



## METAIS PESADOS NA ÁGUA DE TRANSPRECIPITAÇÃO EM FLORESTAMENTOS NA ZONA LITORÂNEA SUL DO RIO GRANDE DO SUL

N. Mirlean<sup>2</sup>, M.R. Casartelli<sup>1,3</sup>, M.C.R. Peralba<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Oceanografia Geológica, Departamento de Geociências, FURG,  
Av. Itália, Km 08, Campus Carreiros, 96200-900 Rio Grande, RS, Brasil.

<sup>2</sup>Autor para correspondência: nmirlean@geo1.log.furg.br

<sup>3</sup>Instituto de Química, UFRGS, Campus do Vale, Av. Bento Gonçalves 9500,  
Bairro Agronomia, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil.

recebido em 03/02; aprovado para publicação em 06/03

### RESUMO

*Composição e características físico-químicas (pH, condutividade elétrica, carbono orgânico dissolvido (COD), Cu, Ni, e Zn) foram estudadas na água de transprecipitação em florestamentos de Bambu (Bambusa vulgaris), de Eucalipto (Eucalyptus camaldulensis, Eucalyptus robusta) e Pinos (Pinus elliottii, Pinus silvestris) na parte sul litorânea do Estado do Rio Grande do Sul. Foi observado que as características químicas da água de transprecipitação dependem da espécie de planta, e que os resultados da lixiviação experimental coincidem qualitativamente com essa caracterização. O zinco mostrou um comportamento de lixiviação incomum, pois na água de transprecipitação ocorreu na forma de retenção deste elemento da água de chuva pelas folhas. A comparação de parâmetros químicos da água de transprecipitação com resultados de experimento demonstra a possibilidade de utilizar a simulação experimental na caracterização da água de transprecipitação, no que se refere ao pH, na impossibilidade de coleta de água de precipitação interna in situ.*

### ABSTRACT

*Heavy metals in Throughfall of woods in southern littoral of rio Grande do Sul— Chemical composition and physical chemistry characteristics of the throughfall (pH, conductivity, dissolved organic carbon (DOC), Cu, Ni, and Zn) were studied in Bamboo (Bambusa vulgaris), Eucalyptus (Eucalyptus camaldulensis, Eucalyptus robusta) and Pinus (Pinus elliottii, Pinus silvestris) woods in the southern part of the littoral zone of Rio Grande do Sul (RS). It was observed that the throughfall chemical composition depends on the plant species and the results are in accord to data from experimental leaching. It has been found that zinc presents a different leaching behaviour when compared to other metals which can be explained by its retention in leaves. The comparison between throughfall chemical parameters and data from experimental leaching water shows that simulation of the leaching process could be used for measuring pH levels of throughfall when in situ determinations can not be performed.*

## INTRODUÇÃO

A composição química de água de precipitação (TP), em termos de metais pesados, é ainda pouco conhecida segundo Atteia & Dambrine (1993), Heinrichs & Mayer in Skrivan *et al.* (1995). No entanto, a característica metálica da TP tem grande importância na avaliação da ciclagem biogeoquímica desses componentes, bem como, no monitoramento regional de poluição da atmosfera baixa com metais ressaltam Berthelsen *et al.* (1995), Skrivan *et al.* (1995), Nieminen *et al.* (1999).

A zona litorânea do Rio Grande do Sul está caracterizada pelo intenso desenvolvimento urbano e industrial, Melchior *et al.* (1997). O nível de poluição do ar foi considerado elevado nas principais zonas urbanas do Estado por Luca *et al.* (1990), Milano *et al.* (1991), Langone *et al.* (1997) e Mirlean *et al.* (1999). Nessa região diferentes espécies de plantas foram introduzidas, como por exemplo, Bambus (*Bambusa vulgaris*), Eucaliptos (*Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus robusta*) e Pinos (*Pinus elliottii*, *Pinus silvestri*). Atualmente, essas plantas tornaram-se abundantes e ocupam áreas com expressivas alterações na paisagem da região que cria as condições favoráveis para o estudo das transformações de precipitações sob a cobertura vegetal.

O presente estudo teve como objetivo caracterizar a composição da TP sob três espécies principais de plantas introduzidas em área de mínima poluição atmosférica, utilizando uma metodologia padrão de coleta descrita por Skrivan *et al.* (1995) e comparar com resultados obtidos na lixiviação experimental dos compostos químicos das folhas dessas espécies realizadas em laboratório. Esses dados com valores de nível natural (background) podem servir como base no desenvolvimento de uma metodologia de estudo de TP para avaliações, qualitativa e quantitativa, da poluição atmosférica baixa em regiões com florestamentos destas espécies.

## MATERIAL E MÉTODOS

A área de estudo escolhida nos limites do município de Rio Grande foi como a mais típica na região, no que se refere às condições geoquímicas, antropogênicas e geobotânicas. Essa área se encontra na zona litorânea distante cerca de 15 km das margens do oceano, com solos arenosos distróficos e florestamentos na forma de cortinas das principais espécies introduzidas na região.

Os sítios de amostragens ficavam no interior de bosques de Eucaliptos e Pinos e, em cortinas alinhadas de Bambus que se encontram afastados do perímetro urbano. Segundo estudos anteriores de Mirlean (1999) estes sítios estão preservados de grande parte da influência das precipitações atmosféricas providas do complexo industrial do Rio Grande.

As amostras de água da chuva foram coletadas em duas áreas abertas, numa distância de aproximadamente 100 m das cortinas de Bambus (área I) e dos bosques de Eucaliptos e Pinos (área II). Amostras de TP foram recolhidas em florestamentos de cada espécie em cinco pontos distribuídos aleatoriamente sob a cobertura vegetal.

A amostragem foi programada para um evento de chuva que ocorresse no final do outono de 2000 – período mais estável quanto à caracterização dos principais parâmetros da água das chuvas, como pH e condutividade elétrica (Mirlean *et al.*, 2000). A chuva de amostragem ocorreu 41 horas após chuva precedente garantindo uma poluição mínima das folhas por material particulado atmosférico no momento de amostragem de TP.

Cada coletor foi constituído de um funil de 12,0 cm de diâmetro interno, com tela protetora fixa (malha de nylon de 0,063 mm) entre a parte afunilada e a haste, acoplado a frasco de um litro, ambos de polipropileno. Os funis dos coletores foram fixados por estacas de madeiras, a um metro da superfície do solo, e para a coleta de TP, afastados dos troncos de Eucaliptos e Pinos e entre os colmos de Bambus em locais de projeção máxima das folhas. A coleta de TP foi realizada no período inicial da chuva (2 horas). Nesse tempo precipitou 6,2 mm de água da chuva, com uma intensidade média de 3 mm.h<sup>-1</sup>.

O início da chuva foi controlado pela previsão do tempo. Para a modelagem de lixiviação experimental, alguns galhos com folhas, das mesmas árvores de coleta de TP, foram cortados pouco antes do começo da chuva. No laboratório, as folhas foram destacadas dos galhos, cuidadosamente para não destruir o tecido das folhas e separadas em 5 amostras para cada espécie. A massa específica (g/cm<sup>2</sup>) da folha foi determinada como média de pesagem de cinco pedaços cortados com área definida em diferentes partes da folha (Tabela 1). Para o experimento foram tomadas amostras com aproximadamente mesma área foliar (+/-1300cm<sup>2</sup>). O experimento foi realizado logo após as 2 horas de ocorrência da chuva.

**Tabela 1** – Valores referentes às medidas de massa e área das folhas utilizadas no experimento (número de amostras de cada espécie – n=6).

Espécies	Peso (g)	Massa específica (gcm <sup>-2</sup> )	Área das folhas (cm <sup>2</sup> )
	média mín-máx	média mín-máx	média mín-máx
<i>Bambusa</i>	<u>7,3</u> 6,9-7,5	<u>0,006</u> 0,005-0,006	<u>1309,5</u> 1181,9-1559,7
<i>Eucalyptus</i>	<u>20,7</u> 20,4-20,9	<u>0,016</u> 0,013-0,018	<u>1299,4</u> 1113,7-1580,1
<i>Pinus</i>	<u>36,0</u> 29,7-48,8	<u>0,028</u> 0,024-0,037	<u>1287,3</u> 1238,6-1321,3

As amostras das folhas de cada espécie foram acondicionadas em sacos de polipropileno com determinado volume de água (30 mL) da mesma chuva para manter um contato máximo entre folhas e água. Para evitar o contato da água da chuva com os pontos de destaque dos talos, estas partes das folhas foram mantidas do lado de fora do saco e presas com fita adesiva. O tempo de permanência das amostras das folhas de cada espécie com a água da chuva foi de 2, 5, 10, 20, 30 e 60 minutos.

Todas as amostras de água foram filtradas em membranas de acetato de celulose (Millipore) e medidos o pH e a condutividade elétrica. Após a filtragem, parte do volume de cada amostra, foi transferido para frasco de polipropileno para análise de COD e metais (Cu, Ni, Zn). As análises foram realizadas no mesmo dia do evento de chuva.

O COD foi determinado segundo o método químico quantitativo de Strickland & Parsons (1972). A concentração dos metais Cu, Ni e Zn foi determinada pelo método de espectrometria de absorção atômica – AAS (Forno de Grafite). Todas as determinações dos metais foram feitas pelo menos em 3 réplicas. Os resultados obtidos foram aceitos com desvio padrão relativo menor que 6%. Na análise foram utilizadas soluções de padrão Merck®.

Todos os recipientes e materiais utilizados na coleta, estocagem e análises foram descontaminados com solução de HNO<sub>3</sub> 10%, sendo enxaguados vigorosamente com água destilada e após secos. Nos procedimentos analíticos foram utilizados somente reagentes químicos de

grau suprapuro e água purificada “Milli-Q” para o preparo de soluções padrão.

## RESULTADOS

A água de chuva coletada no início do evento apresentou valores médios de pH igual a 5,1, coincidindo com o valor de “background” desta região reportado por Mirlean *et al.* (2000).

O pH da TP dependeu da espécie vegetal. Observou-se que o pH da água ao passar através da cobertura do Bambu aumentou de 5,1 para 6,0 (Tabelas 2 e 3). Para o caso da TP sob o Eucalipto houve leve aumento nos valores de pH, mas sob o Pinos o pH da TP decresceu levemente se comparado com a água da chuva.

Nas cortinas de Bambu foram registrados os valores máximos de condutividade para TP. Nos bosques de Pinos esses valores são menores e nos de Eucaliptos menores ainda (Tabela 3). Compa-

**Tabela 2** – Composição química da água de chuva nas duas áreas abertas:

I (*Bambusa*) e  
II (*Eucalyptus* e *Pinus*).

Parâmetros	Área I	Área II
Volume (mL)	237,0	281,0
pH	5,1	5,1
Cond. (µScm <sup>-1</sup> )	5,2	5,8
COD (mgL <sup>-1</sup> )	0,5	0,3
Cu (µgL <sup>-1</sup> )	0,5	0,5
Ni –“–	1,5	1,2
Zn –“–	4,4	3,6

**Tabela 3** – Características químicas da TP no evento natural de chuva (n=5) e lixiviação experimental (n=6).

Espécies	pH		Condutividade elétrica		COD	
	média		(μScm <sup>-1</sup> )		(mgL <sup>-1</sup> )	
	(mín-máx)		média		média	
	TP	Experimento	TP	Experimento	TP	Experimento
<i>Bambusa</i>	6,0 (5,7-6,1)	6,0 (5,9-6,5)	177,7 (119,4-259,0)	116,2 (91,2-142,0)	14,7 (6,9-32,1)	59,3 (45,2-72,8)
<i>Eucalyptus</i>	5,3 (5,1-5,5)	5,3 (5,0-5,4)	33,6 (16,6-48,6)	69,7 (53,8-84,6)	13,3 (5,2-26,8)	72,7 (61,6-83,9)
<i>Pinus</i>	5,0 (4,8-5,2)	5,1 (4,6-5,1)	60,9 (36,1-93,9)	82,8 (75,6-87,4)	20,7 (14,6-21,6)	47,6 (37,4-53,4)

rando-se a condutividade da TP com a da água de chuva foi observado que sob o Bambu, houve um aumento superior a 30 vezes e sob o Pinos e Eucalipto os valores superaram a ordem de 11 e 6 vezes, respectivamente (Tabelas 2 e 3).

Nas amostras de lixiviação experimental foi detectado que o pH das extrações aquosas está distribuído entre as espécies na mesma ordem apresentada na TP: valor máximo no Bambu e mínimo para o Pinos. A condutividade elétrica das extrações experimentais foi maior se comparado com a da TP sob a mesma espécie, exceto para Bambu (Tabela 3).

Os dados de análise de COD em TP, se comparados com os valores na água de chuva das áreas abertas, mostram que a água de chuva ao passar através da cobertura das árvores se enriqueceu com uma carga de COD (Tabela 2). As amostras da TP sob o Pinos apresentaram maior concentração média de COD (20,7 mgL<sup>-1</sup>) do que no Bambu (14,7 mgL<sup>-1</sup>), e sob Eucalipto foram registrados os menores valores médios (13,3 mgL<sup>-1</sup>). Entretanto as soluções experimentais evidenciaram valores mais altos, na ordem de 2 a 5 vezes, de COD do que na TP de mesmas espécies (Tabela 3).

A análise dos resultados apresentados na Tabela 4 demonstra que a água da chuva ao passar pelas copas das árvores tornou-se, em geral, enriquecida com os metais pesados analisados. Entre as três espécies estudadas a TP não mostrou acentuada diferença na concentração do Ni, superando a valor da água da chuva aproximadamente 1,5 vez. O fator de enriquecimento da TP (razão entre concentração de metal na TP e concentração do mesmo metal na água de

chuva) para Cu foi mais alto do que para Ni. Essa superação no caso do Bambu chega até 6 vezes. Em geral, a água da chuva que escoou sob o Bambu lixiviou mais Cu do que sob o Pinos, e este mais do que sob o Eucalipto.

O Zn se comportou de forma muito diferente em relação aos outros dois metais. Para as três espécies estudadas foi constatada uma retirada mínima de Zn durante a passagem de água da chuva via copa das plantas. Observou-se que das folhas de Bambu foi lixiviado menor quantidade de Zn do que das outras espécies. Os fatores de enriquecimento para o Zn na maioria dos casos foram menores que 1,0, ou seja, o zinco da água da chuva é retido pelas folhas das árvores (Tabela 4).

As amostras de lixiviação experimental evidenciaram a extração dos metais algumas vezes maiores se comparado com TP, exceto o Zn para Bambu (Tabela 4). A dinâmica da lixiviação experimental dos metais mostrou que Ni e Cu atingem a situação de equilíbrio após 5 minutos de contato entre a água da chuva com folhas para as três espécies (Figura 1).

Por outro lado, o Zn mostrou um caráter de lixiviação bem diferente – atingindo seu ponto máximo ao quinto minuto de lixiviação, e diminuindo nos 10-30 minutos seguintes para Eucalipto e Pinos. No caso do Bambu a concentração do Zn decresceu nos dois primeiros minutos e cresceu levemente de 30 a 60 minutos. Em geral a concentração do Zn na fase líquida durante o contato com as folhas por até 1 hora, ou se estabiliza ao nível próximo de concentração na água da chuva, ou aumenta, porém não atinge os valores máximos registrados no quinto minuto.

**Tabela 4** – Concentrações médias de metais na TP sob as diferentes espécies durante o evento de chuva e na lixiviação experimental.

Espécie				Metais ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )		
				Cu	Ni	Zn
<i>Bambusa</i>		TPB	média	3,5	3,8	4,7
	TP <i>n</i> =5	TPL	média (DP)	3,0 (0,7)	2,3 (0,7)	0,3 (0,1)
			mín-máx	2,5-3,8	1,6-3,0	0,1-0,4
		TPL/CH		6,3	1,5	0,07
	EX <i>n</i> =6	EXB	média	5,3	9,5	4,5
		EXL	média (DP)	4,8 (0,6)	8,0 (2,5)	0,1 (1,9)
		mín-máx	4,6-6,0	4,7-11,5	0,1-4,6	
EXL/CH			10	5,3	0,02	
<i>Eucalyptus</i>		TPB	média	2,0	2,9	4,3
	TP <i>n</i> =5	TPL	média (DP)	1,5(0,7)	1,7 (0,1)	0,7(0,2)
			mín-máx	0,8-2,5	1,6-1,9	0,5-1,0
		TPL/CH		3,8	1,4	0,2
	EX <i>n</i> =6	EXB	média	6,1	9,7	6,2
		EXL	média (DP)	5,6(1,0)	8,2(2,5)	2,6(1,6)
		mín-máx	5,2-7,7	4,5-10,8	1,5-8,4	
EXL/CH			12,2	6,6	0,7	
<i>Pinus</i>		TPB	média	2,7	3,2	4,5
	TP <i>n</i> =5	TPL	média (DP)	2,2(0,6)	2,0(0,2)	0,9(0,7)
			mín-máx	1,5-2,9	1,8-2,3	0,2-1,8
		TPL/CH		4,8	1,6	0,2
	EX <i>n</i> =6	EXB	média	4,7	11,1	7,6
		EXL	média (DP)	4,2(1,0)	9,6(0,7)	4,0(1,2)
		mín-máx	2,8-5,7	6,5-12,8	3,0-11,1	
EXL/CH			9,1	7,7	1,1	

DP: desvio padrão; n: número de amostras; EX: soluções de experimento; TP: água de transprecipitação; TPB: água de transprecipitação bruta; EXB: solução de experimento bruta; TPL: água de transprecipitação líquida; EXL: solução de experimento líquida; CH: água de chuva.

## DISCUSSÃO

Os resultados obtidos revelaram que o pH da TP depende da lixiviação dos compostos orgânicos das folhas de diferentes espécies. A figura 2 identifica que o pH da TP diminuiu com o aumento da concentração de carbono orgânico sob o Pinus ( $r = -0,66$ ,  $p < 0,05$ ,  $N = 5$ ), concordando com dados de Fillion *et al.* (1998). Sob o Eucalipto e Bambu, a correlação entre a concentração de compostos orgânicos e os valores de pH na TP não foi significativa.

A simulação de lixiviação mostra que o pH dos líquidos escorridos tem o mesmo valor registrado na TP de mesmas espécies, ou seja, a lixiviação artificial representa as características

de TP referente ao pH. Ao mesmo tempo, as amostras experimentais mostram a lixiviação do COD algumas vezes maior (2 a 5 vezes) do que na TP. Então, conclui-se que o pH da TP e da fase líquida do experimento foi controlado não por quantidade de COD, mas provavelmente pelas próprias características dos compostos orgânicos lixiviados.

Em geral, a concentração dos metais pesados na água da chuva diminuiu com o aumento de pH, durante eventos isolados de chuva e entre diferentes eventos, esta tendência foi confirmada em estudos nesta região por Mirlean (1999). Porém na TP esse efeito não foi evidenciado. Por exemplo, no caso do Bambu a concentração dos metais na TP ainda elevou-se

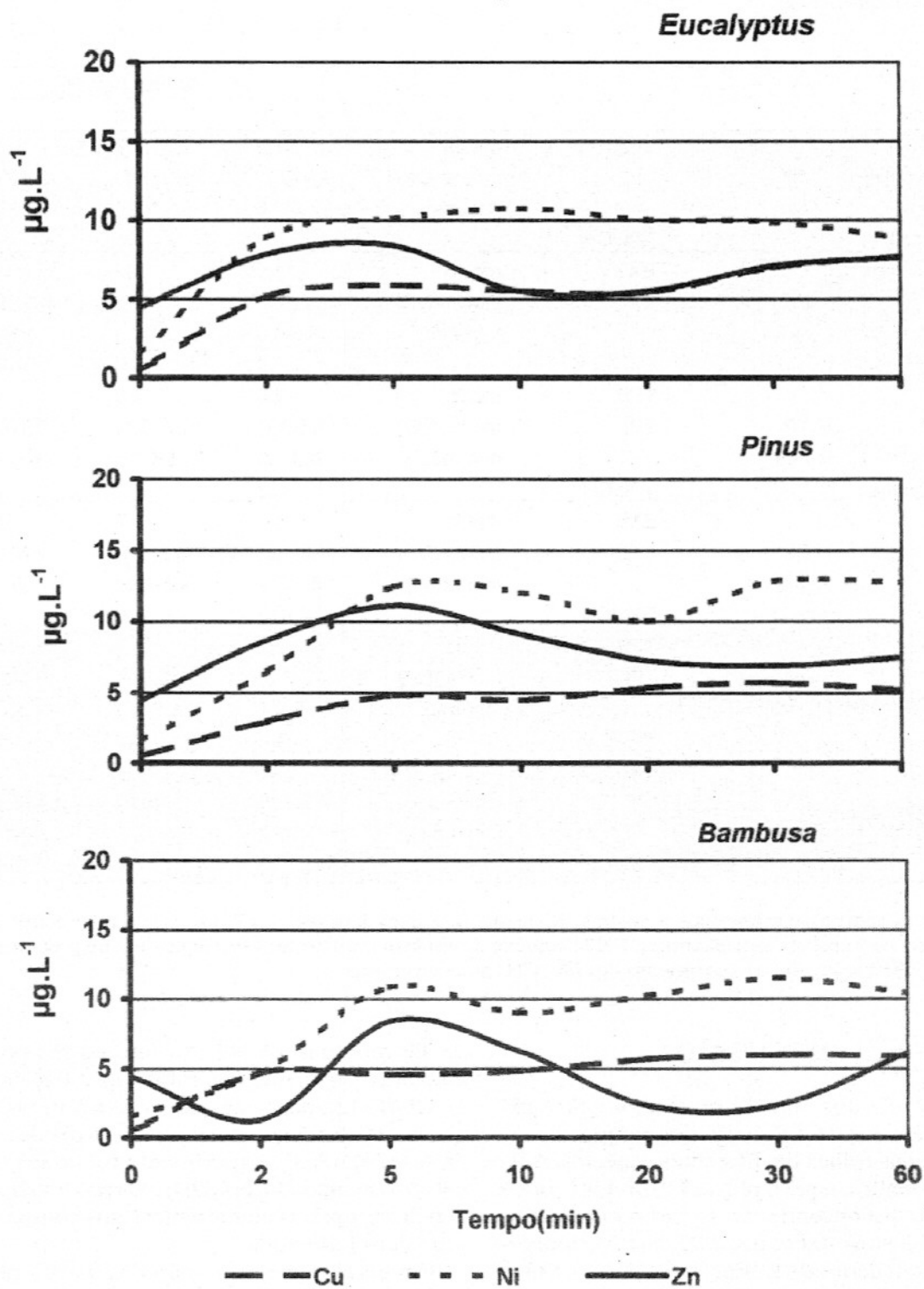
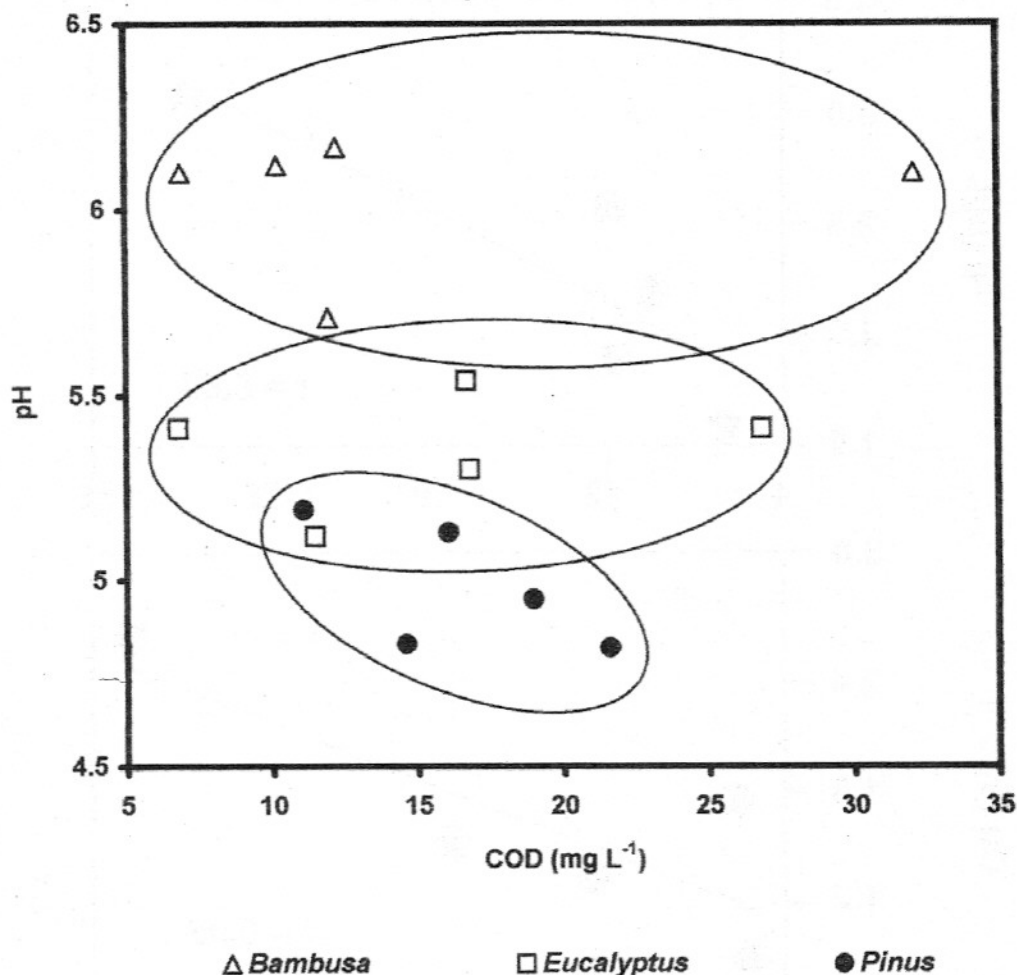


Figura 01 – Distribuição das concentrações dos metais pesados durante a lixiviação experimental.



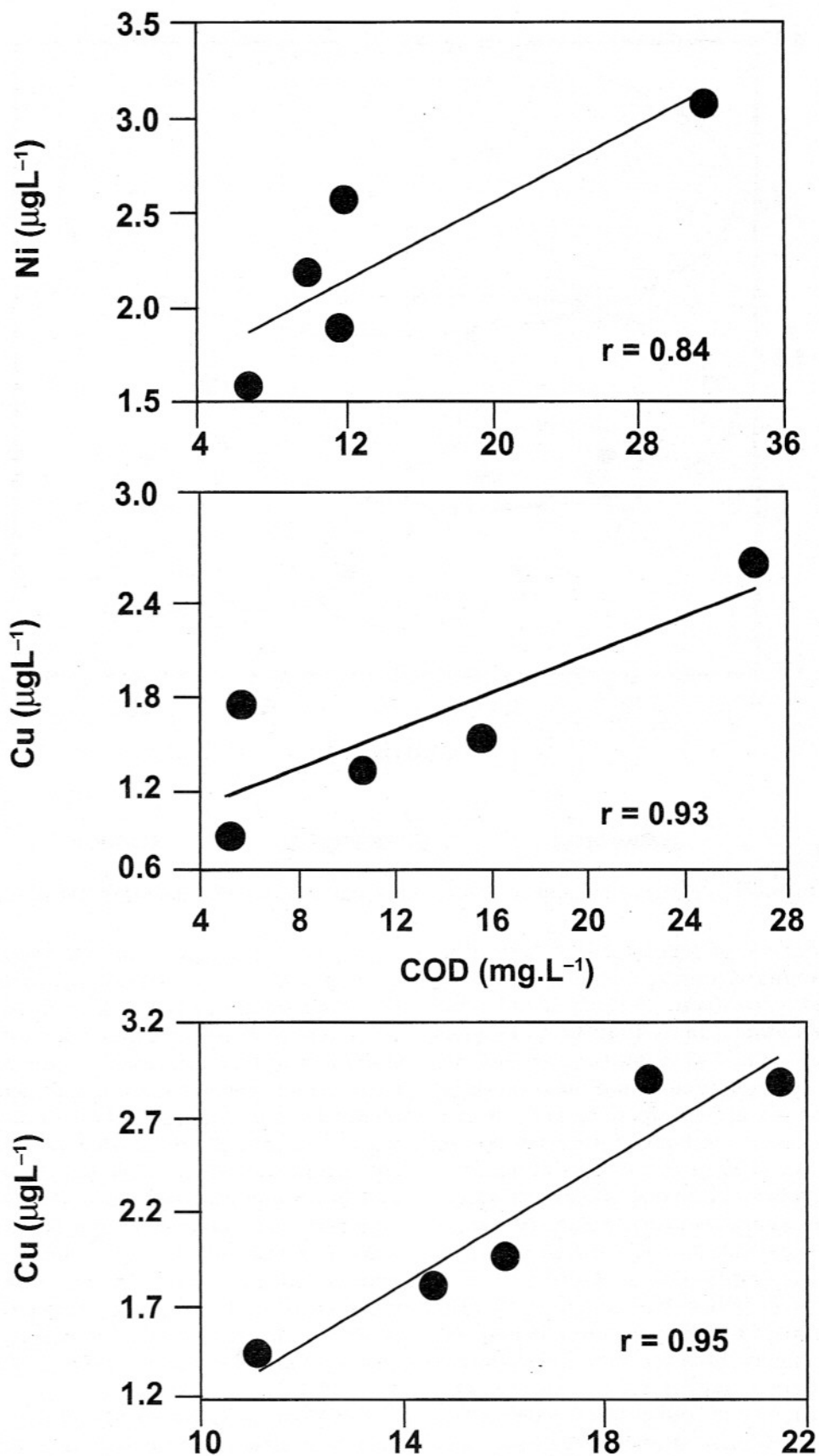
**Figura 2** – Diagramas de dispersão entre carbono orgânico dissolvido (COD) e pH na Transprecipitação.

com o aumento do pH. A explicação deste efeito se deve ao fato de que, na água da chuva, os metais pesados encontram-se preferencialmente na sua forma iônica. Já na solução de TP mais provável que estes elementos se encontram associados aos complexos com material orgânico lixiviados das folhas pela água da chuva, comportamento semelhante foi reportado por Shibata *et al.* (1995), por isso as concentrações dos metais na TP se relacionam mais diretamente com a concentração de matéria orgânica do que com o valor do pH. A figura 3 apresenta alguns exemplos dessa relação.

Os experimentos evidenciam que a lixiviação dos metais das folhas ocorre bastante rápido e após decorridos 5 minutos de contato das folhas com a água atingem o valor máximo. A superação das concentrações de metais nas soluções experimentais sobre as mesmas na TP explica-se pela diluição da TP por maiores volumes de água de chuva.

No mesmo tempo, o comportamento de zinco no processo de lixiviação artificial demonstrou um caráter complexo. Durante o intervalo de uma hora de lixiviação o zinco está ora partindo das folhas, ora sendo retido pelas mesmas. Como resultado, a concentração líquida média de zinco foi próxima ou ainda menor do que a concentração desse elemento na água de chuva utilizada no experimento. O entendimento deste comportamento do Zn torna-se difícil e necessita de estudos mais aprofundados. Contudo, os resultados do experimento confirmaram os dados de análise de zinco na TP, onde mostra a retenção desse elemento pelas folhas, confirmando resultados já reportados na literatura por Berthelsen *et al.* (1995) e Nieminen *et al.* (1999).

Em geral, os dados experimentais confirmam bem os resultados obtidos referente à ordem dos fatores de enriquecimento dos metais na transprecipitação em comparação à água de chuva.



**Figura 3** – Correlações entre as concentrações de metais e carbono orgânico dissolvido (COD) na TP de diferentes espécies (a-*Bambusa*; b-*Eucalyptus*; c-*Pinus*)



Essa ordem na TP e nas soluções experimentais permanece a mesma para os três elementos: Cu > Ni > Zn (Tab. 4).

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram determinar que o pH da TP depende da espécie vegetal. Os resultados de lixiviação experimental sugerem, também, que o pH das extrações é controlado não pela concentração de COD, mas pela constituição dos compostos orgânicos lixiviados.

A lixiviação dos metais pesados durante a chuva promoveu o enriquecimento da TP com elementos estudados, cujas concentrações não dependeram da variação do pH, porém estão relacionadas com a concentração de carbono orgânico dissolvido. Isto permite supor que os metais são lixiviados das partes aéreas das plan-

tas principalmente sob a forma de complexos com compostos orgânicos. Os resultados do experimento confirmaram de um lado a lixiviação rápida dos metais das folhas e por outro, no caso de zinco, a existência do processo de retenção.

A comparação de parâmetros químicos de TP com resultados de experimento demonstra a possibilidade de utilizar a simulação experimental na caracterização de TP, no que se refere ao pH, na impossibilidade de sua coleta *in situ* e também de fornecer as características gerais de lixiviação dos metais pela água de chuva.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERGS pelo subsídios recebidos durante o desenvolvimento deste estudo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATTEIA, O. & DAMBRINE, E. (1993) Trace-element dynamics in throughfall of 2 spruce forests of French Switzerland with low pollution on levels. *Annales des Sciences Forestières*, **50**: (5) 445-459.
- BERTHELSEN, B.O.; STEINNES, E.; SOLBERG, W.; JINGSEN, L. (1995) Heavy Metal Concentrations in Plants in Relation to Atmospheric Heavy Metal Deposition. *Journal of Environmental Quality*, **24**:1018-1026.
- FILLION, N.; PROBST, A.; PROBST, J.L. (1998) Natural organic matter contribution to throughfall acidity in French forests. *Environment International*, **24**: (5-6) 541-558.
- LANGONE, C.R. & SILVA, N. L. (1997) Porto Alegre: o município e a qualidade do ar. *ECOS*, Revista Quadrimestral de Saneamento Ambiental, Porto Alegre, **9**:32-34.
- LUCA, S.J.; MILANO, L.B.; IDE, C.N. (1990) Rain and urban stormwater quality. In: IAWPRC, International Conference, 15, Kyoto, Japan, Oxford:Pergamon Press, **1**:133-140.
- MELCHORS, D.J.; DALÁVIA, D. E.; VILANOVA, L.C. (1997) Estimativa de emissões por fontes móveis para a Região Metropolitana de Porto Alegre, Petrobrás, REFAP, Canoas, RS, 37p.
- MILANO, L.B.; LUCAS, S.J.; CASTRO, C.M. (1991) Relações de qualidade nas precipitações da RMPA. In: ABES, Congr. Bras. de Engenharia Sanitária e Ambiental, Goiânia, Anais, **16**:215-227.
- MIRLEAN N, VANZ, A. & BAISCH, P. (1999) Heavy Metals Concentrations and Distribution in Dust Precipitation in the City of Rio Grande,RS. In: 3-RD Int. Symp. Environmental Geochemistry In Tropical Countries, Niteroi, RJ. Book of Abstr, 17-18.
- MIRLEAN, N. (1999) The effect of rain acidification on heavy metal wet-only deposition (Rio Grande,RS). In: 3-rd Int. Symp. Environmental Geochemistry in Tropical Countries. Niterói-99, RJ, Book of abst.,14-15.
- MIRLEAN, N., A. VANZ; P. BAISCH. (2000) Níveis e origem da acidificação das chuvas na região de Rio Grande, RS. *Química Nova*, **23**: (5)590-594.
- NIEMINEN, T.M.; DEROME, J.; HELMISAARI, H.S. (1999) Interactions between precipitation and Scots pine canopies along a heavy-metal pollution gradient. *Environmental Pollution*, **106**: 129-137.

- SHIBATA, H.; SATOH, F.; TANAKA, Y. (1995) The role of organic horizon and canopy to modify the chemistry of acidic deposition in some forest ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**: 1119-1124.
- SKRIVAN, P., RUSEK, J., FOTTOVÁ, D. (1995) Factors affecting the content of heavy metals in bulk atmospheric precipitation, throughfall and stemflow in Central Bohemia, Czech Republic. *Water, Air and Soil Pollution*, **85**: (2) 841-846.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. (1972) *A practical handbook of seawater analysis*. Fisheries Research Board of Canada. 2ed. Ottawa: Bulletin 167, 311p.