

COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA DE LLUVIA Y DE NIEBLA RECOLECTADA EN LA RESERVA BIOLÓGICA MONTEVERDE

CHEMICAL COMPOSITION OF RAIN AND FOG WATER COLLECTED IN THE MONTEVERDE BIOLOGICAL RESERVE

Tatiana Vásquez Morera¹

Rosa Alfaro Solís²

José Pablo Sibaja Brenes³

Germain Esquivel Hernández⁴

Juan Valdés González⁵

RESUMEN

Se determinó la composición química del agua de lluvia y de niebla en tres sitios en la Reserva Biológica Monteverde, Puntarenas; entre octubre 2009 y enero 2010. Debido a su estado de conservación y a su ubicación geográfica sobre la deriva continental, la Reserva Biológica Monteverde ofrece un sitio de estudio ideal, para el estudio de la composición de las aguas atmosféricas (agua de lluvia y de niebla). Las muestras de agua de niebla se recolectaron al utilizar muestreadores de niebla con líneas de teflón, mientras que las de agua de lluvia se recogieron al emplear muestreadores de lluvia simples y uno de cascada. En ambos tipos de agua se analizaron las especies iónicas más relevantes: H_3O^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- y SO_4^{2-} , al utilizar cromatografía

de iones y detección por conductividad eléctrica. Las concentraciones promedio de estas especies en el agua de lluvia estuvieron entre $0,54 \pm 0,02 \mu eq L^{-1}$ y $101 \pm 3 \mu eq L^{-1}$, mientras que en el agua de niebla variaron entre $1,00 \pm 0,02 \mu eq L^{-1}$ y $93 \pm 4 \mu eq L^{-1}$. Además, se presentan el balance iónico y los factores de enriquecimiento con respecto al mar y el suelo de ambos tipos de muestras.

Palabras clave: Composición química, agua de lluvia, agua de niebla, Monteverde

ABSTRACT

We determined the chemical composition of rain and fog water in three sampling sites in the Monteverde Biological Reserve, Puntarenas, between October 2009 and January 2010. Due to its state

- 1 Laboratorio de Química de la Atmósfera, LAQAT-UNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, e-mail: tatianavasquezm@gmail.com
- 2 Laboratorio de Química de la Atmósfera, LAQAT-UNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, e-mail: rosalfaro27@gmail.com
- 3 Laboratorio de Química de la Atmósfera, LAQAT-UNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, e-mail: josepablosibaja@gmail.com
- 4 Laboratorio de Química de la Atmósfera, LAQAT-UNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, e-mail: gesquiveher@gmail.com
- 5 Laboratorio de Química de la Atmósfera, LAQAT-UNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, e-mail: juanvalde@gmail.com

of conservation, and its geographic location on the continental divide, the Monteverde Biological Reserve offers an ideal study site for the environmental chemical monitoring of tropical ecosystems, which includes the analysis of rain and fog water. Samples of fog water were collected using Teflon lined samplers, while rainwater was collected using simple and cascade rain water samplers. In both types of water, most relevant ionic species (H_3O^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) were analyzed using ion chromatography. The average concentrations of these species in the rainwater were between $0,54 \pm 0,02 \mu\text{eq L}^{-1}$ and $101 \pm 3 \mu\text{eq L}^{-1}$, while in the fog water ranged between $1,00 \pm 0,02 \mu\text{eq L}^{-1}$ and $93 \pm 4 \mu\text{eq L}^{-1}$. We also present the ionic balance and the enrichment factors with respect to the sea and soil for both types of samples.

Keywords: Chemical composition, fog water, rain water, Monteverde

INTRODUCCIÓN

La química del agua presente en la atmósfera es el resultado de una compleja interacción entre la dinámica de las nubes y los procesos microfísicos (Al-Khashman, 2009). Juega un papel importante en la remoción de componentes solubles de la atmósfera, por lo que su composición ayuda a entender la contribución de los contaminantes emitidos por las fuentes naturales y antropogénicas a la atmósfera. En las últimas dos décadas se han realizado estudios relacionados con la composición de la lluvia y otras formas de agua en la atmósfera, como la niebla, se encontró en algunos casos, efectos nocivos a nivel ambiental y humano (Al-Khashman, 2009; Seto et al., 2004; Kitayama et al., 2006; Beiderwieden et al., 2005).

La Reserva Biológica Monteverde tiene más de 4000 hectáreas de bosques nubosos y lluviosos que se extienden a ambos lados de la Divisoria Continental, la cual separa las vertientes del Atlántico y del Pacífico (Clark et al., 1998). La Reserva Biológica Monteverde es catalogada como una región de gran riqueza biológica, donde su biodiversidad incluye más de 400 especies de aves (como el quetzal, la calandria y el pavoncillo), 120 especies de anfibios y reptiles, 490 de mariposas, 100 de mamíferos como la danta, el jaguar

y el manigordo que están en peligro de extinción, así como 2500 plantas, entre las que se encuentran 420 clases de orquídeas y 200 helechos (Esquivel, 2009).

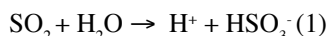
En 1996, Clark y colaboradores (1998) determinaron la química del agua de nubes y de las precipitaciones sobre la línea divisoria continental, y por debajo de ella, en la Reserva Biológica Monteverde, donde establecieron que las concentraciones de iones (H_3O^+ , NO_3^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) en las precipitaciones fueron similares a las de las concentraciones en los bosques tropicales pre-montañosos y el bosque montañoso nublado. Sin embargo, éste ha sido uno de los pocos estudios realizados en este tipo de ecosistema tropical hasta la fecha.

La niebla y las nubes son las primeras expresiones visibles del vapor de agua, sin que ocurra la precipitación, las cuales están constituidas por gotas de agua muy finas (diámetros inferiores a 0,1 mm) formadas por la condensación del vapor de agua (Heuveland et al., 1986). El proceso de condensación implica la presencia de núcleos de condensación, con suficiente cantidad de vapor de agua y con temperaturas descendentes. Como casi siempre, los núcleos de condensación y el vapor de agua se encuentran presentes en la atmósfera, la temperatura resulta ser el factor determinante en la condensación (Heuveland et al., 1986). Los descensos de temperatura en una cierta masa de aire pueden ocurrir por contacto con masas de aire más frías, que se encuentran a su misma altura o al ascender hacia estratos más fríos de la atmósfera. Cuando las masas de aire caliente se desplazan cerca de la superficie terrestre, que se encuentra más fría que ellas y se cumplen las condiciones arriba mencionadas (presencia de núcleos de condensación y cantidad suficiente de vapor de agua), se produce la condensación y en este caso la niebla. La formación de las nubes se origina bajo las condiciones anteriores, pero en estratos más altos de la atmósfera. La precipitación se da cuando las grandes masas de aire experimentan un descenso uniforme de temperatura por debajo del punto de rocío (temperatura en la que empieza a condensarse el vapor de agua

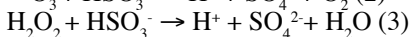
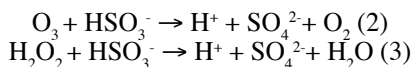
contenido en el aire), generando una rápida condensación del vapor de agua en el interior de las nubes. Las pequeñas gotitas se reúnen, aumentando su tamaño, hasta que comienzan a ser atraídas hacia la superficie terrestre a causa de la gravedad (Heuveloop et al., 1986).

Las masas de aire absorben gran cantidad de contaminantes cuando se mueven de un lugar a otro en la atmósfera, lo que afecta el contenido de gases solubles y el de partículas en el agua de lluvia y en la niebla. Estos gases y partículas se estabilizan por medio de transformaciones físicas y químicas, antes de ser depositados sobre la superficie terrestre. (Ávila, 1999).

La disolución del SO_2 en el agua tiene como resultado una mezcla de especies producto de su oxidación, tales como SO_3^{2-} (sulfito), HSO_3^- (bisulfito) y H_2SO_3 (ácido sulfuroso no disociado), dependiendo del pH. A valores típicos de pH del agua de la nube (aproximadamente de 5,6), el ión bisulfito es el ión dominante, formado por la reacción 1:



Varios mecanismos explican la oxidación del bisulfito a ácido sulfúrico en fase acuosa. En las nubes, los oxidantes más importantes son el ozono y el peróxido de hidrógeno (Harrison, 2003). Los oxidantes deben ser primero absorbidos por el agua, desde la fase gaseosa, y ya así, pueden tomar parte en las reacciones siguientes:



A pH bajos, la reacción 2 es inhibida, mientras que la reacción 3 no, por lo que a pH bajo la oxidación por H_2O_2 es dominante, y a pH alto, la oxidación con el O_3 llega a tener más importancia (Harrison, 2003).

En una nube o niebla que lleva una carga grande de contaminantes en forma de partículas, la oxidación del SO_2 por el oxígeno de la atmósfera es catalizada por iones metálicos (Fe^{3+} o Mg^{2+}) o el hollín (Harrison, 2003).

Con respecto a los óxidos de nitrógeno (NO_x), la aparición del ión nitrato en las nubes se lleva a cabo mediante diferentes vías, entre éstas están: la disolución del vapor del ácido nítrico, la disolución en las gotas de agua de partículas que contiene nitrato, la absorción de óxidos de nitrógeno o ácido nitroso, HONO, seguida de la oxidación de los iones nitrito (NO_2^-) por oxidantes tales como el H_2O_2 . Es probable que los procesos prevaletes sean los dos primeros, ya que el NO_2 , y especialmente el NO , tienen baja solubilidad en el agua (Harrison, 2003).

La remoción de los contaminantes en la atmósfera ocurre también a través de la deposición húmeda, donde interviene el agua de las nubes y las gotas de niebla, lluvia y nieve, o por la deposición seca, en la cual no hay intervención del agua y las partículas caen generalmente por gravedad (Seinfeld & Pandis, 2006).

La lluvia es ligeramente ácida, con un pH natural de aproximadamente de 5,6, debido a la disolución del CO_2 atmosférico en el agua (Seinfeld & Pandis, 2006; Casas y Alarcón 1999). La acidez de la lluvia dependerá del balance entre las sustancias ácidas y alcalinas en disolución. Las precipitaciones con un pH < 5,0 se consideran como lluvia ácida (Seinfeld & Pandis, 2006).

Los valores altos de pH, observados en muchas regiones del mundo, son el resultado de las emisiones alcalinas de polvo, los aerosoles marinos y el NH_3 . Estas partículas alcalinas tienen una capacidad amortiguadora importante, ya que después de la adición antropogénica de las especies ácidas, el valor de pH de la lluvia resultante puede ser mayor a 6,0 (Seinfeld & Pandis, 2006).

Se dice que las lluvias con un pH superior a 5,6 no están influenciadas por los seres humanos, sin embargo, si estuviesen afectadas por factores antropogénicos, existe la capacidad amortiguadora suficiente para neutralizar las especies ácidas presentes (Seinfeld & Pandis, 2006).

Un valor de pH inferior a 5,6 puede ser consecuencia de emisiones antropogénicas, las cuales pueden mitigarse un poco por los amortiguadores naturales (Seinfeld & Pandis, 2006).

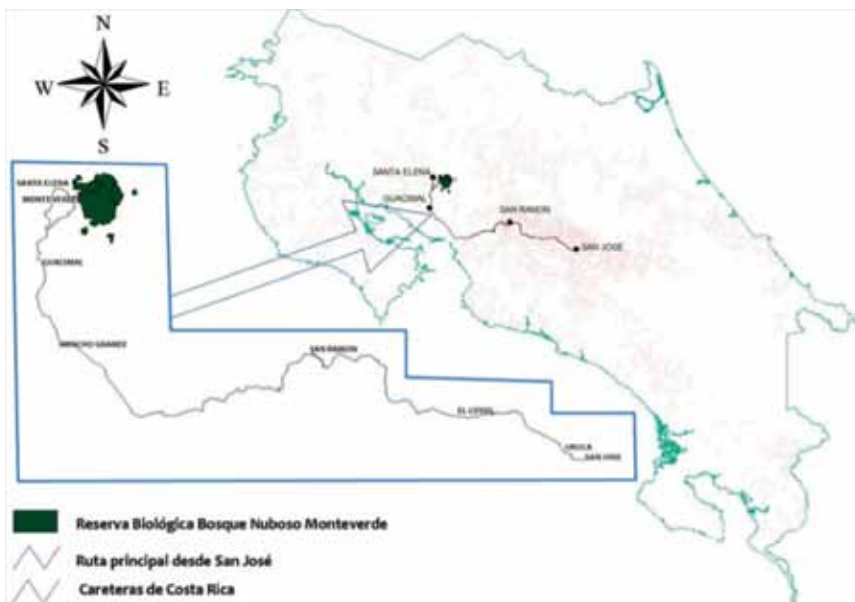
La lluvia ácida se produce por la incorporación de sustancias ácidas en el agua de lluvia, como el ácido sulfúrico y el ácido nítrico, los cuales se forman en la atmósfera por oxidación del SO_2 y de los NO_x . La transformación del SO_2 es más importante en la fase líquida, mientras que la del NO_2 ocurre en la fase gaseosa (Seinfeld & Pandis, 2006). Existe también una pequeña contribución del cloruro de hidrógeno, proveniente de los océanos, las erupciones volcánicas, la combustión de la biomasa y de los combustibles fósiles (Casas & Alarcón, 1999).

La lluvia ácida penetra en el suelo y provoca la pérdida de nutrientes, debido al intercambio de cationes básicos del suelo y a la liberación del aluminio, el cual es tóxico para las plantas. Cuando la lluvia ácida tiene un contenido alto de nitratos y amonio, se altera el ciclo de nutrientes en la vegetación, y en los lagos, con baja capacidad amortiguado-

ra, se acidifican las aguas y se disuelven los metales pesados. Las lluvias ácidas no solo afectan los ecosistemas, sino que corroen las superficies metálicas, destruyen las estructuras de los edificios y las estatuas de piedra (Ali et al., 2003).

En los bosques montañosos, el agua de niebla es una fuente importante de deposición iónica. Su composición química está influenciada por las emisiones naturales y antropogénicas (NO_x , SO_2 , NH_3 , Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+), provenientes de diferentes regiones (Ali et al., 2003). La niebla puede formarse en regiones altamente contaminadas y densamente pobladas, y sus valores de pH pueden ser bajos, provocando efectos similares a la lluvia ácida, porque remueve gran parte de los contaminantes de la atmósfera. Además, actúa como medio para que ocurran las reacciones químicas en fase acuosa (Díaz, 2006). La niebla se forma en la capa más baja de la atmósfera, donde los aerosoles y los gases son más abundantes, por tal razón se ha reportado que el agua de niebla puede contener mayor cantidad de iones que el agua de lluvia (Ali et al., 2003).

Figura 1. Ubicación de la Reserva Biológica Monteverde (Fuente: Reserva Biológica Monteverde, Centro Científico Tropical)



El objetivo de este estudio fue determinar la composición química del agua de lluvia y de niebla en la Reserva Biológica Monteverde, al mismo tiempo que establecer la influencia del mar y de las emisiones antropógenas sobre las especies iónicas presentes en ambos tipos de aguas.

METODOLOGÍA

Este proyecto se llevó a cabo durante octubre, noviembre y diciembre del 2009 y enero del 2010 en la Reserva Biológica Monteverde, la cual pertenece al Centro Científico Tropical (CCT). Esta Reserva se ubica en la provincia de Puntarenas (Figura 1). Se recolectaron 76 muestras, de las cuales 33 correspondieron a muestras de agua de niebla y 43 a agua de lluvia. Los puntos de muestreo se seleccionaron de manera que los equipos de muestreo se encontraran, al menos, a 10 metros de distancia de la vegetación o de las edificaciones adyacentes y, al menos, a la misma distancia que la altura de los objetos más grandes.

Para la recolección del agua de lluvia se establecieron dos puntos de muestreo, localizados en La Ventana, (10° 17,831 N; 84° 47,001 O), ubicado sobre la deriva continental e influenciado fuertemente por los vientos alisios, y el Laboratorio de la Reserva (10° 18,450 N; 84° 47,743 O), elegido por las facilidades de electricidad y almacenamiento de muestras. El agua de niebla se recolectó en tres puntos de muestreo: La Ventana y el Laboratorio de la Reserva. El tercer punto se ubicó en la Torre del Sendero de Investigación (10° 17,734 N; 84° 47,727 O), debido a la presencia abundante de niebla en esta zona. El volumen mínimo de muestra recolectado fue de 300 mL. Para la recolección del agua de lluvia en el Laboratorio de la Reserva, se utilizó un muestreador en cascada SIBATA, W102 (Sibata Scientific Technology Ltd., Japón). La recolección del agua de lluvia en La Ventana se llevó a cabo por medio de un sistema de muestreo simple. Se colocó a una altura de 1,50 m, aproximadamente, sobre el nivel del suelo. Este sistema está compuesto por una botella de polietileno de alta densidad de 1 L y un embudo de 7,7 cm de diámetro de polietileno (Martí-

nez, 2000). Los muestreadores de líneas de teflón utilizados para el muestreo del agua de niebla están compuestos por una serie de hilos de teflón, sobre los cuales se condensa el agua de niebla. El agua condensada baja por estos hilos de teflón hacia un embudo recolector que está conectado a una botella de polietileno de alta densidad (Beiderwieden et al., 2005). El tratamiento de las muestras se llevó a cabo de manera similar al empleado por Beiderwieden y colaboradores (2005), el cual consistió en almacenar las muestras bajo congelación (-4°C) hasta su análisis. El tiempo máximo de almacenamiento fue 10 días. Los parámetros que se determinaron en las muestras fueron: el pH, la conductividad eléctrica y la concentración de las especies químicas iónicas disueltas en las muestras: Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺. El pH y la conductividad eléctrica se determinaron en las muestras sin filtrar, cuando éstas se encontraban a temperatura ambiente. Para la determinación del pH y la conductividad eléctrica se utilizó un pH-metro WTW, pH320 (WTW, Alemania). La determinación de los aniones (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) se llevó a cabo por cromatografía de iones, utilizando un cromatógrafo Shimadzu, HIC-6A, (Shimadzu Corporation, Japón), equipado con una columna de resina de intercambio aniónico Shimpak, IC-A1 (Shimadzu Corporation, Japón) y un detector de conductividad eléctrica Shimadzu CDD-6A (Shimadzu Corporation, Japón). El análisis de amonio se hizo por espectrofotometría visible, basado en la formación del azul de indofenol (Clesceri et al., 1998). La determinación de los cationes se llevó a cabo por absorción atómica (Ca²⁺, Mg²⁺) y emisión atómica (Na⁺, K⁺). Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, AAS 3110 (Perkin Elmer Instruments, EE.UU.).

Los balances iónicos en cada muestra de agua de lluvia y niebla se calcularon al sumar las concentraciones de los aniones y las concentraciones de los cationes (ambos en $\mu\text{eq L}^{-1}$). De acuerdo con la condición de neutralidad, la sumatoria de los aniones debe ser igual que la sumatoria de los cationes (Beiderwieden et al., 2005). Si todos los aniones y los cationes importantes son medidos durante los análisis químicos, el cociente obtenido al dividir la

sumatoria de cationes entre la sumatoria de los aniones ($\Sigma[\text{cationes}]/\Sigma[\text{aniones}]$) debería ser igual a 1,0 (Man-Goo et al., 2006). Sin embargo, muestras de agua con un balance iónico ($\Sigma[\text{cationes}]/\Sigma[\text{aniones}]$) entre 0,83 y 1,20 son aceptables (Adzuhata et al., 2001). Los factores de enriquecimiento (EF_x) se calcularon utilizando la siguiente fórmula (Okay et al., 2008):

$$EF_x = \frac{\left(\frac{X}{C}\right)_{\text{muestra}}}{\left(\frac{X}{C}\right)_{\text{agua de mar o corteza terrestre}}}$$

, donde $\left(\frac{X}{C}\right)_{\text{muestra}}$, es el cociente obtenido entre la concentración del analito de interés y la concentración del elemento de referencia en la muestra, y $\left(\frac{X}{C}\right)_{\text{agua de mar o corteza terrestre}}$, es el cociente obtenido entre la concentración del analito de interés y la concentración del elemento de referencia, ya sea en el agua de mar o en la corteza terrestre. Los factores de enriquecimiento marino se calcularon al utilizar como referencia la concentración del sodio en el agua de mar, mientras que para los factores de enriquecimiento del suelo se utilizó la concentración de calcio en el suelo.

La concentración de las sales no marinas (nss X) de K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y SO_4^{2-} , se determinó usando como referencia el Na^+ y emplear la siguiente fórmula (Watanabe et al., 2010).

$$nss X = X - \left(\frac{X}{Na^+}\right)_{\text{agua de mar}} \times Na^+$$

, donde X es la concentración de la especie de interés en la muestra de estudio, $\left(\frac{X}{Na^+}\right)_{\text{agua de mar}}$ es la relación de concentración de la especie de interés entre la concentración de Na^+ en el agua de mar y Na^+ la concentración de Na^+ determinada en la muestra.

Mediante el uso de dos estaciones meteorológicas instaladas por el Centro Científico Tropical en la Reserva Biológica Monteverde, se registraron durante los periodos de muestreo, la temperatura ambiental, la humedad relativa y la precipitación lluviosa.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

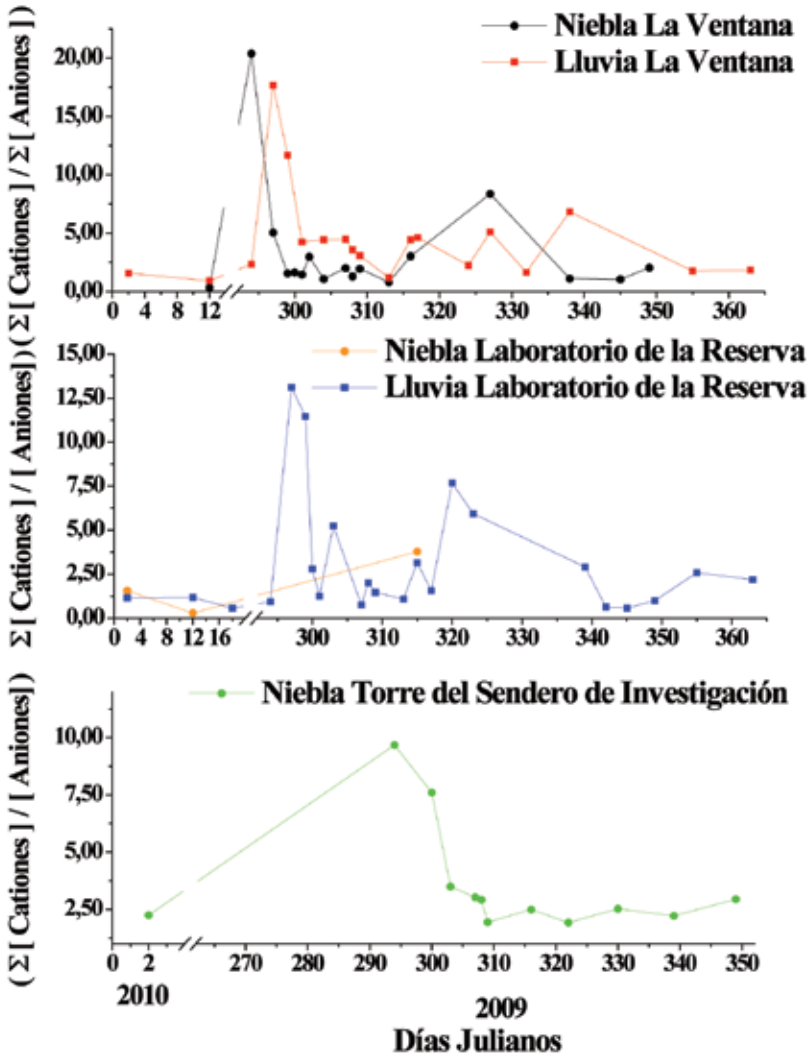
Condiciones meteorológicas

La dirección del viento predominante en los meses de muestreo fue de este-noreste, debido al desplazamiento de los vientos alisios desde el Mar Caribe hacia el Océano Pacífico, atravesando Costa Rica; condición típica en la zona de Monteverde (Vásquez, 2011; Esquivel, 2009).

En relación con la temperatura ambiental, en octubre la temperatura promedio fue de 20,8 °C, con una mínima de 19,1 °C y una máxima de 22,3 °C. En noviembre, la temperatura estuvo entre los 17,5 °C y los 20,3 °C, con un valor promedio de 19,1 °C. La temperatura promedio correspondiente a diciembre fue de 19,0 °C, con una temperatura mínima de 17,9 °C y una máxima de 20,1 °C. Durante los primeros días de enero del 2010, la temperatura promedio fue de 17,1 °C, con una máxima de 18,9 °C y una mínima de 14,2 °C.

El porcentaje de humedad relativa en octubre varió entre 94 % y 96 %, con un valor promedio de 95 %. En noviembre, el porcentaje de humedad relativa estuvo entre el 93 y el 96 %, con un valor promedio de 95 %. En diciembre, el porcentaje de humedad relativa promedio fue de 96 %, con un porcentaje de humedad relativa mínimo de 94 % y uno máximo de 96 %. Los primeros días de enero se registró un porcentaje de humedad relativa promedio de 96 %, el valor máximo fue de 96 % y el mínimo de 95 %. Con respecto a la precipitación, en promedio se registraron cinco precipitaciones por día en octubre, con un valor promedio de 0,07 mm y un máximo de 0,35 mm. En noviembre se contabilizaron en promedio 10 precipitaciones por día, con un promedio de 0,21 mm y uno máximo de 1,54 mm. La precipitación promedio registrada en diciembre fue de 0,07 mm, con seis precipitaciones en promedio por día. El valor máximo fue 0,53 mm. Los primeros días de enero se registraron en promedio siete precipitaciones por día, con un promedio de 0,06 mm. El valor máximo registrado fue de 0,20 mm. En general, el mes con los valores más altos de precipitación y la mayor cantidad de eventos, fue noviembre.

Figura 2. Balances iónicos calculados para las muestras de agua de lluvia y de niebla recolectadas en la Reserva Biológica Monteverde entre octubre del 2009 y enero del 2010.



Balance iónico

Los balances iónicos calculados en el agua de lluvia y de niebla recolectada en los 3 puntos de muestreo se muestran en la figura 2.

Los balances iónicos calculados estuvieron entre 20,94 y 0,33, donde el 16 % de las muestras se encontraron dentro del ámbito indicado por otros autores (Adzuhata et al.,

2001). En el 75% de las muestras, la sumatoria de los cationes fue mayor que la sumatoria de los aniones, lo que puede deberse a la presencia de sales de ácidos orgánicos no analizados, que pudieron incorporarse a las muestras como sales de sodio y potasio (Adzuhata et al., 2001). Entre estos ácidos pueden citarse al ácido metanosulfónico (MSA), producto de la oxidación en la atmósfera del sulfuro de dimetilo proveniente del mar, el

ácido fórmico, el ácido acético (ambos productos de la oxidación atmosférica de los hidrocarburos emitidos por las plantas), y en aquellas muestras donde su pH es cercano a 5,0, el carbonato ácido (Sanhueza et al., 1996). Los bosques tropicales constituyen una importante fuente natural de emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs), que conducen a la formación de ácidos orgánicos. Las emisiones de COVs varían considerablemente con la estación del año, las especies de plantas y con la hora del día (Padhy & Varshney, 2005). Según Esquivel (2009), en la Reserva Biológica Monteverde las concentraciones más abundantes de los hidrocarburos biogénicos en época lluviosa son el isopreno y el α -pineno y en época seca son el isopreno y el d-limoneno. La contribución a la concentración del ión hidronio (H_3O^+) de estos aniones en el agua de lluvia y de niebla es poca, debido a que son ácidos débiles, sin embargo su contribución en el balance iónico no es despreciable (Warneck, 1999; Ferek et al., 1988). Además, el Ca^{2+} en las muestras de agua de lluvia y niebla se encontró en concentraciones altas con respecto a los demás analitos, con valores de 79 ± 3 y 101

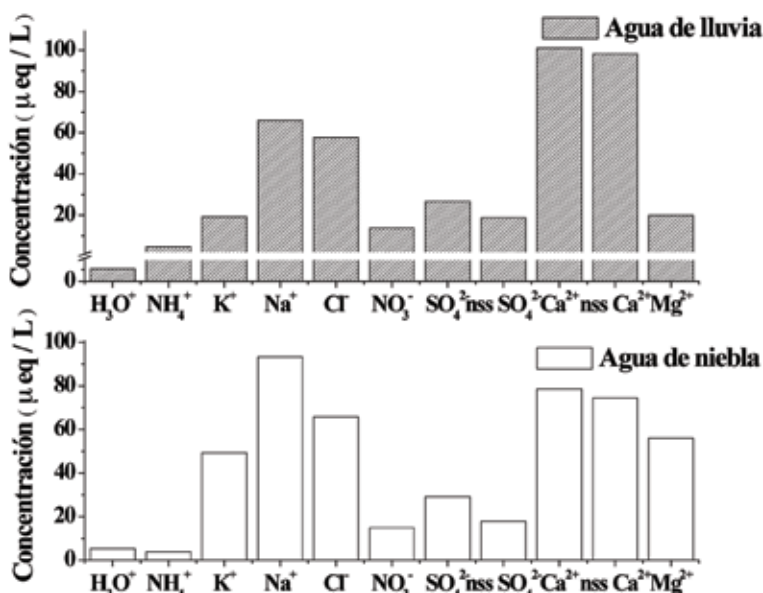
$\pm 3 \mu eq L^{-1}$, respectivamente (Figura 3). Las altas concentraciones de este catión pueden ser las responsables de las desviaciones encontradas en el balance iónico, lo cual podría deberse a la presencia de material particulado, transportado por el viento a los sitios de recolección de las muestras.

Química del agua de lluvia y de niebla en la Reserva Biológica Monteverde

Las concentraciones promedio ($\mu eq L^{-1}$) de las especies químicas analizadas en el agua de lluvia y de niebla se muestran en la figura 3. Las concentraciones de H_3O^+ en el agua de lluvia variaron entre $0,08 \pm 0,02 \mu eq L^{-1}$ y $5,01 \pm 0,02 \mu eq L^{-1}$, con un promedio de $0,54 \pm 0,02 \mu eq L^{-1}$ (pH = $6,27 \pm 0,01$). En el agua de niebla, los valores estuvieron entre $0,13 \pm 0,02 \mu eq L^{-1}$ y $44,67 \pm 0,02 \mu eq L^{-1}$, con un promedio de $1,00 \pm 0,02 \mu eq L^{-1}$ (pH = $6,00 \pm 0,01$).

Como se muestra en la figura 3, las bajas concentraciones promedio de H_3O^+ , obtenidas en el agua de lluvia y de niebla, pueden atribuirse a las altas concentraciones de sales de calcio,

Figura 3. Concentraciones promedio de los iones analizados en el agua de lluvia y en el agua de niebla en la Reserva Biológica Monteverde.



en comparación con las concentraciones bajas de NO_3^- y SO_4^{2-} no marino. Una fuente probable de emisión de Ca^{2+} puede ser el camino de lastre, de aproximadamente 20 km, que sirve para ingresar a Monteverde. El Ca^{2+} en el agua de lluvia fue el analito más abundante, con una concentración promedio de $101 \pm 3 \mu\text{eq L}^{-1}$. La concentración menor de Ca^{2+} en el agua de lluvia se encontró por debajo del límite de cuantificación ($17 \mu\text{eq L}^{-1}$) y la concentración mayor fue $328 \pm 3 \mu\text{eq L}^{-1}$. En el agua de niebla, la concentración mayor de Ca^{2+} fue de $394 \pm 3 \mu\text{eq L}^{-1}$ y la menor se encontró por debajo del límite de cuantificación. La concentración promedio fue de $79 \pm 3 \mu\text{eq L}^{-1}$. En el agua de niebla, el Na^+ fue el analito con la concentración promedio mayor de $93 \pm 4 \mu\text{eq L}^{-1}$. Las concentraciones estuvieron entre 7 ± 4 y $532 \pm 4 \mu\text{eq L}^{-1}$. En el agua de lluvia, la concentración menor de este ión se encontró por debajo del límite de cuantificación ($4 \mu\text{eq L}^{-1}$) y la concentración mayor fue $437 \pm 4 \mu\text{eq L}^{-1}$. La concentración promedio fue de $66 \pm 4 \mu\text{eq L}^{-1}$.

En el agua de lluvia, la concentración promedio de NH_4^+ fue de $4,7 \pm 0,7 \mu\text{eq L}^{-1}$. La concentración mínima estuvo por debajo del límite de cuantificación, ($3,5 \mu\text{eq L}^{-1}$) y la máxima fue de $18,0 \pm 0,7 \mu\text{eq L}^{-1}$. En el agua de niebla la concentración mínima, también se encontró por debajo del límite de cuantificación, y es la concentración máxima de $19,2 \pm 0,7 \mu\text{eq L}^{-1}$, con un promedio de $3,8 \pm 0,7 \mu\text{eq L}^{-1}$. En general, la presencia de iones NH_4^+ se puede atribuir al aporte de material particulado de sulfato de amonio y nitrato de amonio principalmente (Seinfeld & Pandis, 2006). Sin embargo, estas partículas no son lavadas tan eficazmente a través de la deposición húmeda como lo son las partículas más grandes provenientes del suelo, lo cual pudo haber sido una de las causas de que el 44 % de las muestras presentaran concentraciones de NH_4^+ por debajo del límite de cuantificación. Otra razón pudo haber sido un efecto combinado entre la dilución ocasionada por la precipitación en los puntos de muestreo, y la remoción del amonio, como resultado de las reacciones de neutralización, que probablemente aumentaron el pH en las muestras recolectadas. Con respecto al cloruro, en el

agua de lluvia, la concentración mínima de Cl^- estuvo por debajo del límite de cuantificación ($15 \mu\text{eq L}^{-1}$). La concentración máxima fue de $447 \pm 6 \mu\text{eq L}^{-1}$, con una concentración promedio de $58 \pm 6 \mu\text{eq L}^{-1}$. Similar al agua de lluvia, la concentración mínima de Cl^- en el agua de niebla estuvo en varias muestras por debajo del límite de cuantificación, mientras que la concentración máxima fue de $314 \pm 6 \mu\text{eq L}^{-1}$, con un promedio de $66 \pm 6 \mu\text{eq L}^{-1}$. La concentración promedio de SO_4^{2-} total en el agua de lluvia fue de $26 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$, donde la concentración mínima estuvo por debajo del límite de cuantificación ($15 \mu\text{eq L}^{-1}$) y la concentración máxima fue de $139 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$. El SO_4^{2-} no marino se encontró entre 0 y $125 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$, con una concentración promedio de $20 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$. En el agua de niebla, la concentración promedio de SO_4^{2-} total fue de $29 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$. La concentración mínima se encontró por debajo del límite de cuantificación ($13 \mu\text{eq L}^{-1}$) y la concentración máxima fue de $111 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$. La concentración promedio de NO_3^- en el agua de lluvia fue de $14 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$, donde la concentración menor se encontró por debajo del límite de cuantificación ($11 \mu\text{eq L}^{-1}$) y la concentración mayor fue de $96 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$. En el agua de niebla la concentración mayor fue de $101 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$ y la menor estuvo por debajo del límite de cuantificación. La concentración promedio fue de $15 \pm 2 \mu\text{eq L}^{-1}$. Como se muestra en la figura 3, en los dos tipos de muestras el Cl^- fue el que se encontró en mayor cantidad, seguido por el SO_4^{2-} total y el NO_3^- . También se observa que la concentración de Ca^{2+} no marino es alta, siendo entre un 95% y 97 % del Ca^{2+} total en el agua de lluvia y de niebla, respectivamente, lo que confirma que su origen fue básicamente de fuentes no marinas, como el suelo. Los porcentajes de SO_4^{2-} no marino con respecto al SO_4^{2-} total fueron de 73 y 57 % en el agua de lluvia y de niebla, respectivamente, donde el SO_4^{2-} no marino se encontró en mayor concentración en el agua de lluvia, de manera que el SO_4^{2-} en el agua de lluvia provino principalmente de fuentes no marinas, mientras que en el agua de niebla la influencia del mar y de otras fuentes fue similar.

Tabla 1. Coeficientes de correlación entre los diferentes iones analizados en el agua de lluvia y niebla

		H ₃ O ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Conductividad eléctrica	Lluvia	0,11	-0,32	0,43	0,82	0,23	0,87	0,32	-0,12	0,11
	Niebla	-0,41	-0,03	0,34	0,78	0,72	0,39	-0,07	0,29	-0,30
H ₃ O ⁺	Lluvia		0,53	0,16	0,33	0,23	0,26	-0,08	0,37	-0,33
	Niebla		-0,37	0,71	-0,12	-0,33	-0,35	0,10	0,15	0,42
NH ₄ ⁺	Lluvia			-0,04	0,05	0,42	0,04	0,07	0,72	0,07
	Niebla			-0,53	-0,31	0,24	0,88	0,86	0,51	0,33
Ca ²⁺	Lluvia				0,74	0,32	0,68	0,55	0,17	0,68
	Niebla				0,43	0,09	-0,17	-0,07	0,20	0,22
Mg ²⁺	Lluvia					0,48	0,97	0,52	0,16	0,37
	Niebla					0,85	-0,01	-0,33	0,46	-0,67
K ⁺	Lluvia						0,40	0,02	0,27	-0,26
	Niebla						0,43	0,10	0,76	-0,56
Na ⁺	Lluvia							0,48	0,24	0,40
	Niebla							0,85	0,59	0,38
Cl ⁻	Lluvia								-0,10	0,32
	Niebla								0,60	0,67
NO ₃ ⁻	Lluvia									0,39
	Niebla									-0,05

Análisis de correlación

Para discutir las posibles fuentes de emisión de los componentes iónicos en el agua de lluvia y niebla se llevó a cabo un análisis de correlación de Pearson, el cual se muestra en la Tabla 1.

Para el agua de lluvia la cantidad de muestras utilizadas fueron 10 y para el agua de niebla cinco. Como criterio para determinar si existía correlación entre los parámetros analizados, se utilizó un valor superior a 0,70 ó inferior a -0,70 en el coeficiente de correlación (Safai et al., 2004).

Cabe destacar que la correlación del H₃O⁺ con Cl⁻, NO₃⁻ y SO₄²⁻ es baja, lo que implica que la contribución de los componentes ácidos sobre la concentración de H₃O⁺ no es tan importante, al indicar que el pH de la muestra está controlado por los agentes neutralizan-

tes aportados por otras sales. Sin embargo, el H₃O⁺ mostró correlacionarse con el NH₄⁺, lo que podría indicar que la acidez es aportada a las muestras de agua de lluvia como sales de amonio, lo cual se ve reflejado en la correlación del NH₄⁺ con el NO₃⁻, debido a la posible presencia de aerosoles de NH₄NO₃ o NH₄Cl, producto de la reacción en la atmósfera del NH₃ con el HNO₃ o el HCl. El Mg²⁺ tiene coeficientes de correlación relativamente buenos con el Ca²⁺, Na⁺ y Cl⁻, lo que implica que podrían haber sido emitidos por la misma fuente. Lo anterior se confirma en la correlación existente entre el Ca²⁺ y el Mg²⁺, el Na⁺ y el Cl⁻, según la Tabla 1.

Similar al agua de lluvia, la acidez del agua de niebla no se vio influenciada significativamente por los componentes aniones analizados. El Ca²⁺ mostró correlacionarse con H₃O⁺, lo que podría deberse a que parte del Ca²⁺ presente se introduce a las

Tabla 2. Concentración de las sales marinas, no marinas y las contribuciones del mar y del suelo en el agua de lluvia y de niebla de la Reserva Biológica Monteverde

	SO ₄ ²⁻		Mg ²⁺		Ca ²⁺		K ⁺	
	Lluvia	Niebla	Lluvia	Niebla	Lluvia	Niebla	Lluvia	Niebla
EF _m	11,7	7,1	8,0	7,1	63,7	68,5	18,1	14,1
EF _s	-	-	0,3	0,6	-	-	1,2	2,3
ss (μeq L ⁻¹)	6	14	7	9	2,5	3,5	2,5	3,5
nss(μeq L ⁻¹)	20	19	13	47	99	75	25	46
% ss	37	43	37	28	3	5	18	14
% nss	73	57	63	72	97	95	82	86

EF_m = factor de enriquecimiento marino, EF_s = factor de enriquecimiento del suelo, ss = sal marina, nss = sal no marina.

muestras como CaCO₃, proveniente del material particulado, o que posiblemente por deposición seca, en el embudo quedó material particulado que ingresó a la muestra, lo cual se manifestó en la neutralización de la acidez presente. El Na⁺ y el Cl⁻ en el agua de niebla pueden proceder del agua de mar, debido a que presentaron una correlación buena entre ellos (0,85). Ambos, mostraron buena correlación con el NH₄⁺, con valores de 0,88 y 0,86, respectivamente, por lo que podría indicar que posiblemente el NH₄⁺ es transportado en presencia de aerosoles marinos (Harrison, 2003). El NO₃⁻ también se correlacionó débilmente con el NH₄⁺ (0,51), debido a la misma razón expuesta en el agua de lluvia: posible presencia de NH₄NO₃. La correlación negativa entre el NH₄⁺ y el Ca²⁺ puede deberse a que las fuentes de emisión de ambas sean diferentes, ya que el 95 % del total Ca²⁺ es no marino y de acuerdo con la buena correlación entre el NH₄⁺, el Na⁺ y el Cl⁻, este es transportado en disolución en presencia de estos otros iones.

Factores de enriquecimiento

Debido a la gran influencia marítima existente sobre el clima de Monteverde, producto del transporte de masas de aire desde el Mar Caribe y el Golfo de Nicoya, y a la presencia de cantidades importantes de material particulado, producto probablemente del tráfico vehicular de la zona, se estimaron los factores

de enriquecimiento marino y de la superficie terrestre, junto a las concentraciones de las sales marinas y las sales no marinas. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 2. Los porcentajes de las sales no marinas de Ca²⁺ y K⁺ son mayores que los porcentajes de las sales marinas de Mg²⁺ y SO₄²⁻, lo que indica que su mayor aporte en el agua de niebla y de lluvia se debió a fuentes no marinas. Los valores de EF_m obtenidos para los cuatro analitos fueron superiores a uno, lo que demuestra, que además del mar, hay otras fuentes de emisión. El SO₄²⁻ en el agua de lluvia procede principalmente de fuentes antropogénicas, como quema de combustibles fósiles, quema de biomasa, entre otros, ya que el 73 % del SO₄²⁻ total es no marino. Sin embargo, en el agua de niebla, la concentración del SO₄²⁻ no marino fue un poco menor que en el agua de lluvia, por lo que un porcentaje mayor de SO₄²⁻ proviene del agua de mar. Las altas concentraciones de Ca²⁺ no marino demuestran que dicho catión se deriva principalmente del polvo del suelo. Los altos porcentajes de Mg²⁺ no marino y su EF_s menor a 1, indican que posiblemente el Mg²⁺ no marino procedió principalmente del suelo, sin una contribución significativa de otra fuente, y que el Mg²⁺ presente en la muestra posiblemente se encontró más diluido en comparación con la concentración del elemento de referencia, el Ca²⁺. El EF_s en el agua de lluvia y de niebla para el K⁺ fue mayor a uno, lo que indica que además del suelo, el K⁺ pudo haber provenido de otras fuentes, por

ejemplo la quema de biomasa (Figueroelo & Dávila, 2004; Norman et al., 2001).

CONCLUSIONES

De acuerdo con los balances iónicos calculados, el 16 % de las muestras se encontraron dentro del ámbito utilizado como criterio de aceptación (0,83 a 1,20). El 84% de las muestras estuvieron fuera de este ámbito y en el 75% de las muestras, la sumatoria de los cationes fue mayor que la sumatoria de los aniones, lo cual se debió posiblemente a la presencia de ácidos orgánicos no analizados, que pudieron incorporarse a las muestras como sales de sodio y potasio, o a la posible contaminación de la muestra con material particulado transportado por el viento durante su recolección. Con respecto a la composición química del agua de lluvia y de niebla, las concentraciones bajas de H_3O^+ pueden atribuirse a las concentraciones altas de sales de calcio, en comparación con las concentraciones bajas de NO_3^- y SO_4^{2-} . Las concentraciones de Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} y SO_4^{2-} en las muestras de agua de lluvia y de niebla fueron enriquecidas con respecto al mar, ya que los factores de enriquecimiento marino (EF_m) fueron mayores a uno. Los factores de enriquecimiento del suelo (EF_s) de K^+ y Mg^{2+} demuestran que probablemente la fuente de emisión de ambos analitos sea la corteza terrestre, sin embargo el K^+ en el agua de niebla tuvo un valor superior a uno, por lo que pudo provenir de otra fuente de emisión diferente al mar y al suelo, como por ejemplo quema de biomasa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a el Centro Científico Tropical, CCT, y a todo su personal por el apoyo logístico y financiero, lo cual permitió que se concluyera con éxito esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Azduhata, T., Inotsume, J., Okamura, T., Kikuchi, R., Ozeki, T., Kajikawa, M., et al., (2001). Evaluation of Ionic Pollutants of Acid Fog and Rain Using a Factor Analysis and Back Trajectories. *Analytical Science*. 17: 71-76.
- Ali, K., Momin, G.A., Tiwari, S., Safai, P.D., Chate, D.M. & Rao, P.S.P. (2003). Fog and precipitation chemistry at Delhi, North India. *Atmospheric Environmental*. 38: 4215-4222.
- Al- Khashman, O. (2009). Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. *Atmospheric Research*. 91: 53-61
- Ávila, A. (1999). Las lluvias de barro y el transporte y deposición de material sahariano sobre el nordeste de la península Ibérica. *Orsis*. 14: 105-127.
- Beiderwieden, E., Wrzesinsky, T. & Klemm, O. (2005). Chemical characterization of fog and rain water collected at the eastern Andes cordillera. *Hydrological Earth Science Discussions*. 2:863-885.
- Casas, C. & Alarcón, M. (1999). *Meteorología y clima*, Madrid: Editions UPC.
- Clark, K. L., Nadkarni, N. M., Schaefer, D. & Gholz, H. L. (1998). Cloud water and precipitation chemistry in a tropical montane forest, Monteverde, Costa Rica. *Atmospheric Environmental*. 32:1595-1603.
- Clesceri, L., Greenberg, A., Eaton, A., (Eds.) (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (20th ed.)* Washington D.C.: United Book Press Inc.
- Díaz, T. & Coavoy, D. (2006). Estudio de los efectos de los contaminantes atmosféricos en los monumentos líticos y patrimonio cultural pictórico de la ciudad del Cusco. Lima: Swiss Contact.
- Esquivel, G. (2009). *Determinación de Hidrocarburos Biogénicos en Aire en el Bosque Nuboso Monteverde, Costa Rica*. Tesis de Maestría en Gestión y Estudios Ambientales, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, pp 59, 73-77.
- Ferek, R., Eynon, B. & Endlich, R. (1988). Statistical Analysis of precipitation Chemistry Measurements over the Eastern United States. Part III: The Ionic Balance among Chemical Constituents. *Journal of Applied Meteorology*. 27: 1344-1351.
- Figueroelo, J.E. & Dávila M. M. (2004). *Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales*. México D.F.: Editorial Reverté S.A.
- Harrison, R., (Ed.) (2003). *El medio ambiente*. Zaragoza: Editorial Acribia, S.A.
- Heuvelodp, J., Pardo, J., Quirós, S., Espinoza, L. (1986). San José, Costa Rica: *Agroclimatología Tropical*. Editorial UNED.
- Kitayama, K., Simizu, T. & Hara, H. (2008). Impacts of sulfur dioxide from Miyakejima on precipitation chemistry in Japan. *Atmospheric Environmental*. 42: 8923-8933.
- Man-Goo, K., Bo-Kyoung, L. & Hyun-Jin, K. (2006). Cloud/Fog Water Chemistry at a High Elevation Site in South Korea. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 55: 13-29.

- Martínez, M. (2000). *Influencia de la actividad volcánica y antropogénica en la composición química de la lluvia de los alrededores del Volcán Poás, Costa Rica*. Tesis de Licenciatura en Química, Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, pp 14-17, 42-50.
- Norman, M., Das, S.N., Pillai, A.G., Granat, L. & Rodhe, H. (2001). Influence of air mass trajectories on the chemical composition of precipitation in India. *Atmospheric Environmental*. 35: 4223-4235.
- Okay, C., Bülent, O. A. & Tayanç, M. (2002). Composition of wet deposition in Kaynarca, Turkey. *Environmental Pollution*. 118: 401-410.
- Padhy, P.K. & Varshney, C.K. (2005). Emission of volatile organic compounds (VOC) from tropical plant species in India. *Chemosphere* 59: 1643-1653.
- Safai, P.D., Rao, P.S.P., Momin, G.A., Ali, K., Chate, D.M. & Praveen, P.S. (2004). Chemical composition of precipitation during 1984-2002 at Pune, India. *Journal of Atmospheric Environmental*. 38: 1705-1714.
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*. Segunda Edición; John Wiley & Sons, Inc., EEUU.
- Seto, S., Hara, H., Sato, M., Noguchi, I. & Tonooka, Y. (2004). Annual and seasonal trends of wet deposition in Japan. *Atmospheric Environmental*. 38: 3543-3556.
- Vásquez, T. (2011). *Caracterización física y química del agua de lluvia y de niebla en la Reserva Biológica Bosque Nuboso Monteverde, Costa Rica*. Tesis de Licenciatura en Química Industrial, Escuela de Química, Universidad Nacional, Heredia, Costa Rica, pp 51-57.
- Warneck, P. (1999). *Chemistry of the natural atmosphere (2ª ed.)* Maryland: Academic Press.
- Watanabe, K., Honoki, H., Iwai, A., Tomatsu, A., Noritake, K., Miyashita, N., et al., (2010). Chemical characteristics of fog water at Mt. Tateyama, near the coast of the Japan Sea in Central Japan. *Water Air Soil Pollution* 211: 379-393.