simultáneamente, Pico del Este, 1984-85.	40

10	Resultado del análisis de prueba de T para el exceso de SO ₄ en muestras simultáneas y totales, Pico del Este, 1984 - 85.	41
11	Resultados del análisis de regresión múltiple para muestras de agua de nubes, Pico del Este, 1984-85.	43
12	Resultados del análisis de regresión múltiple para muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984-85.	44
13	Resultado del análisis de regresión múltiple para muestras de agua de nubes tomadas simultáneamente, Pico del Este, 1984 - 85.	45
14	Resultado del análisis de regresión múltiple para muestras de agua de lluvia tomadas simultáneamente, Pico del Este, 1984 - 85.	46
15	Resultado del análisis de correlación lineal para los iones en la muestra de agua de nubes, Pico del Este, 1984 - 85.	60
16	Resultado del análisis de correlación lineal para los iones en la muestra de agua de lluvia, Pico del Este, 1984 - 85.	61
17	Concentración de H ⁺ y alcalinidad (µeq/L) para muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984-85.	68
18	Concentración de H ⁺ y alcalinidad (µeq/L) para muestras de agua de nubes, Pico del Este, 1984-85.	69
19	Parámetros ambientales durante la recolección de la muestra de agua de nubes, Pico del Este, 1984-85.	75
20	Parámetros ambientales durante la recolección de muestra de agua de lluvia, Pico del Este, 1984-85.	76
21	Resultados de los análisis de Prueba T para la presencia y ausencia de polvo en las muestras de agua de nubes y lluvia, Pico del Este, 1984 - 85.	81

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>		<u>Página</u>
1	Relación entre las concentraciones de sodio y cloruro, en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	28
2	Relación entre las concentraciones de sodio y cloruro, en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	29
3	Temperaturas registradas durante la etapa experimental, Pico del Este, Luquillo.	32
4	Precipitación registrada durante la etapa experimental, Pico del Este, Luquillo.	33
5	Distribución de frecuencia del pH en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	35
6	Distribución de frecuencia del pH en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	36
7	Relación entre el pH y el volumen en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	47
8	Relación entre el pH y el volumen en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	48
9	Relación entre las concentración de sulfato e hidronio en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	49

10	Relación entre la concentración de sulfato e hidronio en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	50
11	Relación entre la concentración de H^+ y el exceso de SO_4 para las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	52
12	Relación entre la concentración de H^+ y el exceso de SO_4 para las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo. de lluvia	53
13	Relación entre la concentración de nitrato e hidronio en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	54
14	Relación entre la concentración de nitrato e hidronio en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	55
15	Influencia de la dirección del viento sobre el pH, Pico del Este, Luquillo.	56
16	Variación del pH durante la recolección de las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	57
17	Variación del pH durante la recolección de las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	58
18	Relación entre la concentración del exceso de SO_4 y NO_3 ($\mu eq/L$) para las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	62
19	Relación entre la concentración del exceso de SO_4 y NO_3 ($\mu eq/L$) para las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	63

20	Distribución de frecuencia para el ion de NO_3^- ($\mu\text{eq/L}$) para muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	64
21	Distribución de frecuencia para el ion de Ca^{++} ($\mu\text{eq/L}$) para muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	65
22	Distribución de frecuencia para el ion de SO_4^{--} ($\mu\text{eq/L}$) en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	66
23	Distribución de frecuencia para el ion de Cl^- ($\mu\text{eq/L}$) en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo. nubes	67
24	Relación entre la concentración de hidronio y la alcalinidad en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	70
25	Relación entre la concentración de hidronio y la alcalinidad en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	71
26	Relación entre la concentración de H^+ y H^{T} ($\mu\text{eq/L}$) para las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.	72
27	Relación entre la concentración de H^+ y H^{T} ($\mu\text{eq/L}$) para las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.	73

RESUMEN

Esta investigación se llevó a cabo en la Sierra de Luquillo, específicamente en Pico del Este, cuya altura es de 1051 metros. En esta montaña fueron colocados tres colectores para muestras de lluvia y nubes, a una altura tal que no estuviesen en contacto con la vegetación circundante. Las muestras fueron tomadas por espacio de 15 meses, siendo un total de 66 muestras, de las cuales 30 correspondieron al agua producto de la condensación de las nubes y las 36 restantes a la precipitación pluvial (lluvia). Del total de muestras, se separaron aquellas en donde el evento de recolección de agua de lluvia y nubes se llevó a cabo simultáneamente.

De las muestras se determinó pH, conductancia, temperatura, DIC (carbono inorgánico disuelto), sulfatos, nitratos, cloruros, amoniaco, sodio, magnesio, calcio y potasio. Además se determinó el volumen de muestra durante cada recolección y se estimó la velocidad y dirección del viento. Se calculó además, la fracción iónica no proveniente del océano (exceso) para los iones: K^+ , $SO_4^{=}$, Mg^{++} , Ca^{++} y Cl^- .

El análisis de los datos nos demuestra que los valores de los distintos iones en este estudio son de dos

(2) a cinco (5) veces mayor en el agua de nubes que en el agua de lluvia. Hallamos una diferencia estadísticamente significativa en todos los iones bajo estudio, excepto entre K^+ y H^+ . El pH promedio del agua de lluvia fue 5.57 ± 0.63 , mientras que el pH promedio del agua producto de la condensación de nubes fue de 5.26 ± 0.77 , lo cual nos indica que en éstas no ocurre un problema de acidez. En pruebas de regresión múltiple los iones que mejor predicen la concentración de H^+ fueron el Mg^{++} y el Ca^{++} en las muestras de agua de nubes, mientras que los iones de NH_4^+ , K^+ y exceso de $SO_4^{=}$ ($SO_4^{=*}$) hicieron lo propio para las muestras de agua de lluvia. En las muestras tomadas simultáneamente los iones de Mg^{++} , Ca^{++} y Na^+ son los que mejor predicen la concentración de H^+ en las nubes y los iones de K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , Na^+ y el $SO_4^{=*}$ son los que mejor predicen el H^+ en el agua de lluvia. Se encontró además que la mayor parte del $SO_4^{=}$ no proviene de la atmósfera oceánica; y que el exceso de éste ($SO_4^{=*}$) guarda una relación lineal con el NO_3^- en ambas muestras. Aquellas muestras que contenían partículas de polvo, su pH fue mayor, indicando que éste tiene un efecto amortiguador en la muestra. De igual forma la dirección del viento puede ser un factor determinante sobre el pH, esto indica, la posible contribución de fuentes locales en la disminución de éste.

INTRODUCCION

Hoy en día no nos sorprende encontrar en los medios de comunicación una inmensa y variada gama de desórdenes naturales en nuestro medio ambiente (El Nuevo Día, dic. 28, 1984; The San Juan Star, sept. 24, 1985; The San Juan Star, aug. 12, 1985; El Nuevo Día, Sept. 15, 1985): contaminación atmosférica, deforestación, contaminación y desecación de los cuerpos de agua. El planeta Tierra se satura cada día más de sustancias y compuestos nocivos que afectan en alguna medida a todos los seres vivientes que la pueblan. Es conocido que el principal y mayor influyente en el desbalance ecológico actual lo es el hombre. Utiliza para ello una serie de mecanismos los cuales están asociados a los adelantos tecnológicos que acompañan al progreso.

La determinación de los contaminantes en el agua ha sido gradual hasta nuestros días. Se comenzó por estudiar todos aquellos cuerpos de agua de fácil acceso como lagos, ríos y océanos, luego se extendió a los cuerpos de agua subterráneos y en las últimas décadas a la precipitación pluvial y el vapor de agua en las

nubes. En la década del 50 nació el interés por conocer el equilibrio ácido-base de las precipitaciones. Se consideró entonces necesario sistematizar las observaciones, a fin de poderlas presentar de una manera científica (Barret & Brodin, 1955). Desde entonces se han realizado una gran cantidad de investigaciones en lo que respecta a la constitución química, condiciones meteorológicas y las fuentes de los diferentes elementos contaminantes o constituyentes de la lluvia ácida. Esta nueva forma de contaminación nació de la industrialización.

La lluvia tiende a ser ligeramente ácida por razones naturales, ésto se debe a que el dióxido de carbono (CO_2) que se encuentra en la atmósfera se disuelve en el vapor de agua formando así ácido carbónico (H_2CO_3). De esta forma, la acidez del agua es lo suficientemente fuerte para disolver algunos de los minerales que se encuentran en las primeras capas de la superficie terrestre; haciéndolos de esta manera disponibles para el uso de las plantas y luego por el mundo animal. Otras fuentes naturales que contribuyen a la acidez del agua de lluvia son: sustancias formadas en la atmósfera por reacciones fotoquímicas, erupciones volcánicas y fuegos forestales. También, la producción biológica de N y S reducidos, pueden disminuir el pH en el agua de lluvia (Charlson & Rohde, 1982), de la misma

forma que lo pueden hacer los ácidos orgánicos (Keene & Galloway, 1984). Todos éstos son fuentes para la formación de ácidos en la atmósfera, y no son de peligro para el ambiente, si no se encuentran presentes en grandes cantidades, ya que la naturaleza tiene la capacidad de asimilar éstos (van Breemen et al., 1984). Sin embargo, si a estas fuentes le añadimos las antropogénicas (los automóviles, camiones, aviones, barcos, chimeneas industriales, etc.,) entonces el ambiente no tiene la capacidad de asimilarlo. Al presente, el pH no es influenciado únicamente por los procesos naturales sino además por los ácidos sulfúrico (H_2SO_4) y nítrico (HNO_3), provenientes de las actividades humanas.

La contaminación causada por los humanos supera los esfuerzos que hace el propio hombre por evitarla. El resultado es el desbalance entre la acidez producida versus la acidez asimilada, produciendo de esta forma efectos en el medio ambiente.

PROPOSITOS

Esta investigación se realizó con los propósitos de: recopilar datos sobre la calidad química del agua de lluvia y de nubes, comparar los resultados obtenidos sobre la calidad química del agua de lluvia con la calidad química del agua de las nubes, y determinar cómo afecta el pH la composición química del agua de lluvia y de nubes.

REVISION DE LITERATURA

Datos Históricos

Durante décadas, se han llevado a cabo investigaciones científicas sobre la composición química del agua de lluvia, en especial la deposición ácida y sus influencias sobre los ecosistemas terrestres y acuáticos. Para mediados del siglo pasado, se realizó el primer estudio sobre deposición ácida y sus efectos. Dicho estudio se llevó a cabo en Inglaterra por el químico Robert Angus Smith. En el 1852, Smith publicó un estudio realizado sobre la calidad química de la lluvia alrededor de la ciudad de Manchester, Inglaterra. Llamó su atención, las diferencias de calidad química que la lluvia tenía desde el centro de la ciudad contaminada hacia sus alrededores.

Veinte años más tarde (1872), en su libro Aire y lluvia, Smith utilizó por primera vez el concepto de lluvia ácida y enunció las primeras ideas sobre este concepto. Además, observó el daño causado por la lluvia ácida a las plantas. Estudios realizados posteriormente en Inglaterra, Escocia y Alemania demostraron que la precipitación ácida estaba influenciada por factores como: 1) la combustión del

carbón, 2) la descomposición de materia orgánica, 3) la dirección del viento, 4) la proximidad al océano, y 5) la cantidad y frecuencia de lluvia y nieve.

Características cualitativas de las nubes y la precipitación.

Las nubes y la niebla están compuestas de agua en forma líquida o partículas suspendidas en el aire. Podemos encontrar hasta 600 partículas por centímetro cúbico, aunque normalmente encontramos menos de la mitad de este valor (Miller, 1976). Las partículas que se encuentran en aquellas nubes que no son de precipitación tienen un diámetro promedio entre 0.01-0.10 mm, las cuales, por su tamaño, caen muy lentamente. Por la misma razón, pueden estar suspendidas por varias horas en la atmósfera. De hecho, el proceso de precipitación comienza cuando varias gotas adquieren suficiente tamaño para caer a través del aire a una apreciable velocidad (Miller, 1976). La velocidad máxima alcanzada por éstas dependerá de la resistencia del aire. En el aire puro (cualquier gas que no contenga partículas extrañas: gotas de agua o cristales de hielo) la condensación o sublimación será difícil de llevarse a cabo,

aun bajo condiciones de super-saturación (humedad relativa mucho mayor del 100%) existentes (Miller, 1976).

Factores que controlan la acidez del agua de lluvia.

Por lo general, se entiende por agua de lluvia de pH normal o corriete, aquella cuyo pH oscile entre 5.6 y 5.7, y que la única influencia para la disminución del pH lo sea el ácido carbónico producido de forma natural mientras esté de tránsito por la atmósfera. La variación del pH del agua en equilibrio con el CO₂ atmosférico supone la presencia o dominio de compuestos ácidos o alcalinos distintos del CO₂ (Barrett & Brodin, 1955; Likens & Bormann, 1974; Nagamoto et al., 1983). Sin embargo, otros investigadores afirman que el pH natural del agua de lluvia puede variar dependiendo de la región. El pH será afectado directamente por los ciclos naturales de azufre y nitrógeno en el lugar en donde se produzca el evento (Charlson & Rohde, 1982; Galloway et al., 1982). Valores de pH entre 4.5 y 5.6 pueden explicarse únicamente a partir de la variabilidad en el ciclo de azufre (Charlson & Rohde, 1982).

Los procesos relacionados con la formación de la precipitación ácida se dividen en: rainout y washout. El primero es un fenómeno que ocurre dentro de las nubes y que incluye los mecanismos de condensación y congelación de

núcleos, recolección browniana, difusión gaseosa y termoforesis. Además es responsable de que las gotitas de nubes adquirieran los contaminantes aéreos con los que entran en contacto. Bajo el proceso de washout, las pequeñas gotas de lluvia remueven los contaminantes atmosféricos u otras sustancias que se encuentran debajo de las nubes. Estas sustancias se encuentran en aerosoles o en forma gaseosa, y se extraen del aire por la misma precipitación. Por lo tanto, es un mecanismo de limpieza (Parungo et al., 1982; Nagamoto et al., 1983).

Composición química de la lluvia

La composición química de la lluvia o nieve dependerá de una serie de factores como: las fuentes de contaminación y su intensidad, y las condiciones meteorológicas. Las condiciones meteorológicas incluyen: la velocidad y dirección del viento, la temperatura, la humedad, el volumen y la duración de la precipitación (EPA, 1980; Miller, 1976). Son múltiples y variadas las fuentes que contribuyen a la adición de sustancias químicas en la precipitación, donde el océano es la principal fuente (Keene et al., 1986; Charlson & Rodhe, 1982). Otra fuente no menos importante es la superficie de la corteza terrestre, de donde provienen la mayoría de los cationes presentes en el

agua de lluvia (Tanaka et al., 1981; Prospero et al., 1981; Parrington et al., 1983). Además, las sustancias pueden provenir de fuentes antropogénicas.

Los nueve constituyentes inorgánicos de mayor importancia presentes en el agua de lluvia son: H^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , $SO_4^{=}$, Cl^- (Tanaka et al., 1980). Aunque sean mucho menos abundantes, se han detectado en aerosoles otros elementos como: Al, Si, Fe, Zn, Br, y Pb (Peden & Skowron, 1978).

Si bien es verdad que hay muchos estudios en relación con los componentes inorgánicos de la lluvia y nieve (Barrett & Brodin, 1955; Edgerton et al., 1981; EPA, 1980; Kasina, 1980; Likens & Bormann, 1974; Nagamoto et al., 1983), también es verdad que muy poco se ha estudiado en cuanto a los componentes orgánicos y el papel que juegan en la formación de la lluvia ácida. Durante el proceso de precipitación, el agua disuelve y limpia la atmósfera de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Lunde et al. (1977), analizaron muestras de lluvia y nieve en Noruega entre el 1974 y 1976. Los resultados obtenidos comparaban favorablemente con estudios posteriores (Kawamura & Kaplan, 1983; Matsumoto & Hanga, 1980) en el sentido de que se encontraron alcanos, mezcla de hidrocarburos no identificados, ácidos grasos, et c. La fuente principal de estos compuestos era probablemente de

origen industrial, específicamente derivados de combustibles fósiles.

Otros estudios realizados demuestran que la proporción y composición de estos ácidos es muy parecida a la de algas y plantas, o sea, que es muy probable que tengan origen biológico (Keene & Galloway, 1984). El ácido hidroxibutírico, por ejemplo, es característico de compuestos de origen bacteriano.

Composición química del agua en las nubes.

Es importante conocer la composición química del agua en las nubes para establecer el mecanismo de formación de la lluvia ácida; ya que el rainout (proceso responsable de que las moléculas de vapor de agua entren en contacto o adquieran los contaminantes aéreos) se lleva a cabo en el interior de las nubes.

En un estudio realizado por Nagamoto *et al.*, en Colorado (1980-81), se hallaron los valores de pH, y las concentraciones de los iones de: H^+ , NO_3^- , $SO_4^{=}$, Na^+ , K^+ , Cl^- , y NH_4^+ ; para diferentes muestras tomadas en el mes de febrero de 1982 (Rocky Mountains). El estudio indicó que el agua de las nubes era en general, muy ácida, con valores de pH entre 3.3 y 4.4. La concentración de $SO_4^{=}$ era comparable

a la de NO_3^- , lo que podría indicar la importancia de ambos aniones en términos de acidez.

Un estudio posterior realizado por Parungo et al. (1982) en las Islas de Hawaii (1980), específicamente sobre la ciudad de Hilo, halló que el pH fluctuaba entre 4.2 y 4.7, independientemente de si las muestras fueron tomadas por encima o por debajo del viento. Asimismo, muestras tomadas a 200 km en mar abierto, mostraron los mismos valores de pH. Además del pH, se determinó: H^+ , Na^+ , Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NO_3^- , Ca^{++} , y NH_4^+ . La concentración de $\text{SO}_4^{=}$ en agua de nubes fue mayor que la concentraciones de NO_3^- , Ca^{++} , y NH_4^+ . Esto implica que la alta concentración de $\text{SO}_4^{=}$ puede deberse al transporte de contaminantes procedentes de Norte América (Galloway et al., 1983). Sin embargo, no se puede negar el efecto que el mar puede ejercer en las cantidades de H_2S , COS , CS_2 y otros compuestos orgánicos de S, aportados a la atmósfera (Nguyen et al., 1974). Estos compuestos pueden causar un aumento en la acidez, debido a las transformaciones que experimentan en la atmósfera hasta convertirse en $\text{SO}_4^{=}$ y finalmente H_2SO_4 (Parungo et al., 1982).

Efectos de lluvia ácida sobre el ambiente

La magnitud del cambio en la acidez de un cuerpo de agua dependerá principalmente de la capacidad amortiguadora del suelo circundante y de la composición, y

tamaño de la vertiente en donde se encuentra el agua (EPA, 1980). Havas et al. (1984), indicaron que la hidrología y los procesos químicos de los lagos y corrientes de agua son muy específicos para cada cuerpo de agua.

Un estudio realizado sobre la acidificación de los lagos y cuerpos de agua en las montañas de Adirondack, Nueva York (EPA, 1980; Peters et al., 1981), apoya la opinión anterior e indica que la profundidad, la permeabilidad y la capacidad amortiguadora de los cuerpos de agua anteriormente descritos, juegan un papel importante en el control del pH del agua. En otros estudios, se ha señalado que la susceptibilidad en la acidificación de los lagos está relacionada con parámetros biogeoquímicos, topografía, así como profundidad, volumen y tiempo de renovación del lago. Por lo tanto, sería ilógico pensar que los lagos que reciben la misma cantidad de lluvia ácida tengan iguales valores de pH (Havas et al., 1984).

Otro aspecto sumamente importante es que a pH bajo, los metales entran en solución al cuerpo de agua. Un ejemplo de esto lo es el mercurio. El mercurio, que se encuentra en su forma metálica al entrar en contacto en sistemas cuyo pH es bajo, pasa de la forma insoluble inorgánico a soluble orgánico y luego a metilo de mercurio, (EPA, 1980). De esta forma, entra a la cadena alimentaria de los peces, y a la de depredadores, incluyendo a los humanos. Otros efectos en los sistemas acuáticos son: la

destrucción de los huevos de los peces, sapos, salamandras, et c., afectando todo el sistema trópico o la cadena alimentaria.

En los suelos, los ácidos del terreno juegan un papel muy importante en la absorción y disolución de minerales. La acidificación del suelo ocurre por medio de un flujo irreversible de protones hacia el suelo. Dichos protones pueden provenir de diversas fuentes, como por ejemplo, de sustancias ácidas o potencialmente ácidas presentes en la atmósfera (como SO_2); pero también pueden provenir de otras fuentes, como la asimilación neta de cationes por la vegetación o la mineralización neta de aniones de la materia orgánica. Si el suelo logra neutralizar completamente el flujo entrante de protones, los cationes básicos (como Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ y K^+) salen del suelo, ya sea porque la vegetación los absorbe o porque se liberan en el agua de escorrentío. Si la entrada de protones al terreno es considerable, y el suelo no logra neutralizarla completamente, ocurre un aumento en la cantidad de protones libres en el agua de escorrentío, es decir, una disminución en su pH (van Breemen et al., 1984). Al ocurrir una disminución en el pH del suelo, aumenta la disolución de minerales, por ende, éstos serán más rápidamente absorbidos por el terreno. De esta forma, se le hace más difícil a las plantas poder llevar a cabo el proceso fotosintético, por la ausencia de metales como:

magnesio, fósforo, calcio, molibdeno, aluminio y potasio; además, la ausencia de nitrógeno es marcada, ya que no se puede fijar en las plantas (Nihlgard, 1985).

Wildlung demostró que la cantidad del ion pertecnato (la especie química más estable del tecnecio que se encuentra en soluciones acuosas) absorbido por el suelo es una función del contenido de material orgánico y el pH del suelo. Éste, bajo condiciones aeróbicas y en períodos de tiempo cortos, es soluble, permitiéndole moverse y ser absorbido por las plantas, en cantidades significativas, si la concentración en el suelo es alta y el pH es bajo (Routson & Cataldo, 1978)

Es importante señalar que los desechos orgánicos de las plantas y animales se acumularán debido a la inhibición de las bacterias descomponedoras. Esto conlleva que los organismos superiores no tendrán los electrolitos metabólicos necesarios para poder llevar a cabo los procesos metabólicos para la vida, por la ausencia de sales debido a la lixiviación de los metales en el suelo.

La alcalinidad y su efecto sobre la acidez.

La medida más adecuada para determinar la sensibilidad de un área respecto a la acidez en la precipitación lo es la alcalinidad. La alcalinidad puede

definirse como la capacidad neutralizadora de un sistema. Aquellos suelos o sistemas acuáticos con una alcalinidad alta, producen un efecto amortiguador sobre los componentes ácidos de la lluvia. La presencia de sales marinas en la precipitación puede tener un efecto significativo sobre el pH (Galloway *et al.*, 1983). La presencia o ausencia de los constituyentes básicos, como NO_3^- y CaCO_3 , tendrán un efecto directo sobre el pH, ya que estos son los componentes principales que afectan la alcalinidad en la atmósfera oceánica (Charlson & Rohde, 1982).

La composición química del agua de nubes y de lluvia en los trópicos.

Son muy pocos los trabajos realizados sobre la precipitación en los trópicos, y son aún más escasos los estudios sobre la composición química de las nubes en esta región. Parungo *et al.* (1982) realizó una serie de estudios sobre la ciudad de Hilo, en Hawaii, para determinar los iones principales presentes en nubes. El estudio reflejó que los iones presentes fueron: Na^+ , Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, NH_4^+ , NO_3^- , y Ca^{++} , y el alcance para el pH fue de 4 a 5. Parungo y sus colaboradores (1982), llegaron a la conclusión de que la disminución en el pH podía originarse en el océano o surgir del transporte de contaminantes de origen antropogénico

de fuentes distantes o locales (Parrington et al., 1983).

En el área del Caribe, se han realizado trabajos conducentes a la determinación de los componentes químicos en la precipitación. Las muestras de agua de lluvia recolectadas por Dalal (1979) en seis diferentes estaciones en la isla de Trinidad, mostraron la presencia de: NH_4^+ , NO_3^- , urea, Mg^{++} , Ca^{++} , Na^+ , K^+ , Cl^- , y SO_4^- . Las fuentes de estas especies químicas son varias, como por ejemplo el océano y el polvo del suelo.

Quiñones Márquez (1973) realizó un estudio sobre la composición química del agua de lluvia, en cuatro lugares diferentes a través de la isla de Puerto Rico, entre los años 1963 - 1967; en donde los principales iones detectados fueron: Cl^- , Mg^{++} , Ca^{++} , HCO_3^- ; donde los valores del pH de las muestras oscilaron entre 6.0 y 6.8. Quiñones Márquez concluyó que la contribución de los iones en el agua de lluvia a la calidad de las aguas superficiales es significativa.

METODOLOGIA Y PROCEDIMIENTO

Tanto las muestras, correspondientes a agua de lluvia y nubes fueron recolectadas en Pico del Este, Sierra de Luquillo, Luquillo. En esta montaña fueron utilizados tres colectores de muestras de agua. Dos de éstos fueron utilizados para la colección de muestras de agua de nubes, en donde uno fue activo y el otro pasivo. El tercero de estos fue utilizado para obtener muestras de agua de lluvia o precipitación pluvial.

Definimos como una muestra de agua de lluvia, aquella cantidad de agua recolectada durante cualquier fenómeno natural, entiéndase: aguaceros casuales, sistemas de baja o alta presión, vaguadas, ondas tropicales, frentes de frío, tormentas, huracanes, et c., en donde se obtengan no menos de 20 mL de muestra durante el transcurso de cualquiera de los eventos arriba mencionados. Por una muestra de agua de nubes se entiende la cantidad de muestra de agua recolectada durante una alta concentración de nubes, por un período de tiempo relativamente largo (no menos de 5 horas), en donde la nubosidad no permitía ver ningún objeto a una distancia mayor de 500 metros.

Estas muestras, tanto la de agua de lluvia como la de nubes, fueron recolectadas de la siguiente forma:

durante los meses de junio y julio, se tomaron éstas a un intervalo de 2 ó 3 veces en semana , y a partir de mediados de junio cada 2 ó 3 semanas hasta completar un período de 15 meses.

Tanto las muestras de agua de lluvia y de nubes fueron recolectadas en botellas de polietileno, previamente tratadas con agua destilada y deionizada.

El colector de agua de lluvia consistía de un embudo y una botella de reserva de polietileno, conectados entre sí por un tubo de Tygon. El colector de agua de nubes pasivo consiste de dos hileras de filamentos de teflon, unidos a su vez a unas bases del mismo material los cuales estaban conectados a una botella de reserva, por medio de un embudo de igual material (polietileno). El colector de nubes activo consistía de un armazón de plexiglass, que aspiraba las nubes al interior del colector. La energía para accionar el motor provenía de una batería de 12 voltios. Dentro del armazón del colector, se encontraba un cartucho constituido en fibras de teflon, el cual se conectaba, por medio de un tubo de Tygon, a una botella de reserva de polietileno (Weathers et al., 1986).

A estas muestras se les determinó pH, conductancia, temperatura, DIC (carbono inorgánico disuelto), nutrientes (sulfato, nitrato, nitrito, amoniaco), aniones de Cl, cationes (magnecio, calcio, potasio, sodio), la cantidad de la muestra recolectada, en gramos, y la medición de precipitación pluvial en milímetros durante cada

evento. Tanto la temperatura como la fuerza y dirección del viento, y los milímetros de precipitación pluvial fueron determinadas o medidas en el campo. El pH fue medido utilizando un metro de pH¹, y para la medición de conductancia se utilizó un metro de conductancia². La cantidad o peso de muestra fue determinada por diferencia, utilizando una balanza analítica³. El contenido de amoniaco fue determinado utilizando para ello un autoanalyzer⁴. Para determinar los contenidos de Cl^- y NO_3^- se usó un Ion/Liquid Chromatograph⁵ y un autoanalyzer⁴. Sin embargo, para la determinación de $\text{SO}_4^{=}$ se utilizó un Ion/Liquid Chromatograph⁵ y un Ion Chromatograph⁶. Se utilizó un atomic absorption⁷ para la determinación de cationes. Las muestras para la determinación de DIC fueron medidas utilizando un Analyzer⁸, utilizando para ello el método de Stainton (1973).

-
- 1 - metro de pH Fisher, modelo 825 mp
 - 2 - metro de conductancia YSI, modelo 32
 - 3 - balanza analítica Metler, modelo PC 4400
 - 4 - Technicon AutoAnalyzer II
 - 5 - Waters ILC-1 Ion/Liquid Chromatograph
 - 6 - Ion Chromatograph Dionex, modelo 14
 - 7 - Atomic absorption Perkin Elmer, modelo 2380
 - 8 - Horiba IR Analyzer
 - 9 - Programas de computadoras Stat Pac y SPSSX

Los análisis químicos para estas muestras fueron llevados a cabo en los laboratorios del Centro para Estudios Energeticos y Ambientales (CEEA) en Río Piedras y en el Institute of Ecosystem Studies en New York, de acuerdo con los métodos estándares (EPA 1983a, APHA 1980), además de un riguroso programa de control de calidad, de acuerdo a las guías de la EPA (1983a y 1983b), NADP (1884b) y CWP (1984 y 1985). El análisis estadístico fue llevado a cabo utilizando programas de computadoras⁹.

Tanto en los laboratorios del CEER como en los del IES se llevaron a cabo todos los análisis de determinación de iones; aproximadamente la mitad de las pruebas fueron analizadas en el IES, y la otra mitad en los laboratorios de CEEA, en Río Piedras.

Para expresar la concentración de H^+ en términos de ueq/L, se utilizó la siguiente ecuación:

$$[H^+] \text{ ueq/L} = (10^{-pH}) (10^6) \quad (1)$$

Después de analizados los parámetros para los eventos de agua de lluvia y nubes, se procedió a determinar el exceso no proveniente de la influencia oceánica sobre cada ion en particular. Para ello se utilizó la ecuación de Keene et al. (1986) a continuación:

$$C_{sm} = (C_{BK}/Ref_{BK}) (Ref_{muest}) \quad (2)$$

donde:

C_{sm} es la fracción proveniente del mar del constituyente C en la muestra, C_{BK} es la concentración de C en el agua oceánica, Ref_{BK} es la concentración del ion de referencia en el agua oceánica y Ref_{muest} es la concentración del ion de referencia en la muestra. Para propósitos de este trabajo, se utilizarán los valores calculados por Wilson (1975) respecto a la composición del agua de mar, debido a que éstos representan los mejores valores estimados disponibles al día de hoy (Keene et al., 1986).

En este caso, se utiliza Na^+ como ion de referencia, debido a que la razón entre Mg^{++} y Na^+ es mayor de 0.227, tanto en las muestras de agua de lluvia como en las de nubes (Tabla 1), y por tal razón Na^+ será el mejor ion de referencia (Keene et al., 1986).

El exceso (C^*) o la fracción no proveniente del océano se calculó de la siguiente forma:

$$C^* = C^T - C_{sm} \quad (3)$$

donde C^T es la concentración total de C en la muestra.

Tabla 1: Relaciones ionicas en el agua del oceano.

Relacion ionica ($\mu\text{eq}/\mu\text{eq}$)	Razon
Ca ⁺⁺ /Na ⁺	0.0436
Mg ⁺⁺ /Na ⁺	0.227
K ⁺ /Na ⁺	0.0218
Cl ⁻ /Na ⁺	1.16
SO ₄ ⁼ /Na ⁺	0.121

Fuente: Valores determinados por Wilson (Keene et al., 1986).

Otro de los parámetros calculados fue el de alcalinidad. Para ello, se partió de la definición de van Breemen et al. (1984):

$$\text{Alcalinidad} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{A}^-] \quad (4)$$

en donde:

A^- representa los aniones orgánicos en la muestra. Se conoce además que el balance de carga de los iones bajo estudio es:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{++}] + 2[\text{Mg}^{++}] + [\text{NH}_4^+] = 2[\text{SO}_4^{=}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] \quad (5)$$

Si a ambos lados de la ecuación anterior restamos: $[\text{H}^+]$, $2[\text{SO}_4^{=}]$, $[\text{NO}_3^-]$ y $[\text{Cl}^-]$, obtendremos:

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{=}] + [\text{OH}^-] + [\text{A}^-] - [\text{H}^+] = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{++}] + 2[\text{Mg}^{++}] + [\text{NH}_4^+] - (2[\text{SO}_4^{=}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{Cl}^-]) \quad (6)$$

Si sustituimos la Ecuación 6 en la 4, obtendremos que:

$$\begin{aligned} \text{Alcalinidad} = & ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{++}] + 2[\text{Mg}^{++}] + [\text{NH}_4^+]) \\ & - (2[\text{SO}_4^{=}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]) \end{aligned} \quad (7)$$

Lo que es igual a decir que:

$$\text{Alcalinidad} = \text{CB} - \text{AAF} \quad (8)$$

en donde CB representa los cationes básicos en la muestra y AAF representa los aniones acídicos fuertes en la muestra (Stumm & Morgan, 1970).

Si asumimos que todo el Na^+ es de origen marino, tanto para las muestras de agua de nubes como las de lluvia, además de que no hay ácidos orgánicos débiles presentes, entonces podemos decir que el hidronio total en la muestra (H^+_{T}) será igual a la suma del del hidronio libre medido en la muestra ($[\text{H}^+]$), más la alcalinidad (Alc_{sm}) de la lluvia proveniente de las sales del mar (Galloway *et al.*, 1983).

$$\text{H}^+_{\text{T}} = [\text{H}^+] + \text{Alc}_{\text{sm}} \quad (9)$$

Si sustituimos alcalinidad por la siguiente ecuación:

$$\text{Alc}_{\text{ss}} = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{am}} \text{Alc}_{\text{am}}}{[\text{Na}^+]_{\text{am}}} \quad (10)$$

donde Alc_{am} es la alcalinidad en el agua de mar (2300 $\mu\text{eq/L}$) y Na^+_{am} es la concentración de sodio en el mar (468,060 $\mu\text{eq/L}$). Sustituyendo la Ecuación 10 en la 7, obtenemos:

$$\text{H}^+_{\text{T}} = [\text{H}^+] + 0.00488[\text{Na}^+] \quad (11)$$

La relación de H^+_{T} y la concentración de hidronio en la muestra ($[\text{H}^+]$), nos da un cuadro sobre la magnitud neutralizadora de los agentes alcalinos en la muestra sobre el pH.

RESULTADOS

Durante el período de recolección de muestras (junio de 1984 a septiembre de 1985), se obtuvieron un total de 66 muestras: 36 de ellas correspondientes a muestras de agua de lluvia, y las 30 restantes a agua de nubes. A todas las muestras se les determinaron los siguientes iones: H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , NO_3^- , Cl^- y $SO_4^{=}$ (Tablas 2 y 3).

Para calcular los excesos de los distintos iones, asumimos que todo el Na^+ en la muestra (Ecuación 2) es de procedencia oceánica, lo cual es corroborado al comparar la relación existente entre los $\mu eq Na^+ / \mu eq Cl^-$ del océano, cuya razón es de 0.821 (Hem, 1970). Este hecho se reafirma con el hallazgo de que la proporción entre Na^+ y Cl^- en el agua de nubes y de lluvia fue de 0.85 y 0.86 respectivamente (Figuras 1 y 2), que resultan estadísticamente iguales al valor señalado por Hem (1970). De igual forma, se determinó el exceso de $SO_4^{=}$, Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ y Cl^- (Tablas 4 y 5).

La temperatura ambiental promedio fue de 20.01 ± 2.16 °C durante la recolección de la muestra (Figura 3), mientras la precipitación promedio fue de 22.12 ± 41.47 (mm) (Figura 4). El viento generalmente provenía del noreste, con una velocidad leve con algunos episodios de velocidad moderados a fuertes, en el área de recolección. La

Tabla 2: Concentracion de iones ($\mu\text{eq/L}$) en muestras de agua de nubes, Pico del Este, 1984 - 85.

FECHA	H	NH4	CA	MG	K	NA	SO4	NO3	CL
12-Jun -84	39.81	1.66	7.49	16.45	6.90	69.60	31.25	3.06	95.91
13-Jun -84	36.21	17.19	29.94	373.46	9.97	316.25	79.15	31.29	363.91
19-Jun -84	10.00	55.44	130.74	145.60	26.34	578.55	181.22	75.17	657.29
20-Jun -84	74.13	116.42	154.69	435.98	58.30	1827.00	364.53	164.04	2256.80
21-Jun -84	24.55	51.56	62.38	156.29	20.71	672.08	158.31	47.58	846.30
28-Jun -84	29.51	48.79	56.39	199.89	36.05	739.50	185.39	43.87	846.30
03-Jul -84	12.30	32.16	41.42	69.10	0.00	300.15	87.49	27.58	363.91
05-Jul -84	51.29	1.66	8.98	12.34	2.05	52.20	13.75	3.06	67.70
16-Jul -84	0.98	66.53			52.93	1035.30	406.19	136.46	1173.54
23-Jul -84	5.13								
24-Jul -84	0.19	14.41	204.59	123.39	24.55	521.57	218.72	31.45	609.34
19-Aug -84	0.66	44.35	204.59	199.07	43.72	891.75	218.72	87.42	846.30
24-Sep -84	5.75	54.89	14.97	15.63	19.69	230.55	149.98	10.65	246.27
07-Oct -84	51.29	14.97	112.28	61.70	14.32	199.67	110.61	10.65	152.33
13-Nov -84	16.98	9.42	91.32	246.78	36.05	1431.15	183.10	7.10	1435.89
26-Nov -84	7.41	19.40	61.38	36.19	11.00	85.26	57.07	3.87	105.22
28-Dec -84	3.63	30.49	18.96	9.87	12.53	417.17	75.20	1.61	507.78
11-Feb -85	2.29		85.83	118.45	19.18	600.30	116.65	105.33	
28-Feb -85	16.22	3.16	35.43	74.86	9.46	335.39	85.40	17.26	
14-Mar -85	0.47	17.41	338.32	364.41	76.45	1718.25			
18-May -85	23.44	7.54	32.44	81.44	7.93	430.65	95.82	27.42	
22-May -85	0.98	23.06	215.07	105.29	18.41	475.02	195.80	70.49	
01-Jun -85	5.62	12.75	274.45	294.49	40.91	1054.88	327.03	200.82	1410.50
18-Jun -85	23.99	52.11	102.30	78.15	44.75	284.06	195.80	55.81	296.91
07-Jul -85	0.65	32.16	474.05	279.68	48.58	1152.75	352.03	74.52	1382.29
15-Jul -85	1.02	18.30	109.78	101.18	20.71	461.10	122.90	30.00	513.42
22-Jul -85	0.14	12.75	189.62	164.52	17.90	548.10	191.64	9.68	677.04
02-Aug -85	27.54	69.30	179.14	278.86	38.87	783.87	337.45	183.88	
30-Aug -85	2.29								
03-Sep -85	1.23	0.01	199.60	2.47	0.01	0.87	2.08	0.01	1.69

Tabla 3: Concentración de iones ($\mu\text{eq/L}$) en muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984 - 85.

FECHA	H	NH4	CA	MG	K	NA	SO4	NO3	CL
19-Jun -84	2.51	0.00	107.78	56.76	2.05	20.01	17.08	5.00	34.98
26-Jun -84	22.91	8.87	19.46	43.60	6.39	192.71	54.16	12.26	228.50
03-Jul -84	14.45	3.33	0.00	0.00	5.37	83.09	18.75	0.00	107.20
05-Jul -84	32.11	1.66	8.98	12.34	2.05	52.20	12.50	3.06	67.70
18-Jul -84	2.69	11.64	0.00	0.00	19.69	182.70	56.24	20.16	245.43
20-Jul -84	2.57	4.99	21.94	35.37	8.18	169.22	44.37	3.87	191.55
23-Jul -84	0.28	0.83	71.36	34.55	6.14	96.57	37.70	7.90	100.43
26-Aug -84	2.88	1.11	27.45	37.84	1.02	90.48	37.08	5.48	103.81
30-Aug -84	0.63	1.11	86.33	69.10	12.79	265.35	74.99	12.10	318.77
01-Sep -84	7.59	1.11	14.47	22.21	4.09	97.01	20.83	4.19	98.74
24-Sep -84	4.47	18.30	14.97	13.98	20.20	29.58	25.00	3.23	64.88
07-Oct -84	10.47	3.88	23.45	17.27	2.30	12.62	14.79	2.58	22.57
13-Nov -84	10.47	0.55	21.46	41.13	4.35	152.69	27.08	2.10	176.03
26-Nov -84	2.00	6.65	48.90	88.84	2.56	33.06	22.91	5.00	45.98
28-Dec -84	2.14	10.53	82.83	156.29	28.13	887.40	119.98	1.61	887.77
11-Feb -85	10.00	2.44	19.96	24.68	3.32	94.40	20.83	4.68	
28-Feb -85	3.63	24.78	106.29	132.44	25.83	587.25	118.73	12.10	
14-Mar -85	13.49	4.88	141.22	148.07	34.26	813.45	0.00	0.00	
13-Apr -85	0.41	1.88	48.90	56.76	9.21	190.53	31.25	10.00	
18-May -85	21.38	1.61	26.95	38.66	5.11	261.00	47.91	10.00	
22-May -85	1.62		69.86	59.23	6.65	252.74	62.49	18.39	
12-Jun -85	4.79	1.66	53.89	46.07	6.65	219.24	52.08	16.94	
18-Jun -85	14.79	13.31	53.89	68.28	7.93	316.68	97.90	31.94	
07-Jul -85	0.11	5.21	101.30	55.94	21.99	224.03	43.74	2.42	191.83
11-Jul -85	0.51	1.11	41.92	21.39	6.65	87.87	22.91	0.00	104.38
12-Jul -85	0.42	0.55	81.34	55.94	13.81	260.13	58.32	8.87	282.10
14-Jul -85	2.63	0.55	6.99	0.99	1.28	39.15	8.33	3.55	46.55
15-Jul -85	2.69	2.22	5.49	4.11	3.58	18.27	4.17	8.55	19.18
22-Jul -85	5.62	2.77	19.46	34.55	12.79	170.96	37.49	7.74	183.37
02-Aug -85	19.95	3.88	13.97	23.03	3.58	101.36	33.33	13.07	122.15

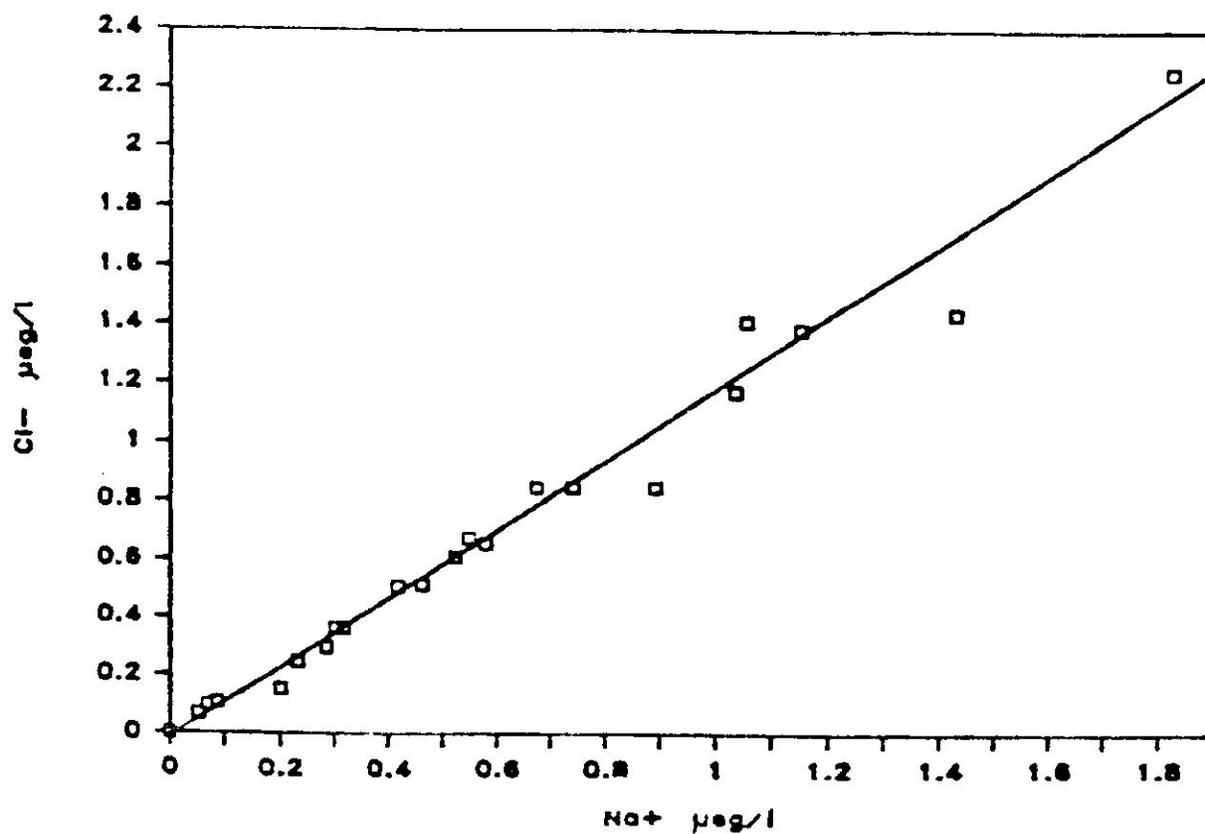


Figura 1 Relación entre las concentraciones de sodio y cloruro, en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

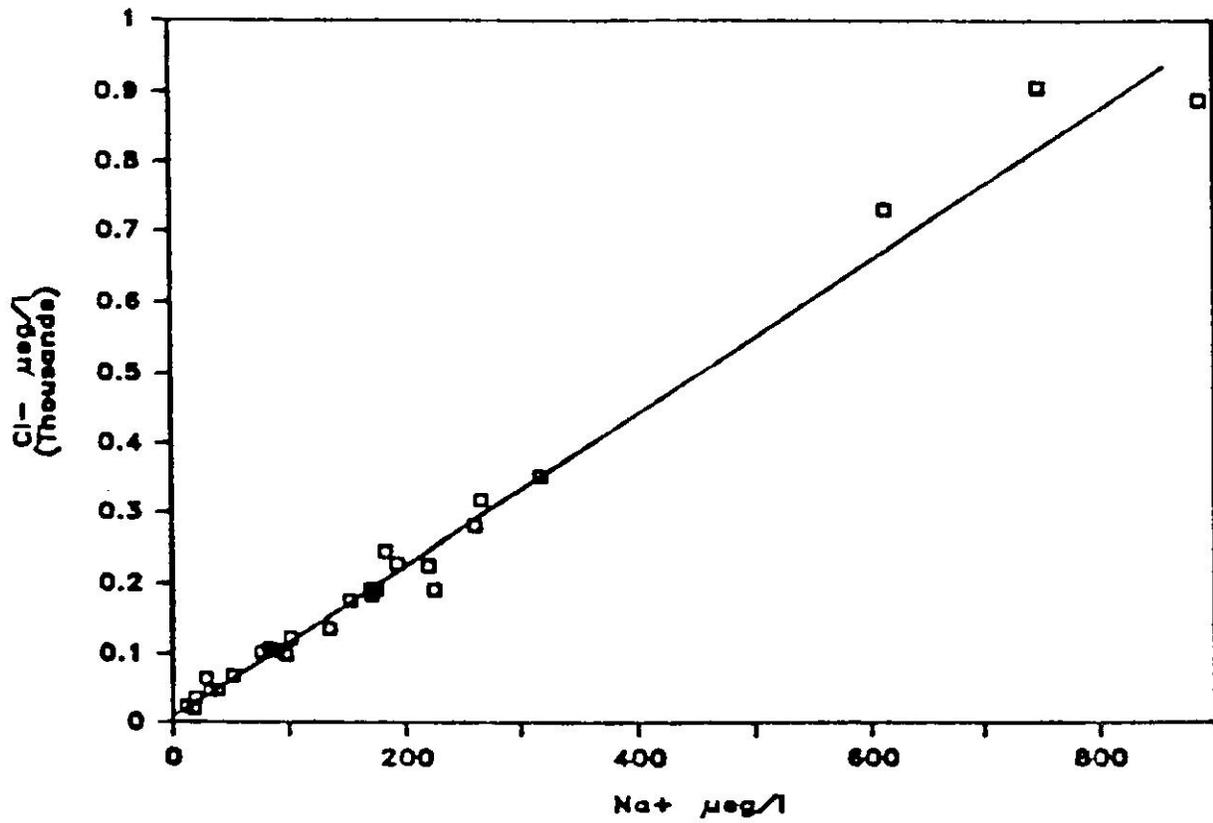


Figura 2 Relación entre las concentraciones de sodio y cloruro, en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este.

Tabla 4: Concentración iónica ($\mu\text{eq/L}$) de la fracción no proveniente del océano para las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984 - 85.

Fecha	SO4	Ca	Mg	K	Cl
19-Jun-84	14.66	106.91	52.22	1.61	11.57
28-Jun-84	30.84	11	-0.15	2.15	3.04
03-Jul-84	8.69			3.54	9.99
05-Jul-84	6.18	6.69	0.49	0.9	6.63
18-Jul-84	34.13			15.67	31.67
20-Jul-84	23.89	24.51	-3.04	4.46	-6.44
23-Jul-84	26.02	67.12	12.63	4.01	-12.56
26-Aug-84	26.13	23.47	17.3	-0.97	-2.05
30-Aug-84	42.88	74.68	8.86	6.95	8.31
01-Sep-84	9.09	10.21	0.19	1.96	-14.76
24-Sep-84	21.42	13.67	7.27	19.55	30.27
07-Oct-84	13.26	22.9	14.41	2.02	7.81
13-Nov-84	8.6	14.75	6.47	0.99	-2.61
26-Nov-84	18.91	47.45	81.34	1.83	7.3
28-Dic-84	12.61	43.88	-45.15	8.6	
11-Feb-85	30.24	15.82	3.25	1.25	
28-Feb-85	47.67	80.51	-0.87	12.91	
14-Mar-85	-98.43	105.51	-36.59	16.37	
13-Abr-85	8.19	40.54	13.51	5.01	
18-May-85	16.33	15.49	-20.58	-0.63	
22-May-85	31.91	58.76	1.86	1.09	-295.7
12-Jun-85	25.55	44.27	-3.7	1.82	-30.83
18-Jun-85	59.58	39.99	-3.61	0.96	-17.89
07-Jul-85	16.64	91.46	5.08	17.06	-70.28
11-Jul-85	12.28	38.06	1.44	4.72	1.57
12-Jul-85	26.85	69.92	-3.11	8.08	-22.25
14-Jul-85	3.59	5.27	-7.9	0.42	0.74
15-Jul-85	1.96	4.69	-0.03	3.18	-2.19
22-Jul-85	16.81	11.96	-4.26	9.02	-16.65
02-Aug-85	21.06	9.52	0.03	1.35	3.56
15-Aug-85	38.32	68.4	-19.85	45.84	13.53
16-Aug-85	148.91	130.79	-3.87	113.93	29.13
19-Aug-85	24.67	34.74	-0.21	1.52	-12.77
30-Aug-85	0	0	0	0	0
03-Sep-85	10.81	16.06	-0.08	2.16	-21.86
09-Sep-85	13.75	18.56	1.34	0.85	11.24

Tabla 5: Concentración iónica ($\mu\text{eq/L}$) de la fracción no proveniente del océano para muestras de agua de nubes, Pico del Este, 1984 - 85.

FECHA	SO4	Ca	Mg	K	Cl
12-Jun -84	22.82	4.43	0.65	5.37	14.48
13-Jun -84	40.89	16.06	301.67	3.01	-6.10
19-Jun -84	111.22	105.34	14.27	13.61	-19.61
20-Jun -84	143.46	74.48	21.25	18.11	119.21
21-Jun -84	76.99	32.87	3.73	5.93	59.97
28-Jun -84	95.91	23.92	32.03	19.78	-18.91
03-Jul -84	51.17	28.24	0.96	-6.60	12.73
05-Jul -84	7.43	6.69	0.49	0.90	6.63
18-Jul -84	280.91			30.15	-37.76
23-Jul -84	155.61	181.69	4.99	13.07	-0.90
24-Jul -84	110.81	165.44	-3.36	24.11	-197.05
19-Aug -84	122.08	4.85	-36.71	14.62	-23.47
24-Sep -84	86.45	103.51	16.37	9.93	-81.27
07-Oct -84	9.93	28.49	-78.09	4.57	-238.56
13-Nov -84	46.76	57.63	16.84	9.12	5.47
26-Nov -84	24.72	0.65	-84.83	3.35	19.70
28-Dec -84	44.01	59.47	-17.81	5.97	
11-Feb -85	42.74	20.71	-1.28	2.08	
28-Feb -85		262.89	-25.63	38.65	
14-Mar -85	43.71	13.53	-16.32	-1.55	
18-May -85	138.32	194.22	-2.54	7.96	
22-May -85	199.39	228.14	55.03	17.70	176.30
01-Jun -85	161.43	89.82	13.67	38.50	-36.14
18-Jun -85	212.54	423.44	18.01	23.22	33.57
07-Jul -85	67.10	89.54	-3.49	10.57	-26.06
15-Jul -85	125.32	165.56	40.10	5.84	35.76
22-Jul -85	242.60	144.73	100.92	21.62	
02-Aug -85	0.00	0.00	0.00	0.00	
30-Aug -85	1.98	199.56	2.27	-0.01	0.67

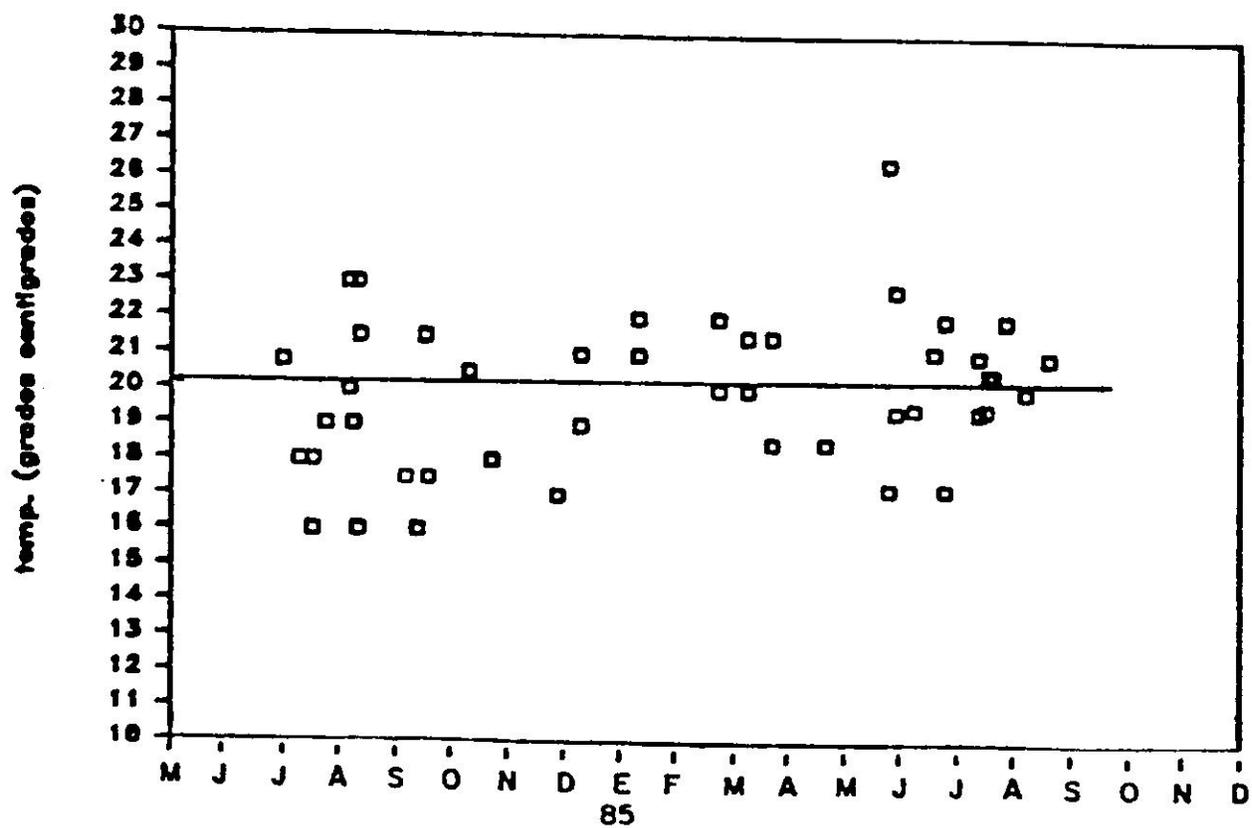


Figura 3 Temperaturas registradas durante la etapa experimental, Pico del Este, Luquillo.

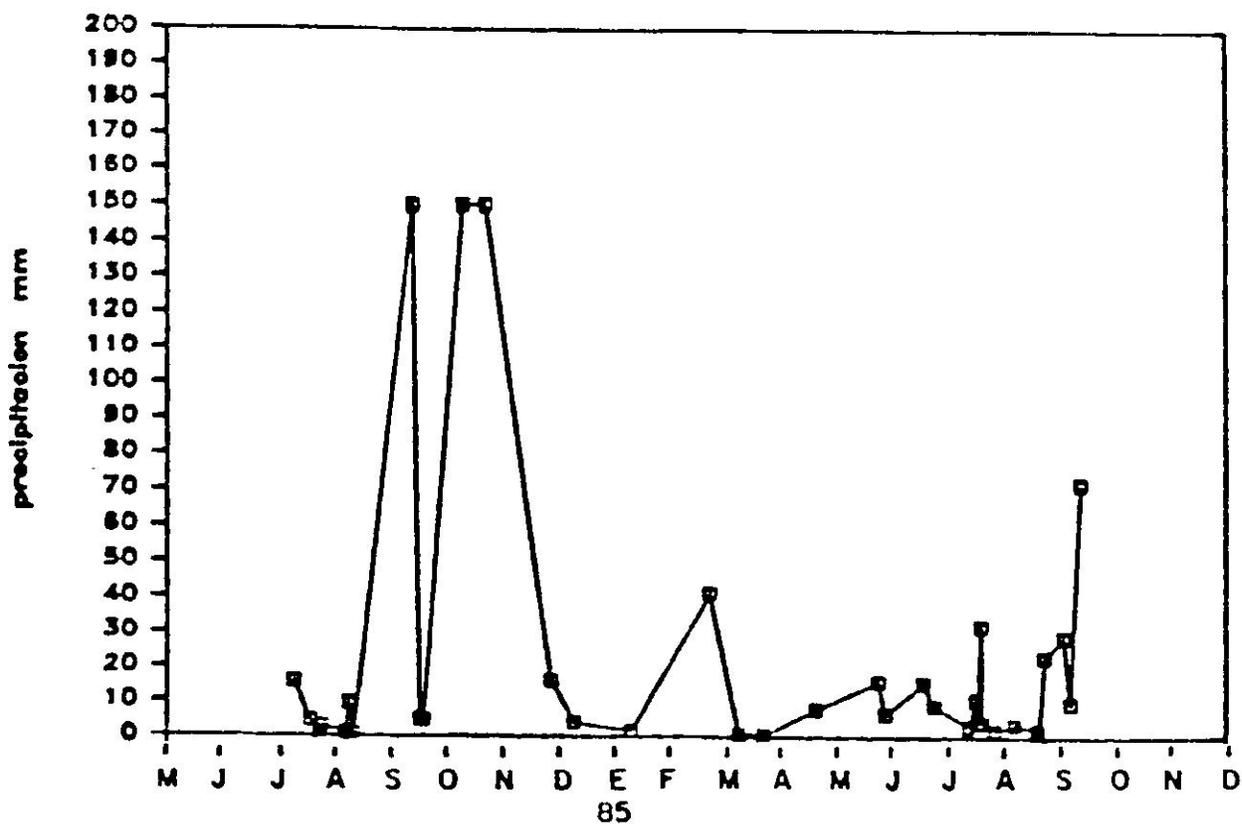


Figura 4 Precipitación registrada durante la etapa experimental, Pico del Este, Luquillo.

conductancia promedio para las muestras de agua de lluvia fue de 40.50 ± 38.43 μmhos , mientras para las muestras de agua de nubes fue 99.33 ± 84.36 μmhos , ésta fue tomada a temperatura ambiental (25°C).

Al analizar los datos obtenidos, se encontró que el pH del agua de nubes recolectada al este de Puerto Rico fluctuó entre 4.13 y 6.73 (Figura 5), mientras que en el agua de lluvia el pH fluctuó entre 4.48 y 6.95 (Figura 6). El pH promedio del agua de lluvia fue de 5.57 ± 0.63 y el de nubes fue de 5.26 ± 0.77 (Tabla 6). Es de señalar que las muestras, en su mayoría, no presentaron partículas de polvo. Sin embargo, hubo diferencia significativa en cuanto al pH de las muestras que dieron positivo para la presencia de partículas de polvo y las que no (Tabla 7).

Los resultados del análisis de prueba de t para los parámetros: pH, H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , NO_3^- , $\text{SO}_4^{=*}$, $\text{SO}_4^=$ y Cl^- en las muestras de agua de lluvia y nubes correspondientes, demostraron que éstas son estadísticamente diferentes, excepto para el pH y el K^+ (Tabla 8). De igual modo, los resultados del análisis de prueba de t para los parámetros arriba mencionados, en las muestras de agua de lluvia y nubes tomadas simultáneamente, demostraron que son estadísticamente diferentes para todos los iones excepto para pH y H^+ (Tabla 9). El análisis del exceso de $\text{SO}_4^=$ para las muestras totales y simultáneas, utilizando para ello una prueba de t (Tabla 10), reflejó que hay diferencia estadística significativa entre las muestras de agua de

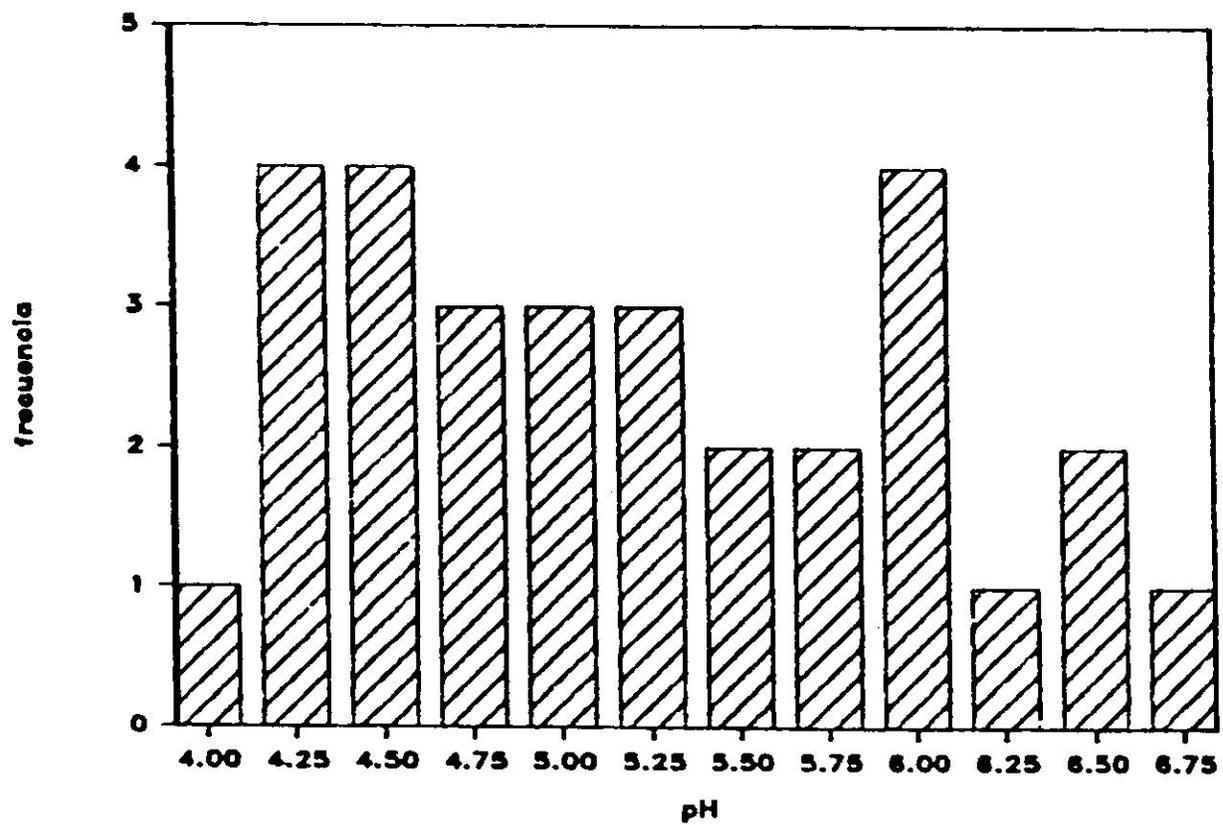


Figura 5 Distribución de frecuencia del pH en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

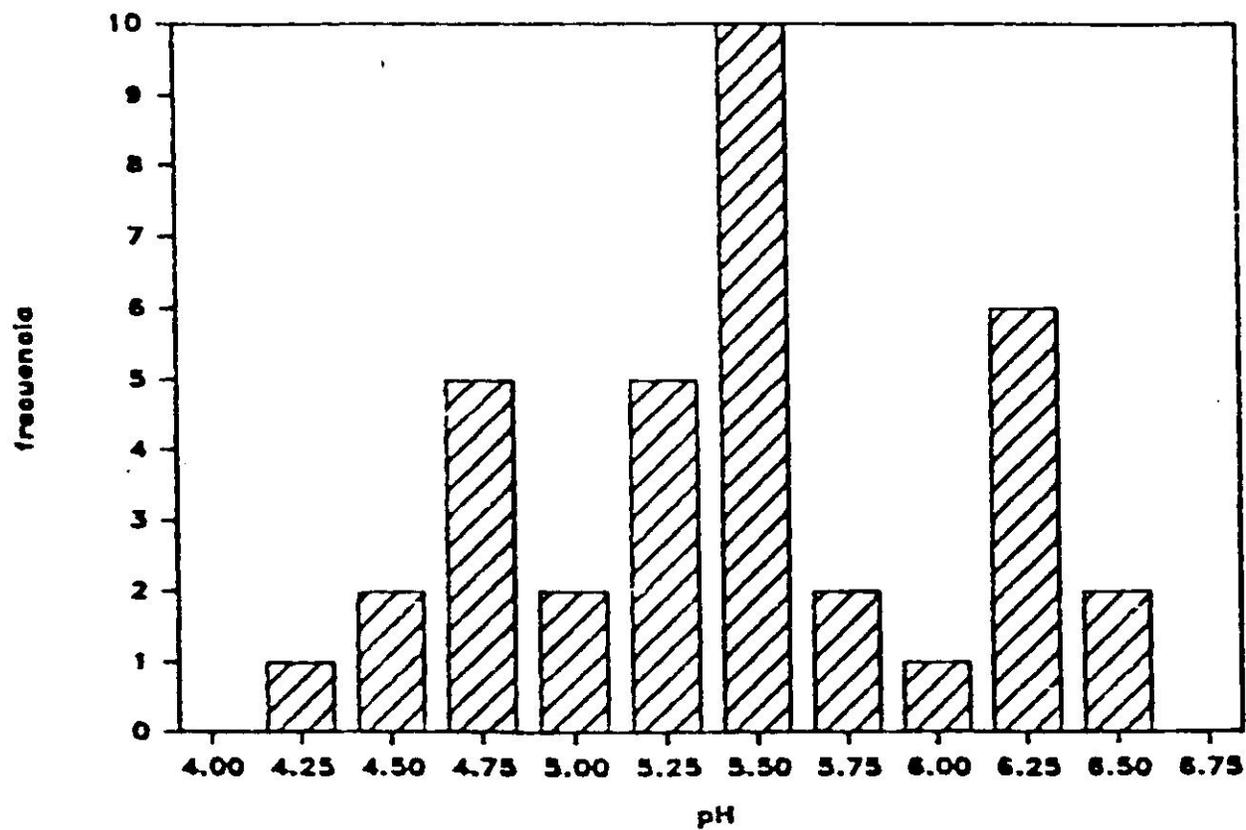


Figura 6 Distribución de frecuencia del pH en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.

Tabla 6: Valores promedio ($\mu\text{eq/L}$) de los constituyentes químicos y parámetros meteorológicos que afectan la calidad del agua de nubes y lluvia, Píco del Este, 1984 - 85.

Variable	Tipo	Promedio	D. S.	Varianza	Valor	Valor
pH	1	5.26	0.77	0.6	4.13	6.84
	2	5.57	0.63	0.39	4.48	6.95
H	1	15.86	18.98	360.29	0.14	74.13
	2	6.37	7.86	61.76	0.11	33.11
NH ₄	1	30.21	26.61	717.95	0.01	116.42
	2	10.79	30.14	839.85	0.01	171.86
NO ₃	1	54.67	57.87	3280.91	0.01	200.82
	2	8.91	7.39	56.39	0.01	31.94
Cl	1	675.27	568.78	326512.3	1.69	2256.8
	2	216.81	234.1	51413.67	19.18	905.54
SO ₄	1	168.69	110.46	13573.9	2.08	406.19
	2	49.76	45.12	2053.14	4.17	239.55
Na	1	614.75	480.54	239322.7	0.87	1827
	2	221.44	229.68	52609.37	12.62	887.4
K	1	26.6	18.96	388.33	0.01	76.45
	2	14.02	23.46	540.1	1.02	130.41
Mg	1	149.83	122.73	15595.52	2.47	435.98
	2	53.75	43.95	1993.1	0.99	166.17
Ca	1	127.26	111.53	12659.39	7.49	474.05
	2	51.4	48.81	1279.91	5.49	163.67
Cl*	1	-170.37	426.55	181944.9	-1993.17	186.84
	2	-75.09	201.54	40619.53	-943.6	36.62
SO ₄ *	1	81.95	92.87	8629.58	-207.91	280.92
	2	20.95	32.34	1045.94	-98.43	148.91
K*	1	13.05	11.65	8069.39	-6.39	39.89
	2	9.31	20.33	1399.7	-0.9	114.47
Mg*	1	4.61	78.59	6176.7	-235.01	301.67
	2	0.4	21.91	480.42	-45.15	81.34
Ca*	1	89.35	102.36	10477.17	-45.25	423.67
	2	37.66	34.8	1211.06	-8.02	130.79
Alc.	1	33.39	29.8	888.06	0	123.31
	2	8.97	23.06	531.81	-0.18	137.16
Mg/Na	1	0.35	0.53	0.28	0	2.84
	2	0.4	0.63	0.39	0	2.83
Cond.	1	97.51	85.9	7379.11	4.2	350
	2	40.5	38.43	1476.96	2.7	159.06
SO ₄ */NO ₃	1	11.18	37.47	1404.19	0.418	197.47
	2	46.86	242.41	58761.67	0.229	1375.1
Temperatura (C)		20.01	2.16	4.41	16	26.4
Precip. (mm)		22.53	41.97	1719.86	0.4	150

Notas: Cond. = conductancia (umhos)
 1 = nubes
 2 = lluvia
 * = fracción iónica no
 proveniente del océano
 Alc. = Alcalinidad

Tabla 7: Influencia de las partículas de polvo sobre el pH.

Tipo de muestra	ausencia polvo	pH	presencia polvo	pH	Total muestras	pH muestra
Agua de nubes	22	4.85	8	5.91	30	5.27
Agua de lluvia	29	5.25	7	6.25	36	5.57
Total muestras	51		15		66	

Tabla 8: Resultados del análisis de prueba t para cada uno de los iones en las muestras de agua de lluvia y nubes, Píco del Este, 1984 - 85.

Variable	Valor de T	G. L.	Probabilidad
pH θ	-1.8	64	0.076
H	2.73	64	0.008
Na	3.91	64	0
K θ	1.92	64	0.059
NH ₄	2.64	64	0.01
Mg	3.83	64	0
Ca	3.34	64	0.001
NO ₃	4.29	64	0
SO ₄	4.95	64	0
SO ₄ *	3.69	64	0
Cl	3.09	64	0.003

Nota: G. L. - grados de libertad
 θ - no hubo diferencia estadística
 * - exceso

Tabla 9: Resultados del análisis de prueba t para cada uno de los iones en las muestras de agua de lluvia y nubes tomadas simultáneamente, Pico del Este, 1984 - 85.

Variable	Valor de T	G. L.	Probabilidad
pH _e	-0.28	44	0.779
H _e	1.07	44	0.289
Na	2.87	44	0.006
K	2.65	44	0.011
NH ₄	4.15	44	0
Mg	2.49	44	0.017
Ca	2.55	44	0.014
NO ₃	3.11	44	0.003
SO ₄	3.91	44	0
SO ₄ *	2.73	44	0.009
Cl	2.27	44	0.028

Nota: G. L. - Grados de Libertad
 0 - no hay diferencia estadística
 * - exceso

Tabla 10: Resultado del análisis de prueba t para el exceso de SO₄ en muestras simultáneas y totales, Pico del Este, 1984 - 85.

Muestra	Grupo	Eventos	G.de L	T	Probabilidad
Simultanea	1	23	44	2.27	0.03
	2	23			
Total	1	30	64	3.09	0
	2	36			

Nota: 1 - nubes
 2 - lluvia
 G de L. - grados de libertad

lluvia y nubes.

El análisis de regresión múltiple para las muestras de agua de lluvia y nubes reflejó que los iones de NH_4^+ , $\text{SO}_4^{=}$ y K^+ son los que mejor predicen la concentración de H^+ ($\mu\text{eq/L}$) para las muestras de agua de lluvia, y Ca^{++} y Mg^{++} para la de nubes (Tablas 11 y 12 respectivamente). De igual modo, el análisis de regresión múltiple para aquellas muestras de agua de lluvia y nubes tomadas simultáneamente, reflejó que los iones de Ca^{++} , Mg^{++} y Na^+ son los que mejor predicen la concentración de H^+ en las muestras de agua de nubes, mientras que NH_4^+ , $\text{SO}_4^{=}$, K^+ , Mg^{++} y Na^+ son los iones que mejor predicen la concentración de H^+ en las muestras de agua de lluvia (Tablas 13 y 14).

Se observó que existe aparentemente una relación inversa entre el pH y el volumen de muestra de agua de nubes (Figura 7). Sin embargo, no fue así para el agua de lluvia (Figura 8), donde el volumen fluctuó para ambos tipos de muestra, entre 1 y sobre 2000 mL. De igual modo, no se halló ningún tipo de relación entre el anión de $\text{SO}_4^{=}$ y H^+ para las muestras de agua de nubes, pero sí se halló una relación inversa entre el anión de $\text{SO}_4^{=}$ y el H^+ en el agua de lluvia (Figuras 9 y 10). La concentración de $\text{SO}_4^{=}$ en el agua de lluvia es menor que en las nubes, aunque la concentración para ambos tipos de muestra fue similar (0 a 400 $\mu\text{eq/L}$). Las pruebas estadísticas (prueba t) demostraron que había una diferencia estadística entre la concentración promedio de $\text{SO}_4^{=}$ en el agua de lluvia y el de nubes (Tabla

Tabla 11: Resultados del análisis de regresión múltiple para muestras de agua de nubes, Pico del Este, 1984 - 85.

Variabes independientes	Total de muestras	F	Sig. de F
Ca@	27	-3.219	0.0033
Mg@	27	3.208	0.0034
NH4	28	0.911	0.3708
NO3	27	0.126	0.9904
Cl	22	0.405	0.6891
SO4	27	0.162	0.8724
Na	28	-0.702	0.489
K	27	-0.399	0.693
SO4*	27	0.455	0.6532

Nota : F = Valor de la estadística F
 Sig. de F = Razon de significancia
 @ = iones que mejor predicen la concentración de H+
 H+ = Variable dependiente
 * = Exceso

Tabla 12: Resultados del análisis de regresión múltiple para muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984 - 85.

Variabes independientes	Total de muestras	F	Sig. de F
SO4* $\text{\textcircled{a}}$	34	-1.86	0.0721
NH4 $\text{\textcircled{a}}$	32	2.083	0.0454
K $\text{\textcircled{a}}$	35	-2.22	0.0336
Cl	29	0.815	0.4212
SO4	34	1.619	0.1156
Na	35	1.619	0.1156
Ca	33	-0.987	0.3314
Mg	33	0.173	0.8637
NO3	32	1.833	0.0764

Nota: $\text{\textcircled{a}}$ = iones que mejor predicen la concentración de H+
 * = exceso
 Sig. de F = Razon de significancia
 F = Valor de la estadística F
 H+ = variable dependiente

Tabla 13: Resultados del análisis de regresión múltiple para muestras de agua de nubes tomadas simultáneamente, Pico del Este, 1984 - 85.

Variable independiente	Razon	Sig. de F
Ca θ	-1.89	0.07
Mg θ	2.04	0.06
Na θ	-1.77	0.09
K	0.76	0.46
NH ₄	0.14	0.89
NO ₃	0.11	0.91
SO ₄	0.57	0.58
SO ₄ *	0.57	0.58
Cl	0.35	0.73

Nota: θ - ion que mejor predice [H⁺]

* - exceso

H - variable dependiente

Sig. de F - razon de significancia

Tabla 14: Resultados del análisis de regresión múltiple para muestras de agua de lluvia tomadas simultáneamente Pico del Este, 1984 - 85.

Variable independiente	Razon	Sig. de F
NH4 θ	2.08	0.05
SO4* θ	-2.02	0.06
Na θ	2.56	0.02
K θ	-3.01	0.01
Mg θ	-2.08	0.05
Ca	0.24	0.81
NO3	0.47	0.64
SO4	0	1
Cl	-0.08	0.94

Nota: θ - ión que mejor predice [H+]

* - exceso

H - variable dependiente

Sig. de f - razon de significancia

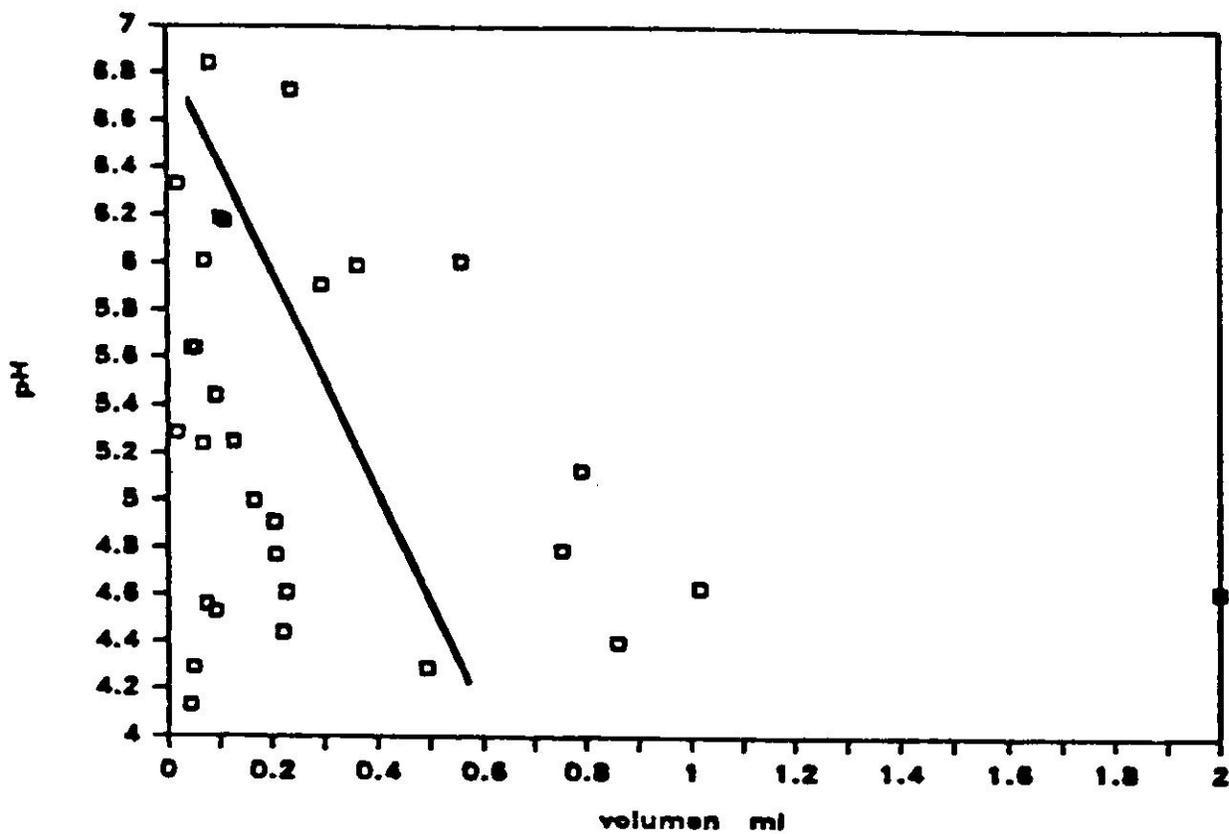


Figura 7 Relación entre el pH y el volumen en las muestras de agua de nubes, Pico del Este Luquillo.

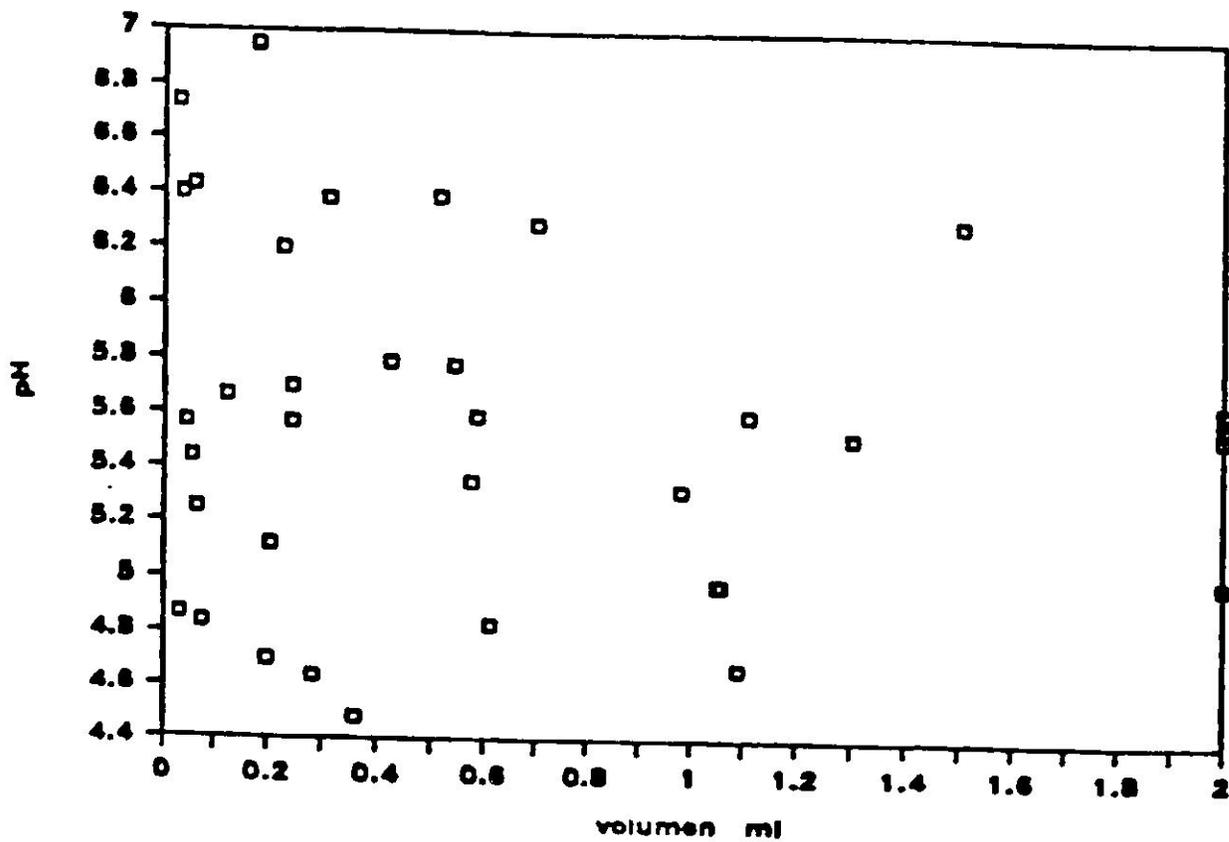


Figura 8 Relación entre el pH y el volumen en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.

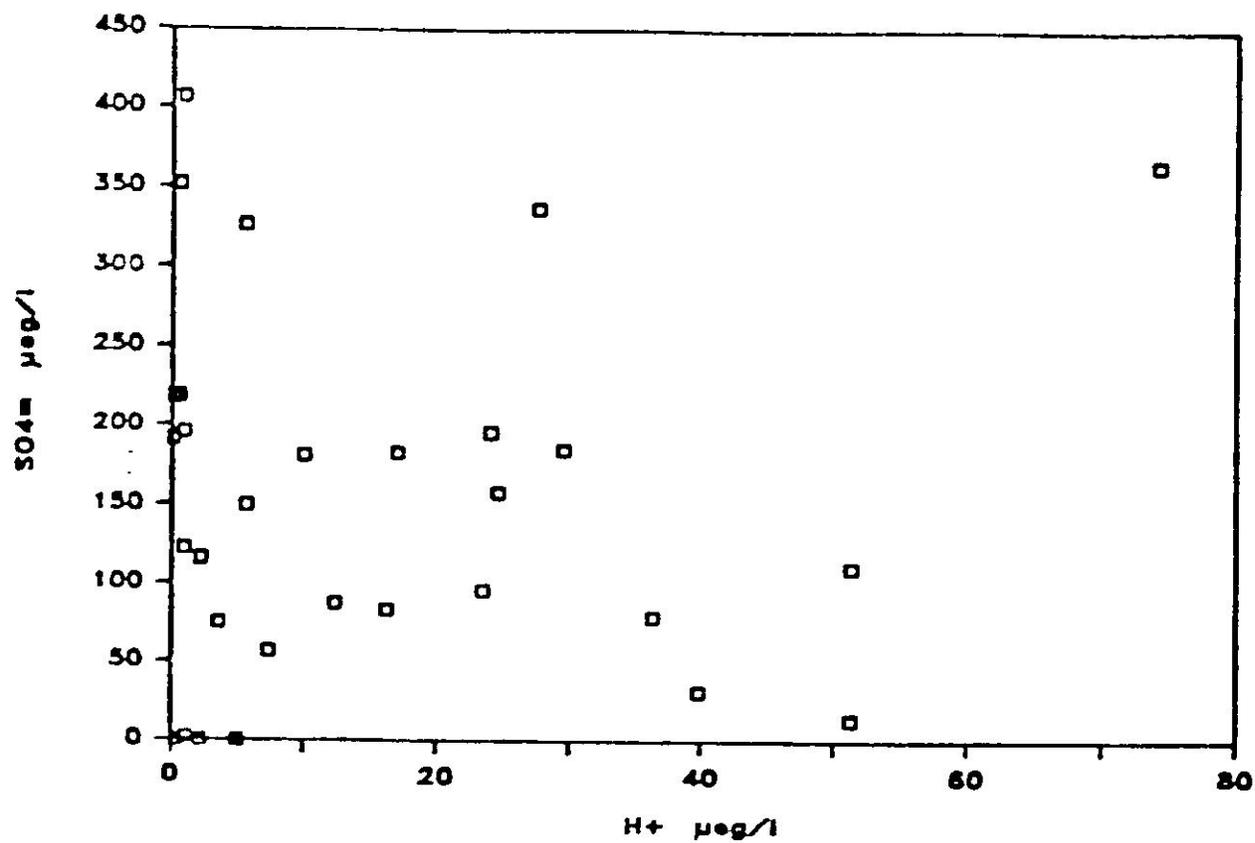


Figura 9 Relación entre las concentraciones de sulfato e hidronio en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

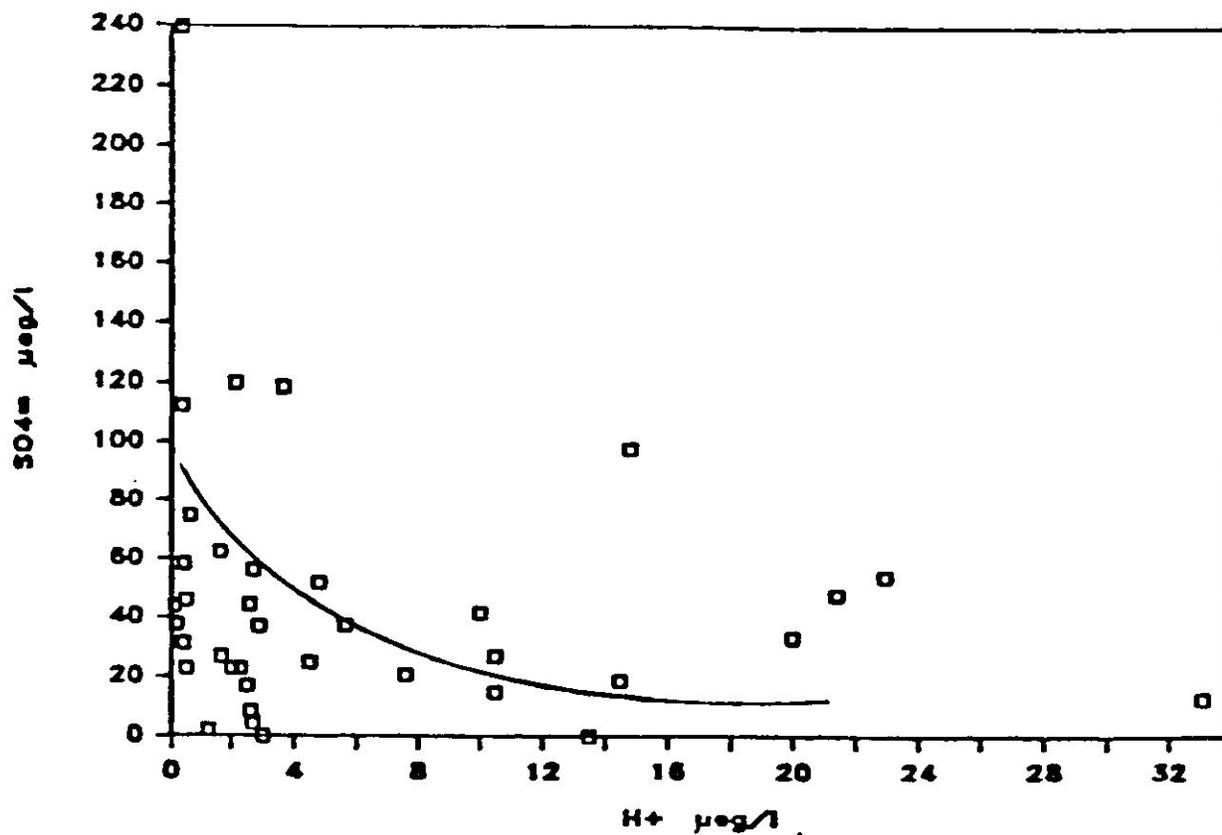


Figura 10 Relación entre la concentración de sulfato e hidronio en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este. Luquillo.

6). Igualmente, no se halló ningún tipo de relación entre el $\text{SO}_4^{=}$ y la concentración de H^+ en ambos tipos de muestras (Figuras 11 y 12), donde la concentración fue mayor para las muestras de agua de nubes que para las de lluvia. Por otro lado, existía una aparente relación inversa entre los iones de NO_3^- y H^+ en el agua de lluvia (Figura 13), no así en el agua de nubes (Figura 14). Existía además una diferencia notable entre el promedio de la concentración de NO_3^- en ambas muestras, donde la concentración de este anión fluctuó entre 0 y 220 $\mu\text{eq/L}$. De hecho, las pruebas estadísticas realizadas señalan que hubo diferencia entre la concentración promedio de NO_3^- en el agua de lluvia y el de nubes.

Hay que destacar el hecho de que en todas las relaciones señaladas anteriormente, ninguna indica con suficiente claridad la variabilidad del ion de hidronio en las muestras.

La dirección del viento puede aparentemente afectar el pH en las muestras de agua de nubes (Figura 15), ya que las muestras tomadas cuando el viento provenía del sureste (S.E.) dieron un valor promedio de pH de 4.38, el cual es menor que el valor promedio de pH para todas las demás muestras. Por la cantidad limitada de muestras, esta posibilidad debe ser estudiada en investigaciones futuras. La época del año no parece guardar relación con el pH, ya que se registraron valores fluctuantes de pH durante todos los meses de la recolección de muestra (Figuras 16 y 17).

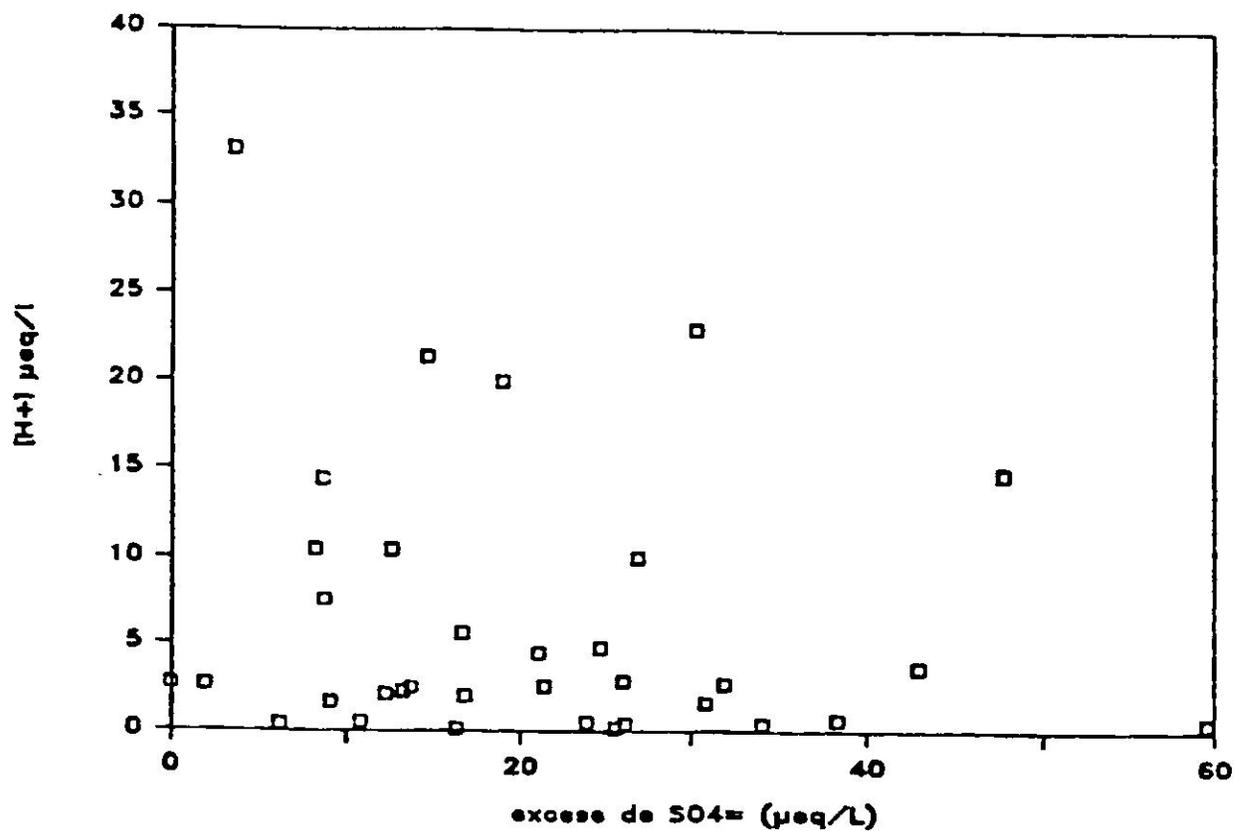
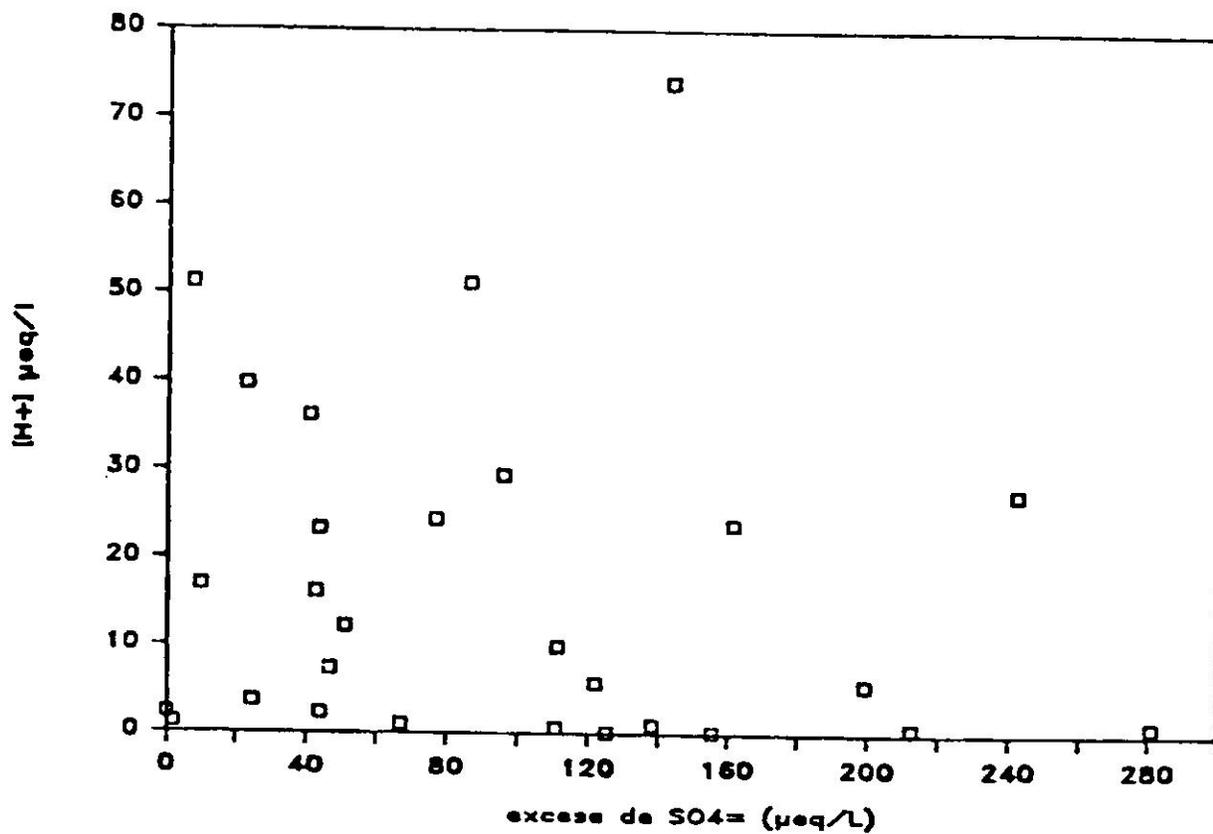


Figura 11 Relación entre la concentración de H^+ y el exceso de $SO_4^{=}$ para las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.



Figura

12

Relación entre la concentración de H^+ y el exceso de SO_4 para las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo. de lluvia

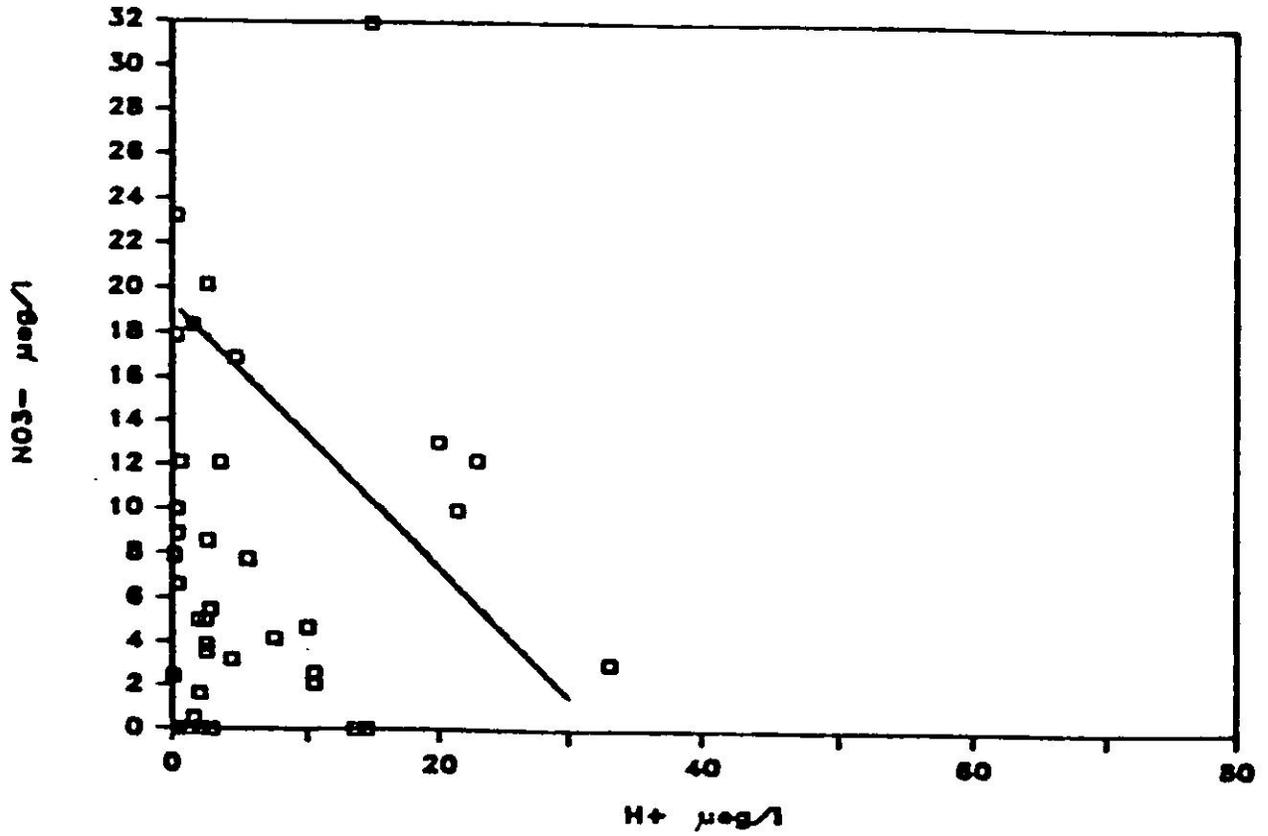


Figura 13 Relación entre la concentración de nitrato e hidronio en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.

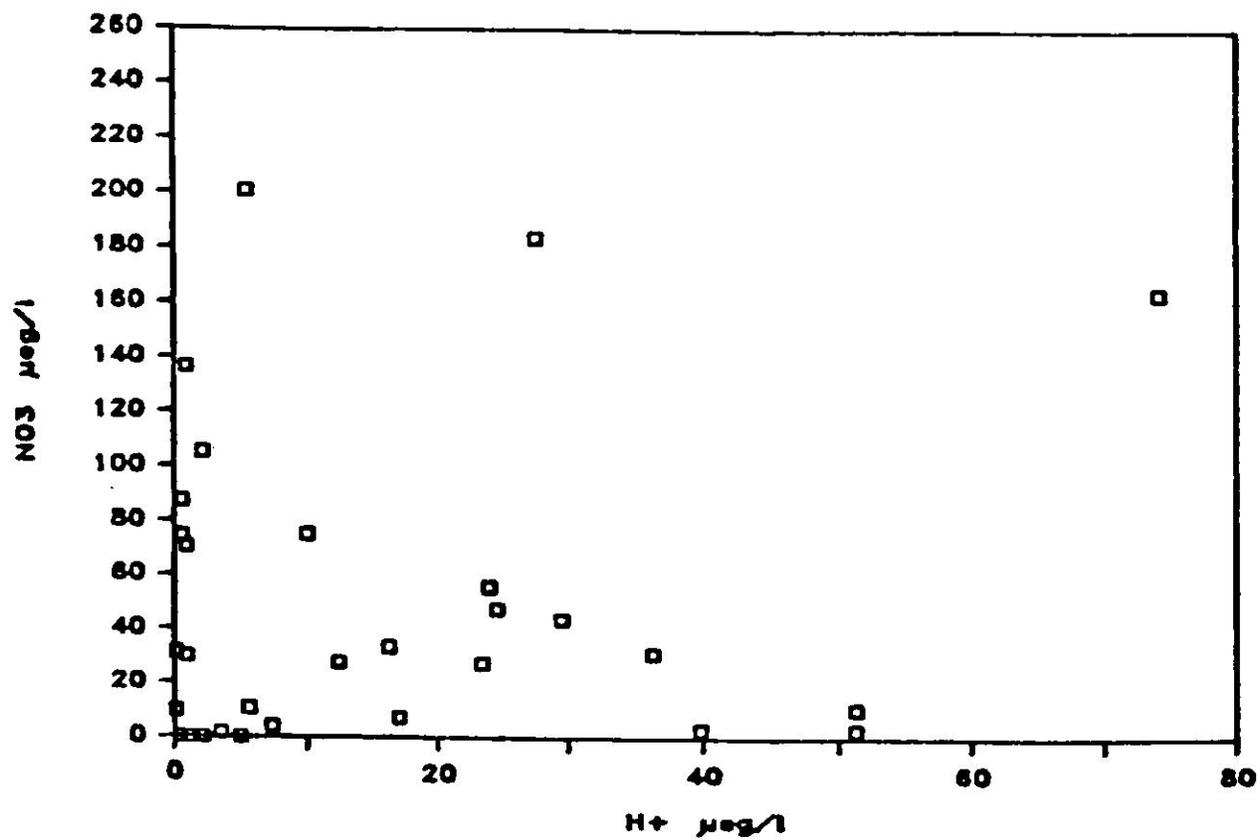


Figura 14 Relación entre la concentración de nitrato e hidronio en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

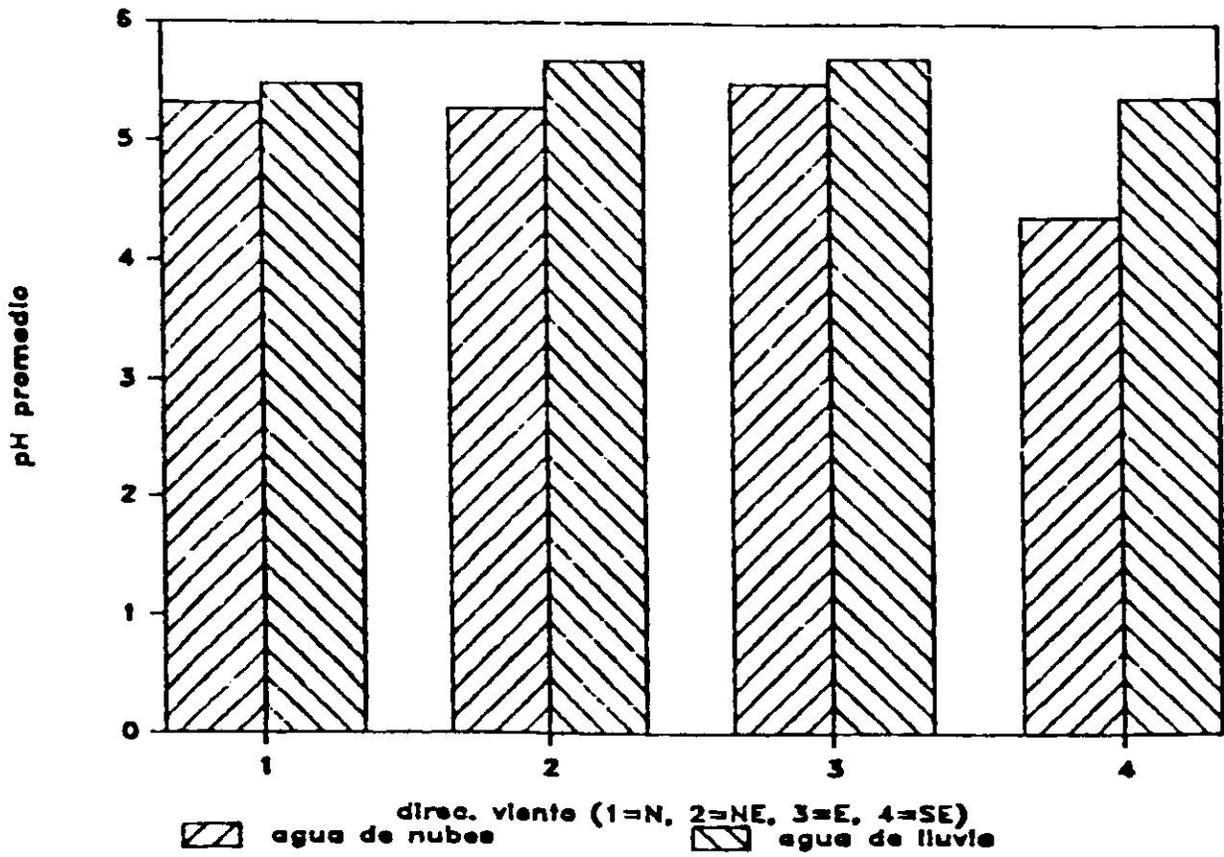


Figura 15 Influencia de la dirección del viento sobre el pH, Pico del Este, Luquillo.

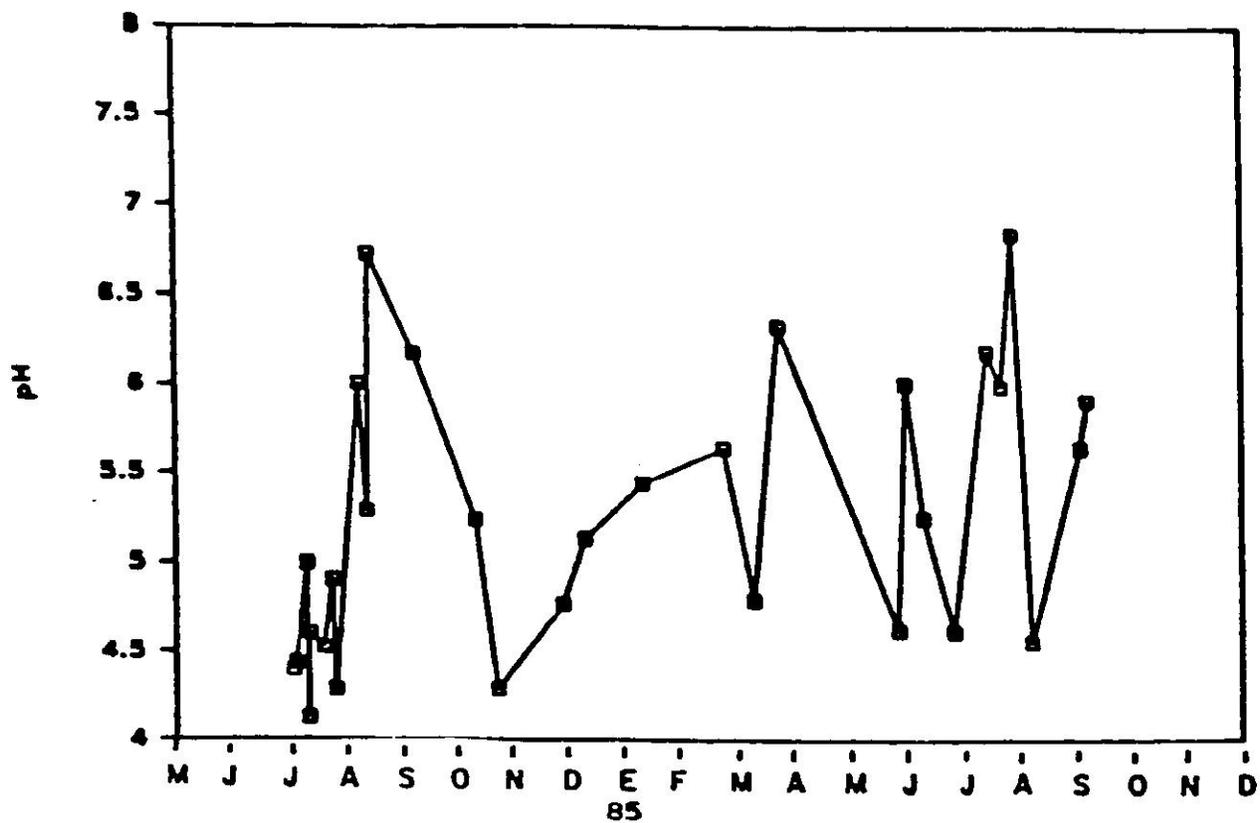


Figura 16 Variación del pH durante la recolección de las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

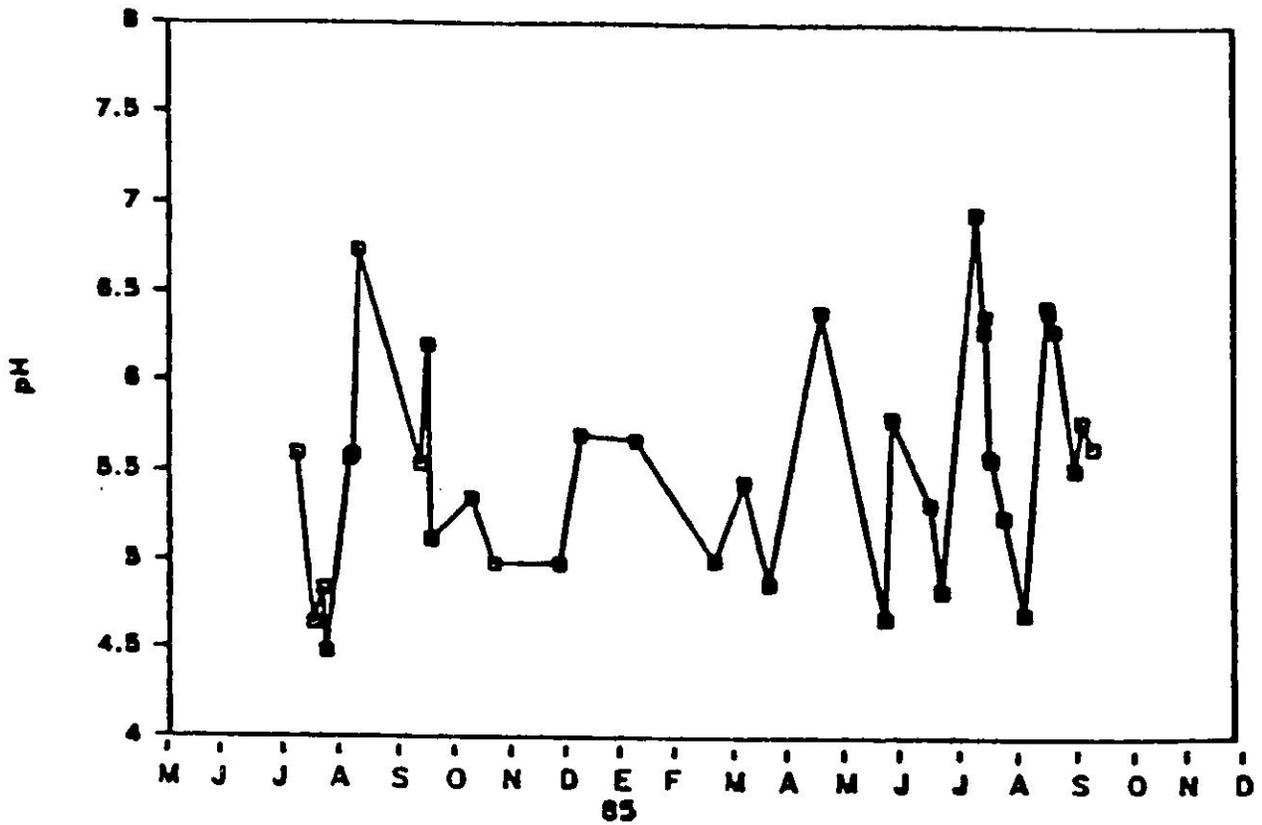


Figura 17 Variación del pH durante la recolección de las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo

Al realizar un análisis de correlación de los diferentes constituyentes químicos en el agua de lluvia y nubes (Tablas 15 y 16 respectivamente), se encontró que el ion de $\text{SO}_4^{=}$ es el que mejor predice la concentración de NO_3^- , lo cual nos hace suponer que la procedencia de ambos es de origen antropogénico. Este hecho se confirma al observar la relación entre el $\text{SO}_4^{=*}$ y NO_3^- (Figuras 18 y 19) en las muestras de agua de nubes y lluvia respectivamente, donde ocurre una relación lineal entre ambos iones. Nótese que en las muestras de agua de lluvia, los puntos se acercan más a la curva que en las muestras de agua de nubes.

El análisis de distribución de frecuencia para todos los iones en ambas muestras indica que los iones de K^+ y NO_3^- disminuyen en frecuencia a medida que aumenta la concentración; igual sucede con los iones de Ca^{++} y Mg^{++} en las nubes, y NH_4^+ en la precipitación (Figuras 20 y 21). Sin embargo, los iones restantes mostraron una distribución parecida a la distribución normal o de Poisson (Figuras 22 y 23).

En las Tablas 17 y 18, se muestran los valores de alcalinidad para las muestras de agua de lluvia y nubes respectivamente. No se encontró relación alguna entre la alcalinidad y la concentración de H^+ , tanto en las muestras de agua de nubes como en la de lluvia (Figuras 24 y 25 respectivamente). Sin embargo, la capacidad neutralizadora de los aerosoles alcalinos sobre la concentración de H^+ en las muestras es bien marcada (Figuras 26 y 27).

Tabla 15: Resultados del análisis de correlación lineal para los iones en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, 1984 - 85.

	H	NH4	NO3	Cl	SO4	Na	K	Mg	Ca
H	1								
NH4	0.339	1							
NO3	0.135	0.522	1						
Cl	0.158	0.567	0.741	1					
SO4	-0.032	0.568	0.799	0.863	1				
Na	0.138	0.547	0.681	0.988	0.84	1			
K	0.055	0.658	0.744	0.825	0.918	0.838	1		
Mg	0.256	0.441	0.692	0.823	0.724	0.674	0.674	1	
Ca	-0.38	0.018	0.492	0.481	0.678	0.462	0.526	0.405	1

Tabla 16: Resultado del análisis de correlación lineal para los iones en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984 - 85.

	H	NH4	NO3	Cl	SO4	Na	K	Mg	Ca
H	1								
NH4	-0.153	1							
NO3	0.108	0.488	1						
Cl	-0.227	0.674	0.462	1					
SO4	-0.212	0.857	0.627	0.918	1				
Na	-0.237	0.603	0.409	0.992	0.882	1			
K	-0.261	0.961	0.457	0.796	0.901	0.738	1		
Mg	-0.295	0.66	0.423	0.925	0.884	0.92	0.757	1	
Ca	-0.442	0.686	0.457	0.777	0.848	0.761	0.791	0.837	1

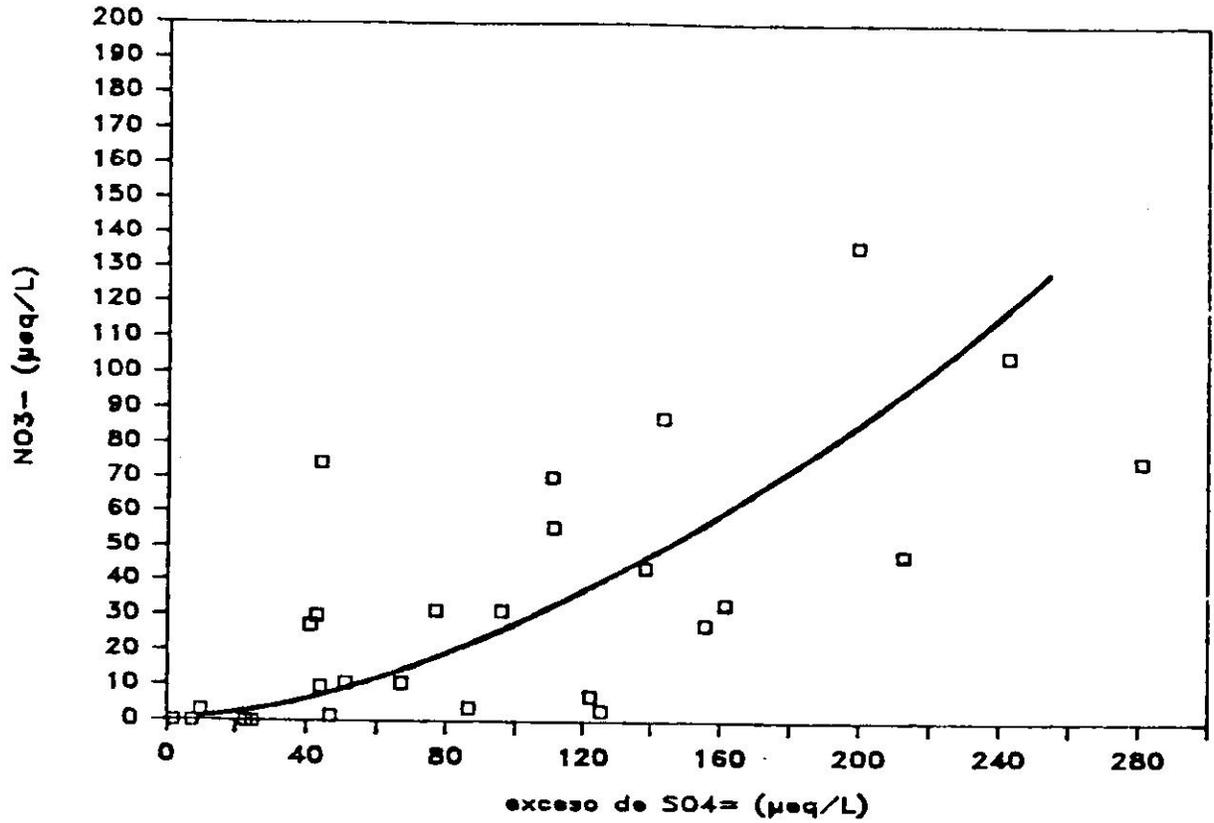


Figura 18

Relación entre la concentración del exceso de SO_4 y NO_3 ($\mu\text{eq/L}$) para las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

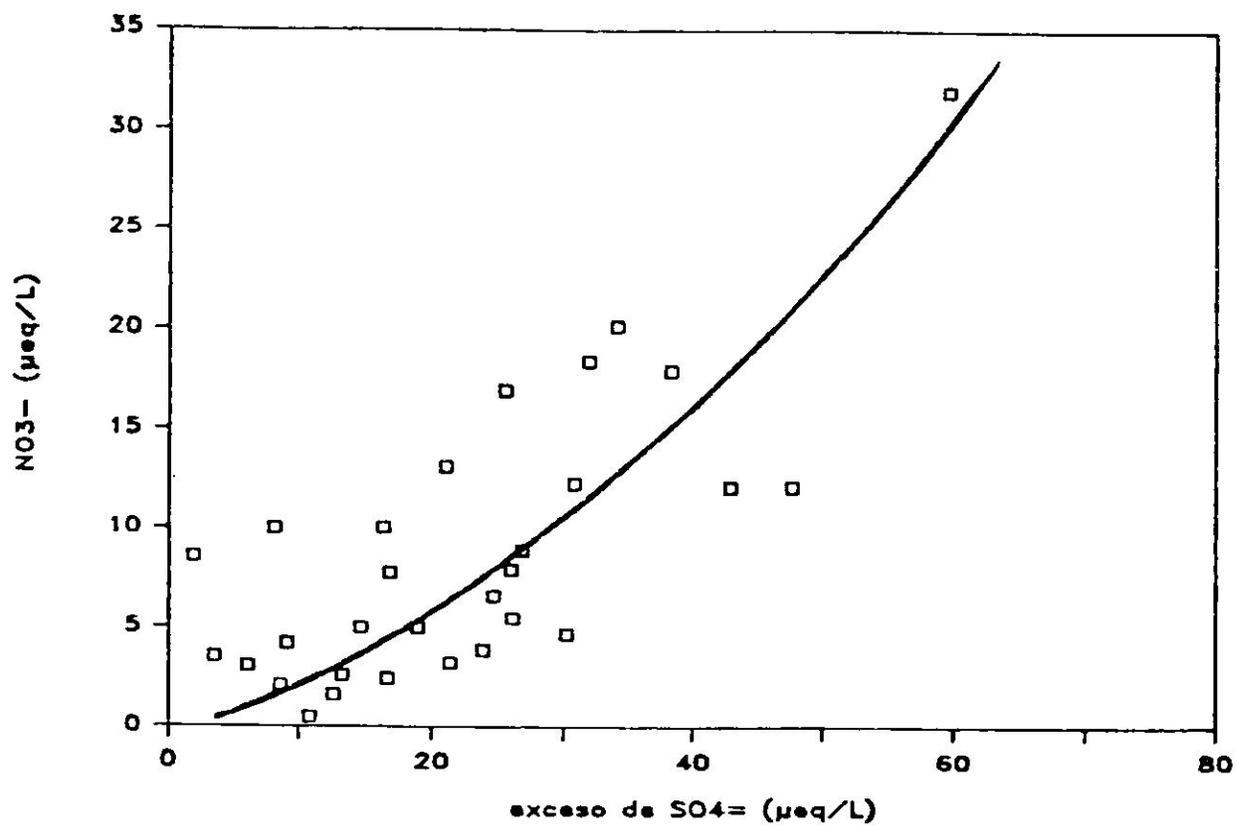


Figura 19

Relación entre la concentración del exceso de SO_4 y NO_3 ($\mu\text{eq/L}$) para las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.

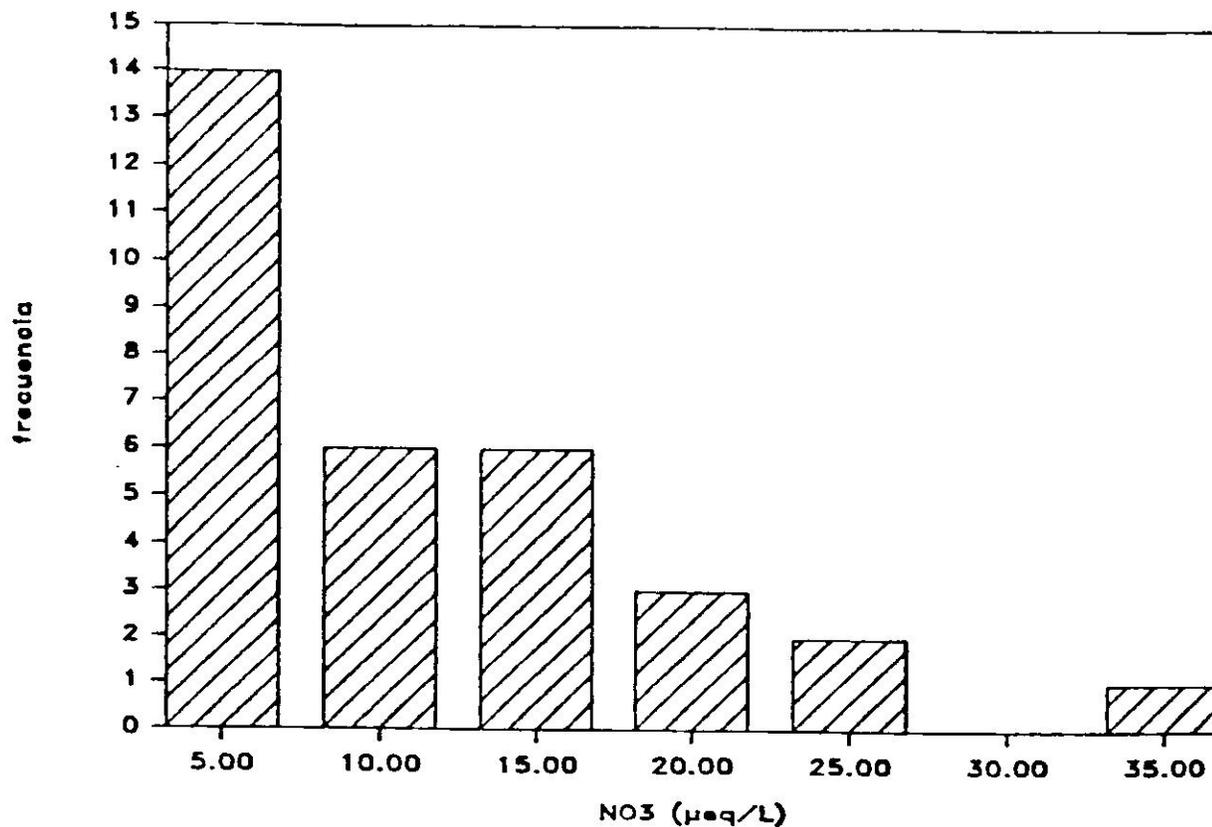


Figura 20 Distribución de frecuencia para el ion de NO₃ (µeq/L) para muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.

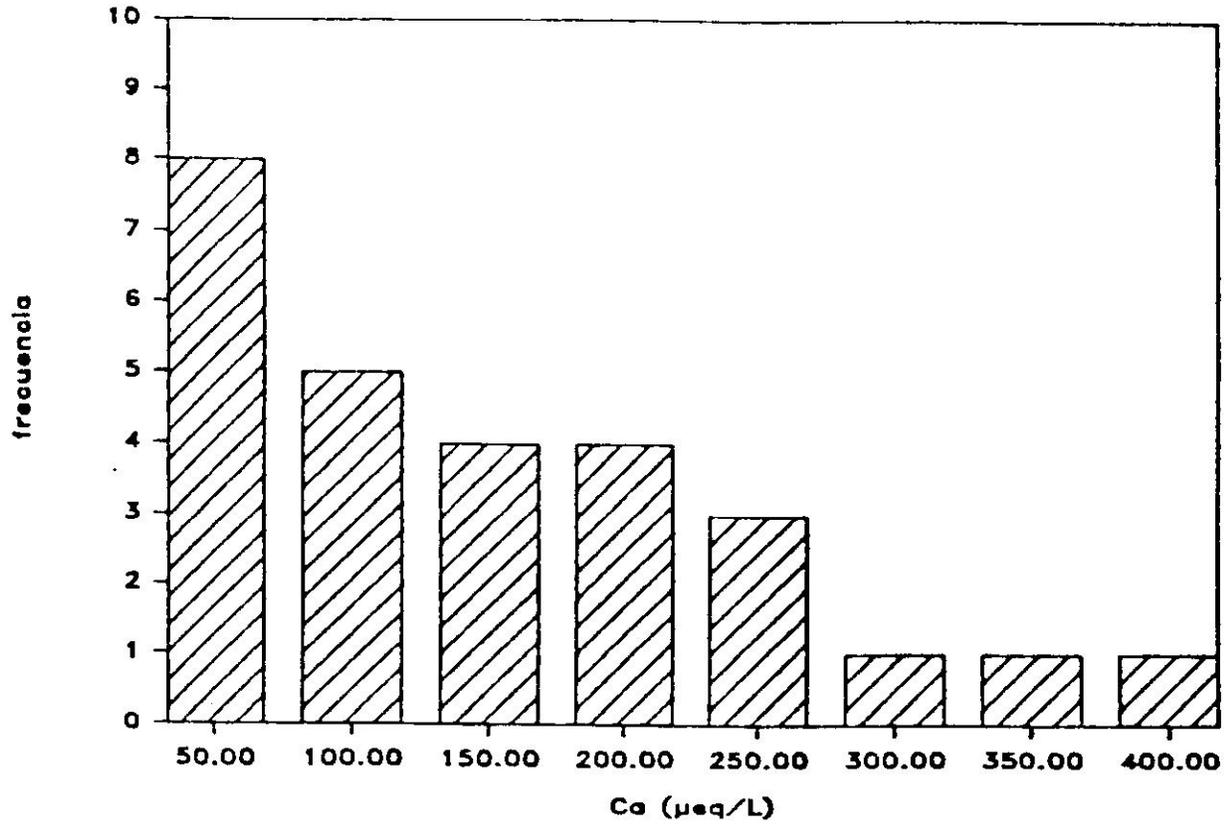


Figura 21 Distribución de frecuencia para el ion de Ca²⁺ (µeq/L) para muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

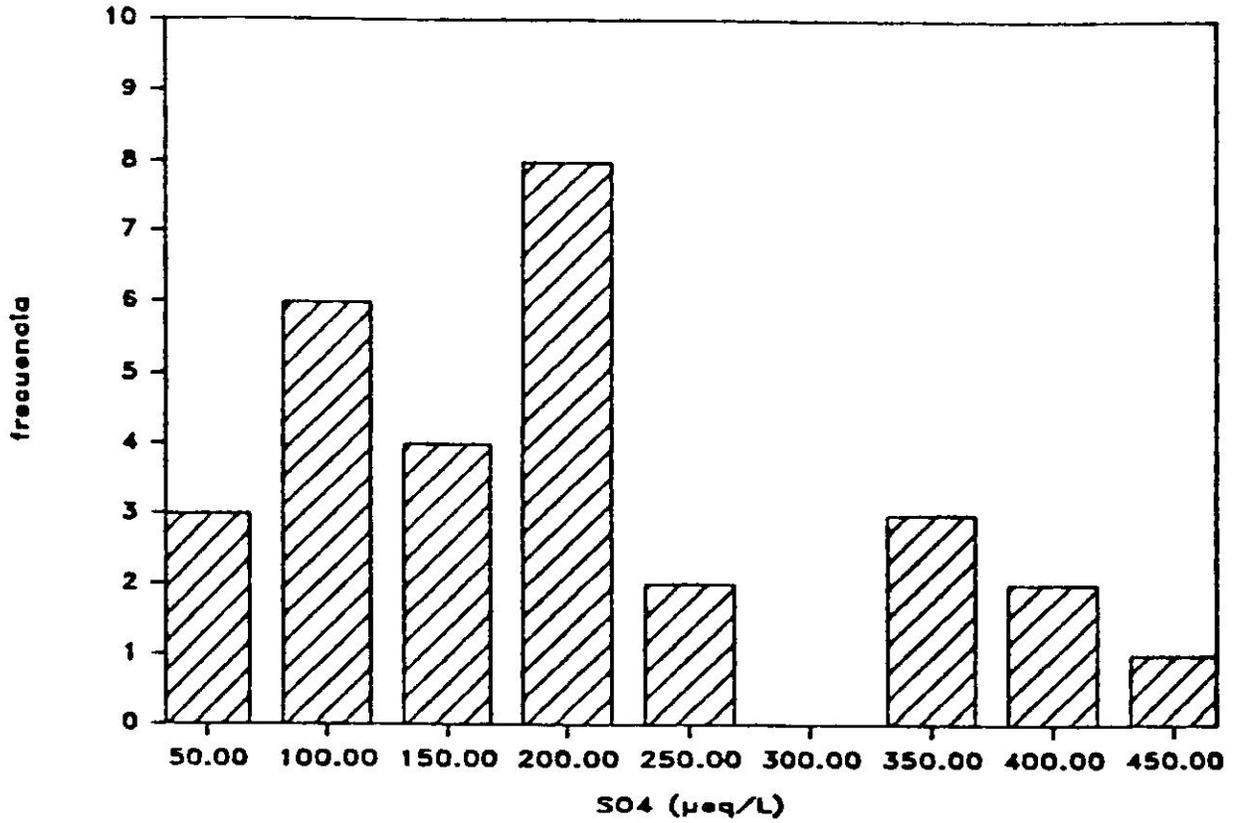


Figura 22 Distribución de frecuencia para el ion de SO_4 ($\mu\text{eq/L}$) en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

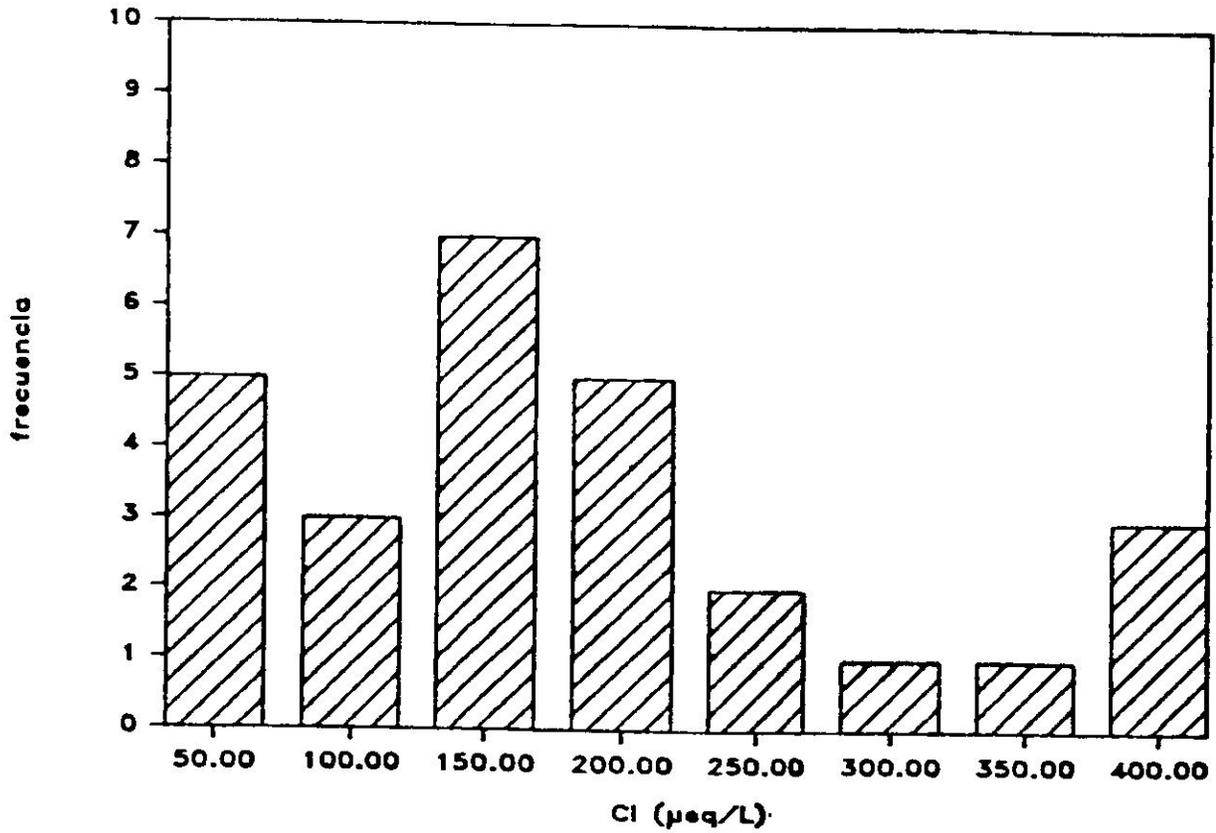


Figura 23 Distribución de frecuencia para el ion de Cl^- ($\mu\text{eq/L}$) en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo. nubes

Tabla 17: Concentración de hidronio y alcalinidad ($\mu\text{eq/L}$)
para muestras de agua de lluvia, Pico del Este,
1984 - 85.

FECHA	H	ALCALINIDAD
28-JUN-84	22.91	-14.99
05-JUL	33.11	2.79
20-JUL	2.57	32.85
23-JUL	0.18	131.61
26-AUG	2.88	39.73
30-AUG	0.63	109.25
01-SEP	7.59	30.98
24-SEP	4.47	7.88
07-OCT	10.47	45.52
13-NOV	10.47	50.48
26-NOV	2.01	220.95
28-DIC	2.14	274.97
12-JUN-85	4.79	80.71
18-JUN	14.79	1.88
07-JUL	0.11	283.96
12-JUL	0.42	141.42
14-JUL	2.63	-9.83
15-JUL	7.21	2.69
22-JUL	5.62	28.44
02-AUG	19.95	-19.05
15-AUG	0.37	169.48
16-AUG	0.41	303.16
19-AUG	0.51	54.51
02-SEP	1.66	54.82

Tabla 18: Concentración de H^+ y alcalinidad ($\mu\text{eq/L}$)
para muestras de agua de nubes, Pico del Este,
1984-85.

FECHA	H	ALCALINIDAD
12-JUN-84	39.81	-35.43
13-JUN	36.81	596.7
19-JUN	10.01	118.11
20-JUN	74.13	33.17
21-JUN	24.55	-28.82
28-JUN	29.51	75.95
05-JUL	51.29	0.29
24-JUL	0.19	138.27
19-AUG	0.66	415.99
24-SEP	5.75	-190.55
07-OCT	51.29	192.7
13-NOV	16.98	243.64
26-NOV	7.41	87.56
28-DIC	3.63	-141.93
01-JUN	5.62	-18.96
18-JUN	23.99	-1.82
07-JUL	0.65	580.09
15-JUL	1.02	132.81
22-JUL	0.14	217.04

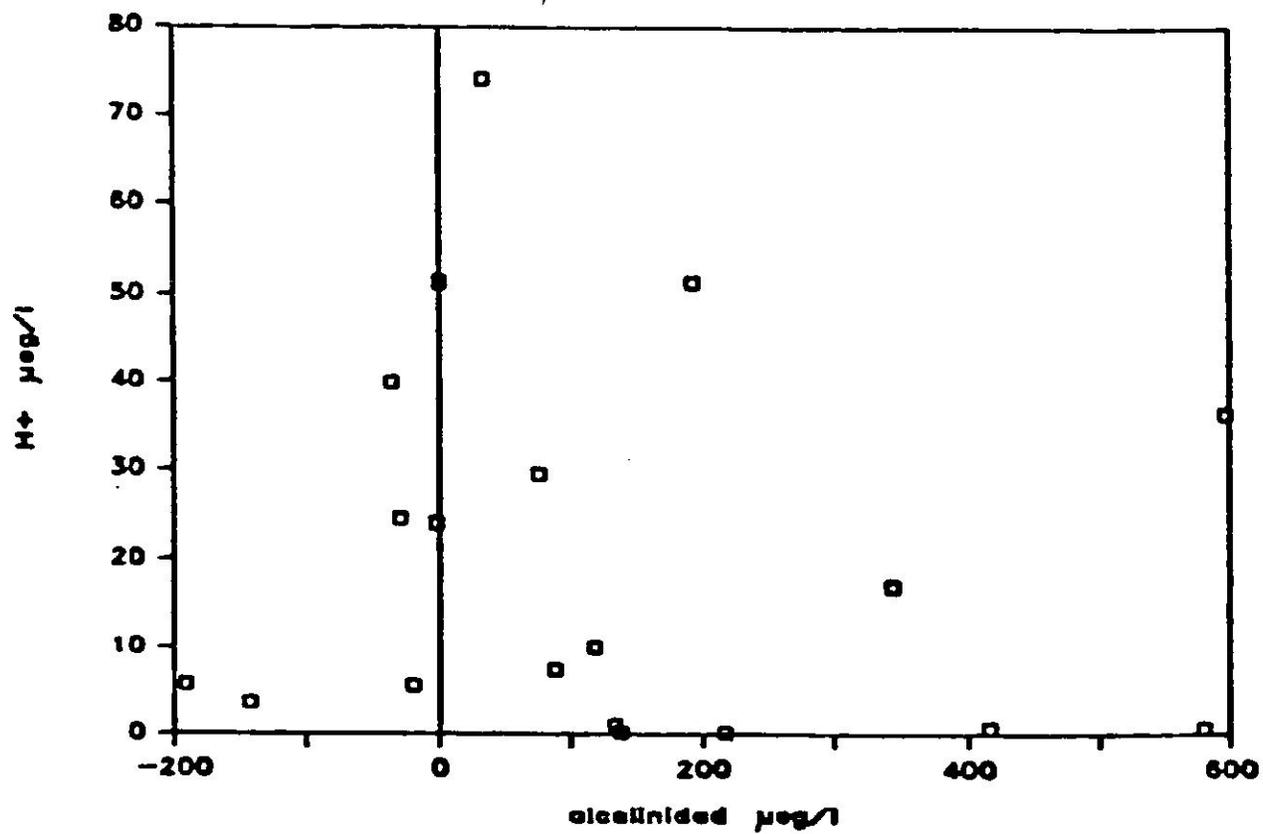


Figura 24 Relación entre la concentración de hidronio y la alcalinidad en las muestras de agua de nubes, Pico del Este, Luquillo.

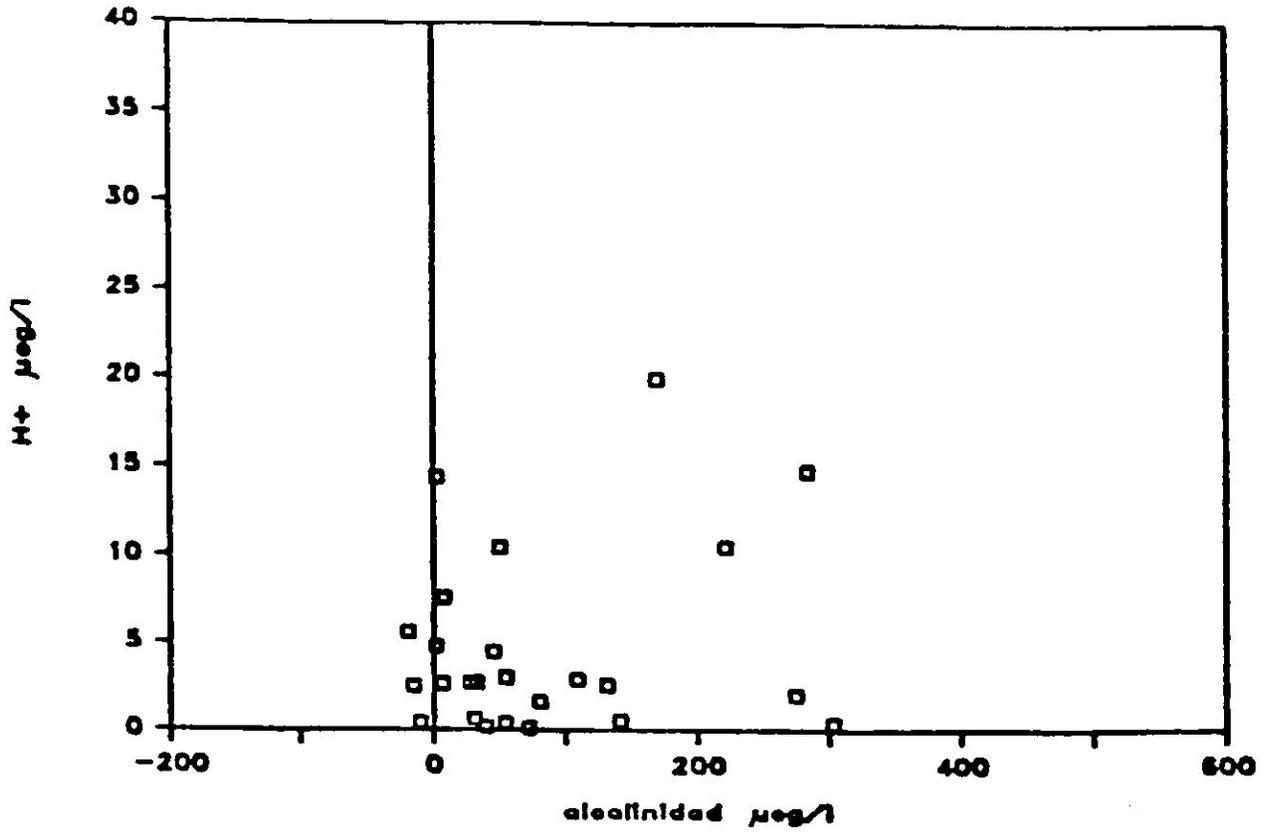


Figura 25 Relación entre la concentración de hidronio y la alcalinidad en las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.

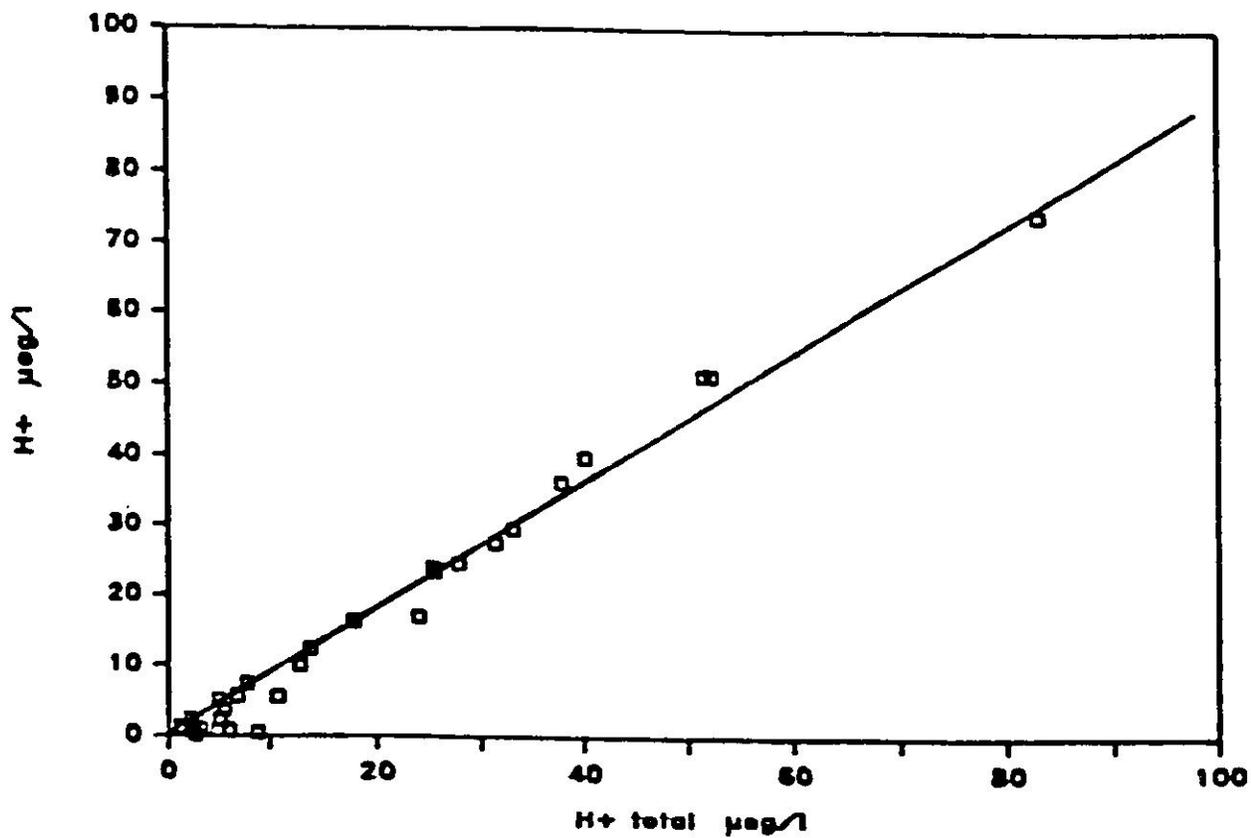


Figura 26 Relación entre la concentración de H^+ y H^+_T ($\mu\text{eq/L}$) para las muestras de agua T de nubes, Pico del Este, Luquillo.

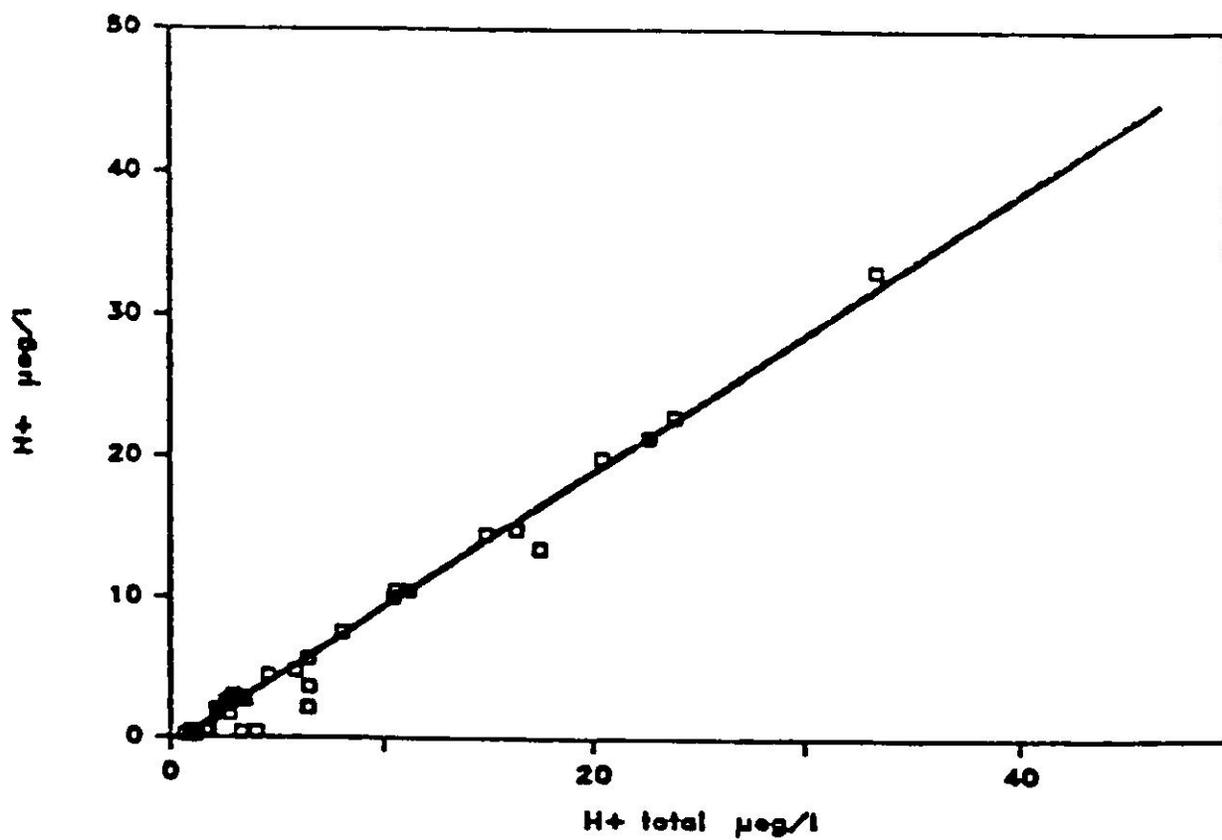


Figura 27 Relación entre la concentración de H^+ y H^+T ($\mu\text{eq/L}$) para las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, Luquillo.

Se indica en las Tablas 19 y 20: 1) el día en que fueron tomadas las muestras, 2) el tiempo transcurrido durante la recolección de las mismas, 3) momento en que fueron tomadas las muestras, 4) el volumen de muestra en gramos, 5) la temperatura ambiental durante el período de recolección, 6) la precipitación pluvial en milímetros (mm), 7) la conductancia de la muestra en μmhos , 8) la dirección y fuerza del viento y 9) si las muestras contenían o no partículas de polvo.

Tabla 19: Parámetros ambientales durante la recolección de las muestras de agua de nubes, Pico del Este, 1984 - 85.

FECHA	DURACION (horas)	VOLUMEN (gramos)	PH	COND.	TEMP. (C)	PRECIP.	DIA O NOCHE	POLVO	DIRECC. VIENTO	VELOC. VIENTO (estimada)
12-Jun -84	5.04	860	4.40	32.60		0.0	d	-	NE	0
13-Jun -84	5.03	221	4.44	69.00		30.0	d	-	NE	0
19-Jun -84	1.50	167	5.00			32.0	d	-	E	0
20-Jun -84	5.03	44	4.13			0.0	d	-	NE	+
21-Jun -84	5.02	228	4.61	12.30		3.0	d	-	NE	0
28-Jun -84	5.00	92	4.53	52.60	20.80	1.1	d	-	NE	0
03-Jul -84	4.44	206	4.91	52.60		1.1	d	-	N	+
05-Jul -84	4.45	50	4.29	19.40		3.0	d	-	SE	+++
18-Jul -84	5.02	72	6.01			1.0	d	-	NE	+
23-Jul -84	5.05	20	5.29		18.00	1.0	d	+	NE	+
24-Jul -84	5.01	239	6.73		16.00	0.0	d	-	NE	+++
19-Aug -84	5.02	113	6.18	350.00		0.0	d	-	N	+
24-Sep -84	12.00	69	5.24	59.30	19.00	150.0	n	-	NE	+
07-Oct -84	12.00	494	4.29	53.40	23.00	150.0	n	-	E	+
13-Nov -84	13.25	208	4.77	176.90	16.00	16.0	n	-	SE	++
26-Nov -84	20.30	792	5.13	27.50	21.50	21.5	d/n	-	N	0
28-Dec -84	18.00	94	5.44	86.50	17.50	17.5	n	-	N	+++
11-Feb -85	24.00	55	5.64	93.00	20.50	20.5	d/n	-	NE	++
28-Feb -85	23.00	754	4.79	52.50	18.00	0.7	d/n	-	N	0
14-Mar -85	24.00	22	6.33	269.00	17.00	0.5	d/n	-	N	+
18-May -85	24.00	1016	4.63	69.60	21.00	16.0	d/n	-	N	++
22-May -85	24.00	560	6.01	90.10	22.00	6.6	d/n	+	E	++
01-Jun -85	24.00	128	5.25	179.30	20.00	0.3	d/n	+	E	++
18-Jun -85	24.00	2000	4.62	44.50	21.50	9.0	d/n	+	N	+
07-Jul -85	5.29	103.20	6.19	197.70	18.50	3.10	d	+	NE	+
15-Jul -85	5.02	363.60	5.99	69.50	17.20	4.00	d	-	N	+++
22-Jul -85	5.00	83.20	6.84	98.50	19.40	2.00	d	+	NE	+++
02-Aug -85	5.28	75.60	4.56	207.00	19.50	3.50	d	-	SE	0
30-Aug -85	4.56	46.00	5.64	65.60	22.00	0.00	d	+	E	0
03-Sep -85	5.15	296.40	5.91	3.20	21.00	0.00	d	-	E	0

Día o Noche: Día (d), Noche (n), ambos (d/n).

Polvo: Ausencia (-), Presencia (+).

Direcc. Viento: Noreste (NE), Sureste (SE), Norte (N), Este (E).

Veloc. Viento: Ninguno (0), Ligero (+), Moderado (++) , Fuerte (+++).

Tabla 20: Parámetros ambientales durante la recolección de las muestras de agua de lluvia, Pico del Este, 1984 - 85.

FECHA	DURACION	VOLUMEN (gramos)	PH	COND.	TEMP. (C)	PRECIP.	DIA O NOCHE	POLVO	DIRECC. VIENTO	VELOC. VIENTO
19-Jun -84	5.02	1111	5.60	12.30		16.0	d	-	E	0
28-Jun -84	5.00	284	4.64	43.00	20.80	4.5	d	-	NE	0
03-Jul -84	5.01	77	4.84	46.20		1.1	d	-	N	+
05-Jul -84	5.04	361	4.48	11.45		3.0	d	+	SE	+++
18-Jul -84	5.00	45	5.57			1.0	d	-	NE	+
20-Jul -84	3.27	587	5.59	40.00		9.6	d	-	NE	++
23-Jul -84	5.05	30	6.74	24.80	18.00	1.0	d	+	NE	+
26-Aug -84	3.00	2000	5.54	17.40		150.0	d	+	E	++
30-Aug -84	3.00	229	6.20	40.00		4.8	n	+	E	+
01-Sep -84	4.00	206	5.12	16.30		4.8	d	-	E	+
24-Sep -84	12.00	577	5.35	9.30		150.0	n	-	E	+
07-Oct -84	12.00	1058	4.98	6.88		150.0	n	-	SE	++
13-Nov -84	13.25	1050	4.98	26.70		16.0	n	-	N	0
26-Nov -84	20.30	246	5.70	13.40		21.5	d/n	-	N	+
28-Dec -84	18.00	124	5.67	142.00		17.5	n	-	N	+++
11-Feb -85	24.00	2000	5.00	21.50	20.50	20.5	d/n	-	NE	++
28-Feb -85	23.00	57	5.44	78.50		0.7	d/n	-	N	0
14-Mar -85	24.00	33	4.87	130.50		0.5	d/n	-	N	+
13-Apr -85	12.00	516	6.39	35.40		8.0	n	+	E	+
18-May -85	24.00	1092	4.67	39.60		16.0	d/n	-	N	++
22-May -85	24.00	426	5.79	41.40		6.6	d/n	-	E	++
12-Jun -85	24.00	982	5.32	39.70		15.5	d/n	-	N	++
18-Jun -85	24.00	611	4.83	63.90		9.0	d/n	-	N	+
07-Jul -85	5.35	181.60	6.95	36.70		3.20	d	+	NE	+
11-Jul -85	4.04	702.50	6.29	2.70		10.70	d	-	SE	+
12-Jul -85	4.10	312.58	6.38	43.90		4.00	n	-	SE	+
14-Jul -85	5.56	2000.00	5.58	9.60		32.00	n	-	N	+++
15-Jul -85	1.29	246.30	5.57	7.20		4.00	d	-	N	+++
22-Jul -85	4.56	67.10	5.25	33.10		2.00	d	-	NE	+++
02-Aug -85	5.20	200.00	4.70	23.40		3.50	d	-	SE	+
15-Aug -85	4.45	60.30	6.43	105.10		2.00	d	-	N	+++
16-Aug -85	5.25	35.90	6.40	159.00		0.40	d	-	N	+++
19-Aug -85	13.45	1508.50	6.30	34.20		23.00	d	-	N	+++
30-Aug -85	16.30	1303.70	5.52	21.10		29.00	d/n	-	SE	+
03-Sep -85	4.50	543.70	5.78	25.70		9.80	d/n	-	NE	0
09-Sep -85	24.00	2000.00	5.64	15.10		72.00	d/n	-	NE	++

DISCUSION

De los resultados concluimos que no hubo diferencia estadística significativa entre el pH de agua de lluvia y el de nubes. Sin embargo, hubo diferencia en el resto de los iones excepto K^+ (Tabla 8). Igual fenómeno ocurrió con las muestras de agua de lluvia y nubes tomadas simultáneamente, en donde hubo diferencia estadística en todos los iones exceptuando el pH (Tabla 9). Esto se explica con el hecho de que la química del agua de nubes y la de lluvia es similar (Charlson & Rodhe, 1982). La diferencia entre una y otra, es un factor de dilución. En el proceso de precipitación, los aerosoles que componen el núcleo de la gota están rodeados por más moléculas de agua que la misma partícula que se encuentra en forma de vapor en las nubes (Byers, 1965). Esto explica el hecho de por qué hay una marcada diferencia entre la concentración de iones de ambas muestras (Tabla 6). Aunque la lluvia es un mecanismo de limpieza de la atmósfera (Parungo *et al.*, 1982; Nagamoto *et al.*, 1983), no podemos separar el hecho de que, tanto la lluvia como las nubes participan de una forma u otra en la adquisición de contaminantes dentro del ciclo hidrológico.

Hay que destacar que tanto el pH promedio en las muestras de agua de nubes como el de lluvia (Tabla 6) se asemejan al pH resultante de la disociación de CO_2 en la atmósfera (Likens & Bormann, 1974; Nagamoto *et al.*, 1983). El pH en ambos casos tenía valores por debajo de 5 y por encima de 6 (Tablas 19 y 20), en donde las posibles razones para estas fluctuaciones pudieron ser, entre otras: la presencia o ausencia de aerosoles alcalinos, incremento de NO_3^- y $\text{SO}_4^{=}$ de procedencia natural o antropogénica, y la presencia de ácidos orgánicos de origen antropogénico o biogénico.

Asumimos que todas las muestras tomadas en Pico del Este eran de origen marino. La presencia o ausencia de $\text{SO}_4^{=}$ en las muestras determinaría el pH de las mismas. Si el océano fuese el único contribuyente de $\text{SO}_4^{=}$, entonces el pH variaría entre 4.5 y aproximadamente 6.5. Si el $\text{SO}_4^{=}$ fuese de origen antropogénico, el pH sería menor de 4.5; lo que se define como lluvia ácida. De acuerdo a Galloway (1984), el $\text{SO}_4^{=}$ es el mejor indicador de cambios ecológicos significativos, sobre el Océano Atlántico, ya que el ácido sulfúrico será el principal donador de protones sobre esta región. Al tratar de calcular la fracción de $\text{SO}_4^{=}$ que provenía del mar, utilizando los factores de Wilson (Keene *et al.*, 1986, sin publicar), se halló que la mayoría del $\text{SO}_4^{=}$ en las muestras no tenía su origen en los aerosoles del mar, siendo, presumiblemente, de origen antropogénico o producto de fuentes biogénicas en el mar (Tablas 4 y 5). Las

posibles fuentes antropogénicas de emisión de $\text{SO}_4^{=}$ podían ser locales o ajenas a la Isla. La posibilidad de que la fuente fuese local, dependería de dónde provenía la masa de aire en el lugar bajo estudio. Cuando el viento sopla del noreste, lo cual es cierto en la mayoría de los casos (Brown et al., 1983), la posibilidad de que los contaminantes al oeste de Puerto Rico influyan sobre la atmósfera de la Sierra de Luquillo se estima que es mínima. Esto debido a que los patrones de viento en el área norte de la isla son muy constantes. Sin embargo, cuando la masa de aire proviene del sureste, el pH disminuye drásticamente (Figura 15), lo cual podría ser indicativo de la influencia de las industrias al sureste de Puerto Rico.

Es indescartable la posibilidad de que las fuentes de emisión de $\text{SO}_4^{=}$ y NO_3^- provengan de más allá de nuestras fronteras. Estudios realizados sobre el tiempo de residencia de los contaminantes en la atmósfera señalan que puede ser hasta de cuatro días (EPA, 1980). Sin embargo tanto los óxidos de azufre como de nitrógeno pueden permanecer más tiempo que sus precursores. Al comparar el valor de $\text{SO}_4^{=}$ y el $\text{SO}_4^{=*}$ (exceso) con los hallados en los estudios realizados por Galloway (1982) alrededor del planeta, se encuentra que ambos iones son mayores que en otras regiones; excepto en las Bermudas y el este del Océano Atlántico (Galloway et al., 1982 y 1983). Galloway (1983) confirmó que la precipitación sobre las Bermudas era ácida debido a las emisiones de ácido sulfúrico provenientes de

Norteamérica. Por otro lado, Prospero & Carlson, sugieren que el incremento en la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ es un factor de la concentración de aerosoles provenientes del Sahara (Dalal, 1979). Las Figuras 18 y 19 señalan una relación entre el exceso de $\text{SO}_4^{=}$ y el NO_3^- en ambos tipos de muestra, en el sentido de que a mayor cantidad de exceso de $\text{SO}_4^{=}$, mayor será la concentración de NO_3^- . Sin embargo, esta relación no es perfecta, en especial en el agua de nubes, donde la variación es mayor. Esto nos indica que parte de la variación en la concentración de NO_3^- se deba posiblemente a otras fuentes externas. De hecho, la razón $\text{SO}_4^{=*}/\text{NO}_3^-$ es 1.64 en nubes y 2.37 en las muestras de agua de lluvia. Este último valor compara con los obtenidos por Galloway (1983) en Bermuda, donde la razón anterior fue 2.71 para lluvia y de 2.40 en Lewes, Delaware. Esto parece indicar que tanto el S como el N son removidos de la atmósfera con la misma eficiencia por la precipitación del este de Norteamérica, el Océano Atlántico y sobre Pico del Este.

Otro de los posibles factores que determinaba los cambios en pH es la presencia de partículas de polvo (aerosoles alcalinos) en la muestra (Tabla 7). Se observó una diferencia estadística significativa en el pH entre las muestras con partículas de polvo y las que no lo tenían (Tabla 21). Estas partículas tienen aparentemente un efecto neutralizador sobre los pH bajos (Peden & Skowron, 1978), actuando como un amortiguador en el sistema; lo cual puede

Tabla 21: Resultado de los análisis de prueba t para la presencia y ausencia de polvo en las muestras de agua de lluvia y nubes, Pico del Este, 1984 - 85.

Muestra	Variable	Polvo	Evento	T	G. de L	Probabilidad
Nubes	pH	1	8	3.16	28	0.004
		2	22			
Lluvia	pH	1	7	2.13	34	0.04
		2	29			

Nota: 1 - presencia de polvo
 2 - ausencia de polvo
 G. de L. - grados de libertad

explicar en parte la distribución de frecuencia bimodal en las muestras de agua de lluvia (Figura 6). Hay que señalar que la mayoría de los aerosoles contienen minerales constituidos por cationes (Parrington et al., 1981; Tanaka et al., 1980; Keene et al., 1986), que incrementan la alcalinidad. Estos cationes aunque son donantes de electrones no participan en las reacciones de oxidación y reducción, sin embargo la neutralización de los protones de los compuestos ácidos en la muestra proviene de los aniones ácidos débiles asociados a estos cationes (van Breemen et al., 1984). La capacidad amortiguadora de los aerosoles alcalinos en las muestras se refleja en las Figuras 26 y 27. Es obvio que no todas las muestras estuvieron neutralizadas, ya que si esto hubiese sido cierto no habrían ocurrido las fluctuaciones en el pH descritas en las Tablas 19 y 20.

En las muestras tomadas sobre Pico del Este, se observó la presencia de partículas de polvo durante los meses de mayo a agosto, lo cual compara con las observaciones hechas en Barbados por Prospero (1981).

Los valores de alcalinidad en ambas muestras tienen valores distantes de cero (Tablas 7 y 8). Esto, posiblemente, se deba a errores en la medición de los iones o que la presencia de ácidos orgánicos fuese significativa, lo que incrementaría el margen de error en la medición de alcalinidad. Si el valor de la alcalinidad fuese o estuviese alrededor de cero, pensaríamos que había un

balance entre cationes y los aniones en la muestra. Pero el hecho es que no es así, lo cual sugiere la presencia de aniones orgánicos ácidos en la muestra. Esto se comprueba al estimar la concentración de A^- en la ecuación de van Breemen (1984). Por ejemplo, en el caso que la alcalinidad tuviese un valor de 220.95 $\mu\text{eq/L}$ y la concentración de H^+ fuese 2.01 $\mu\text{eq/L}$, y las concentraciones de $\text{CO}_3^{=}$, HCO_3^- y OH^- fuesen menores de uno; entonces:

$$[A^-] = (220.95 - 2.01) \mu\text{eq/L.}$$

Por tanto:

$$[A^-] = 218.94 \mu\text{eq/L,}$$

lo cual es un valor altamente significativo para el valor de $[A^-]$. Galloway (1984) obtuvo evidencia que sugiere la presencia de aniones orgánicos ácidos que no fueron medidos en la precipitación, en donde el H^+ correspondiente fue oxidado por las bacterias presentes en la precipitación (Galloway et al., 1982).

Otro factor determinante en el incremento de la alcalinidad pudiese ser la presencia de cationes básicos provenientes de las sales marinas o de la corteza terrestre (Da' al, 1979; Keene et al., 1986; Charlson & Rodhe, 1982; Parrington et al., 1983). Las sales de CaCO_3 y MgCO_3

neutralizan el H^+ libre cuando las concentraciones de Ca^{++} y Mg^{++} son mayores que la concentración de H^+ (Keene & Galloway, 1984).

Al comparar los iones que mejor predicen la concentración de H^+ en el agua de nubes y lluvia, encontramos que estos no son los mismos (Tablas 11 y 12). Mientras en el agua de nubes los iones que mejor predicen la concentración de H^+ son los cationes de Mg^{++} y Ca^{++} , en el agua de lluvia son los iones de NH_4^+ , K^+ y el exceso de $SO_4^{=}$. Es interesante destacar el hecho que, tanto el Mg^{++} como el Ca^{++} son dos de los principales constituyentes de las sales marinas (Hem, 1970), mientras que el K^+ , NH_4^+ y el exceso de $SO_4^{=}$, no lo son. El NH_4^+ tal vez provenga de la volatilización del NH_3 en el suelo y de los gases producto de los procesos de nitrificación (Dalal, 1979), mientras que el K^+ puede provenir de fuentes locales como continentales. El análisis de regresión múltiple para las muestras de agua de lluvia y nubes tomadas simultáneamente reflejó que los iones anteriormente mencionados, con la adición de Na^+ , predicen la concentración de H^+ , en ambos tipos de muestras, lo cual es indicativo de una fuente común.

En las muestras de agua de lluvia hallamos relaciones inversas entre la concentración de H^+ y los aniones de NO_3^- y $SO_4^{=}$, pero no así en las nubes (Figuras 9 y 10). Este hallazgo corrobora los resultados del análisis de correlación lineal, donde los iones de $SO_4^{=}$ y NO_3^- son

los que mejor predicen el H^+ (Tabla 16).

Existe además una relación inversa entre el volumen de muestra (que es función de la precipitación) y el pH en las muestras de agua de nubes. Esto era de esperarse debido a que había un factor de dilución envuelto. Mientras mayor era el volumen, menor era la concentración de iones y mayor el pH en la muestra, dentro de los volúmenes obtenidos (Peters et al., 1981).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados de esta investigación reflejaron que hubo diferencia estadística significativa, al comparar los iones de agua de lluvia y de nubes, determinados en este estudio. Solamente, en los iones de K^+ e H^+ no hubo diferencia estadística significativa. El pH promedio en ambas muestras se asemeja al pH resultante de la disociación de CO_2 de la atmósfera. Este hecho indica que en Pico del Este no existe el problema de precipitación ácida. Sin embargo, si comparamos con los resultados expuestos por Quiñones Márquez (1973) vemos que ha ocurrido una aparente disminución en el pH de precipitación en los últimos veinte (20) años. Una posible explicación para ello puede ser la adición de sustancias de origen antropogénico (ej. $SO_4^{=}$) provenientes de fuentes locales o externas. Este hallazgo (la ausencia de lluvia ácida) contrasta con lo encontrado por Galloway et al (1983); quien señala que el anión $SO_4^{=}$ proveniente de la parte este de los Estados Unidos era el agente causal en la disminución del pH sobre el este del Océano Atlántico.

Los trabajos realizados por Galloway (1982, y 1983), y Dalal (1979) señalan la importancia del $SO_4^{=}$ en

esta región, en especial la relación del $\text{SO}_4^{=}$ con el pH. Es importante destacar el hecho de que las muestras en todos los casos estuvieron influenciadas por la atmósfera oánica.

Encontramos que los valores de los distintos iones bajo estudio para el agua, producto de la condensación de nubes tomadas sobre Pico del Este, son de un orden de 2 a 5 veces mayor que en el agua de precipitación. Los valores de los iones de nubes son similares a los obtenidos sobre la isla de Hilo, en Hawaii (Parungo et al., 1982). Los valores de pH sobre Pico del Este contrastan con los valores de pH encontrados por Parungo (1982). El valor que ellos (Parungo et al., 1982) encontraron (6.3), que definieron como contaminación, fue común en nuestro trabajo. Los valores promedio de pH para las muestras de agua de nubes de Puerto Rico y Hawaii difieren, siendo este último menor. Los valores de pH de agua de nubes de Puerto Rico y Hawaii comparan favorablemente con los valores obtenidos por Nagamoto et al., (1983) sobre la ciudad de Denver. En Denver y Hawaii, el pH en las nubes es sumamente bajo (alrededor de 4.2), esto podría deberse a la alta concentración de $\text{SO}_4^{=}$ de origen antropogénico. En nuestro caso hallamos una alta concentración de $\text{SO}_4^{=}$, probablemente de origen antropogénico, que causaba un pH promedio alto (5.26). Los trabajos anteriores coinciden en que la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ fluctuaba alrededor de 1×10^{-4} M.

En Puerto Rico no existe el problema de lluvia ácida, aunque se hallan registrado varios eventos de esta

naturaleza. La posición geográfica Puerto Rico y la composición de sus suelos son las mejores barreras para que no suframos de los efectos de la precipitación ácida (Havas & Hutchinson, 1984; Peters et al, 1981; Rootson & Cataldo, 1978; etc.).

Tomando en consideración los resultados obtenidos en éste y otros estudios bajo el mismo tema, se hace imperativo el hacer las siguientes recomendaciones: determinar la contribución de las nubes a los nutrientes en el ecosistema del bosque pluvial del Yunque y comparar la calidad química del agua de lluvia y de nubes en diferentes puntos o lugares en la isla de Puerto Rico. De encontrarse contaminantes a partir de los datos anteriores, se debe determinar cuál es la fuente de éstos. Finalmente, debieran analizarse los componentes orgánicos en las muestras de agua de nubes y lluvia; y determinar cómo éstos afectan el balance iónico en las mismas.

BIBLIOGRAFIA

- Anónimo. "Acid depositions and the environment." Ambio. 5(5-6). 1976.
- AWARA. "Acid rain, water resources issue for the 80." AWARA. 1982.
- Barrett, E., Brodin, G., "The acidity of Scandinavian precipitation." Tellus. 8:251-257, 1975.
- Bibilonik, R.A., Nichols, D.G., "Temporal variations in acid precipitation over New York." Atmospheric Environment. 17(6):1063-102. 1983.
- Bormann, B.T. & F.H., Kimball, K., Siccama, T.G., "Study plan for synoptyc cloud/fog/rain chemistry project." Footnote-project supported by funds. A. W. MELLON Foundation. 1984.
- Brown, S., Lugo, A.E., Silander, S., Liegel, L., "Research history and opportunities in the Luquillo Experimental Forest." USA Deparment of Agriculture, General Technical Report SO-44. 67:11-18. 1983.
- Byers, H.R., "The nucleation processes; Elements of cloud physics." The University of Chicago Press. Chicago, 1965.
- Cadle, R.D., "Volcanic emissions of halides and sulphur compounds to the trophosphere and stratosphere." J. Geophys. Res. 80:1650-1652, 1975.
- Charlson, R.J. & Rohde H., "Factors controlling the acidity of natural rainwater." Nature. 295, 683-685, 1982.
- Charlson, R.J., Vanderpol, A.H., Wagonner, A.P., et.al. "Sulfuric acid-ammonium sulfate aerosol: optical detection in the St. Louis region". Science. 184:156-158, 1985.
- Cullis, C.F., Hirschler, M.M. "Atmospheric sulphur: natural and man-made sources." Atmospheric Environment. 14:1263-1278, 1980.
- Dalal, R.C. "Composition of Trinidad rainfall." Water Resources Research. 15(5):1217-1223, 1979.

Darst, G., Nueva demanda federal por el Agente Naranja. El Nuevo Día. Página 19. 28 de diciembre de 1984.

Dayan, U., Miller, J.M., Keene, W.C. & Galloway, J.N., "An analysis of precipitation chemistry data from Alaska." Atmos. Environ. 19; 651-657, 1985.

Edgerton, E.S., Brezonik, P.L. and Henry, C.D. "Atmospheric deposition of acidity and sulfur in Florida." ANN Arbor Science. 1981.

El Nuevo Día. Agonizan los bosques de Alemania Occidental. El Nuevo Día. Página 67. 15 de septiembre de 1985.

EPA. "Acid rain." Publication EPA, # 600/9-79-036. 1980

Galloway, J.N. & Gaudry, A., "The composition of precipitation on Amsterdam Island, Indian Ocean." Atmos. Environ. 18; 2649-2656, 1984.

Galloway, J.N., Knap, A.H., Church, T.M. "The composition of western Atlantic precipitation using shipboard collectors." Journal of Geophysical Research. 88(C15):10,859-10,864. 1983.

Galloway, J.N., Likens, G.E., Edgerton, E.S., "Acid precipitation in the Northeastern United States: pH and acidity." Science. 194; 722-724, 1976.

Galloway, J.N., Likens, G.E. & Hawley, M.E., "Acid precipitation: Natural versus anthropogenic components." Science. 226; 829-830, 1984.

Galloway, J.M., Likens, G.E., Keene, W.C. & Miller, J.M., "The composition of precipitation in remote areas of the world." J. Geophys. Res. 87; 8771-8786, 1982.

Gorham, E., "On the Acidity and Salinity of rain." Geochim. Cosmochim. Acta. 7; 231-239, 1955.

Havas, M., Hutchinson, T.C., Likens, G.E., "Red herrings in acid rain research." Environ. Sci. Technol. 18:176A-186A. 1984.

Hem, J.D., "Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters". U.S Geol. Survey. Geol. Survey Water-Supply Paper 1473, U.S Gov. Printer Office, Wash. 1970.

Hitchcock, D.R., "Dimethyl sulphide emissions to the global atmosphere." Chemosphere. 3:137-138. 1975.

- Ibarlucea, J., Lluvia ácida. Trabajo presentado en el departamento de Ciencias Ambientales. Escuela Graduada de Salud Pública, U.P.R., Recinto de Ciencias Médicas. 1985.
- Jacob, D.J., Waldman, J.M., Munger, J.W. & Hoffman, M.R., "Chemical composition of fogwater collected along the California coast." Environ. Sci. Technol. 19; 730-736, 1985.
- Johnson, J.C., "The physical conditions attending the formation of cloud particles". Physical meteorology, The MIT & John Wiley and SONS inc., New York. 1954
- Kasina, S., "On precipitation acidity in Southeastern Poland." Atmospheric Environment. 14:1217-1221. 1980.
- Kawamura, K., Kaplan, I.R., "Organic compounds in the rainwater of Los Angeles." Environ. Sci. Technol. 18:497-501, 1983.
- Keene, W.C., Galloway, J.N., "Organic acidity in precipitation of North America." Atmospheric Environment. 18(11):2491-2497. 1984.
- Keene, W.C., Pszenny, A.A., Galloway, J.N. & Bayley, M.E., "Seasalt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation." Journal of Geophysical Research. 1986. (In press).
- Koide, M., Goldberg, E.D., "Atmospheric sulphur and fossil fuel combustion." J. Geophys. Res. 76:6589-6596. 1971.
- Likens, G.E., Bormann, F.H., "Acid rain: a serious regional environmental problem." Science. 184:1176-1179. 1974.
- Lunde, G., Gether, S., Cjos, N., et.al., "Organic micropollutants in precipitation in Norway." Atmospheric Environmental. 2:1007-1014. 1977.
- Matsumoto, G., Hanya, T., "Organic constituents in atmospheric fallout in the Tokyo area." Atmospheric Environmental. 16:2889-2898. 1982.
- Miles, L.J., Yost, K.J., "Quality analysis of USGS precipitaiton chemistry data for New York." Atmospheric Environ. 16(12): 2889-2898. 1982
- Miller, A., Meteorology. 3 edition. Charles E. Merrill Publishing Company. Columbus, Ohio. 1976.

Tanaka, S., Darsi, M., Winchester, J.W., "Short effect of rainfall on elemental composition and size distribution of aerosols in North Florida." Atmospheric Environ. 14: 1421-1426. 1980.

The San Juan Star. Island's cancer rate has doubled in 30 years. The San Juan Star. Page 9, Sept. 24, 1985.

The San Juan Star. PCB transformer regs costly. The San Juan Star. Page 29, Aug. 12, 1985.

Thomson, A.M., "The effects of clouds on photolysis rates and ozone formation in the unpolluted troposphere." Journal of Geophysical Res. 89(d1):1341-1349. 1984.

Van Breemen, N., Driscoll, C.T. & Mulder, J., "Acidic deposition and internal proton sources in acidification of soils and waters." Nature. 307; 599-604, 1984.

Weathers, K.C., Likens, G.E., Bormann, F.H., Eaton, J.S., Bowden, W.B., Andersen, J.L., Cass, D.A., Galloway, J.N., Keene, W.C., Kimball, K.D., Huth, P., & D. Smiley, "A regional acidic cloud/fog water event in the eastern United States." Nature. 319; 657-659, 1986.

"WHO. Nitrates, nitrites and n-nitroso compounds." United Nations Environmental Program, Geneve, 1983.

"WHO. Oxides of nitrogen." United Nations Environmental Program, Geneve, 1981.

