

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
Centro de Energia Nuclear na Agricultura**

**Complexidade da acumulação de elementos químicos por
árvores nativas da Mata Atlântica**

André Luis Lima de Araújo

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ecologia Aplicada**

**Piracicaba
2009**

André Luis Lima de Araújo
Biólogo

**Complexidade da acumulação de elementos químicos por
árvores nativas da Mata Atlântica**

Orientadora:
Profa. Dra. **ELISABETE A. DE NADAI FERNANDES**

**Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ecologia Aplicada**

**Piracicaba
2009**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Araújo, André Luis Lima de
Complexidade da acumulação de elementos químicos por árvores nativas da Mata Atlântica / André Luis Lima de Araújo. - - Piracicaba, 2009.
112 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, 2009.

1. Áreas de conservação 2. Árvores florestais 3. Cubatão (SP) 4. Ecologia florestal
5. Elementos químicos 6. Mata Atlântica 7. Plantas nativas 8. Poluição ambiental I. Título

CDD 634.94
A663c

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

À minha mãe, Ana, exemplo para minha vida,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Às instituições de apoio técnico, científico e financeiro:

- Universidade de São Paulo – USP
- Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA
- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES
- Instituto Florestal – IF
- Parque Estadual da Serra do Mar - PESM
- Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz – FEALQ
- Programa Biota – FAPESP
- Secretaria do curso de pós-graduação Interunidades – Ecologia Aplicada, especialmente à Regina Celis Cofani Teles de Freitas
- Reator de Pesquisa Nuclear do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear

Aos Professores e Pesquisadores:

- Profa. Dra. Elisabete A. De Nadai Fernandes pela orientação
- Dr. Elvis Joacir De França pela colaboração e apoio
- Prof. Dr. Márcio Arruda Bacchi pela colaboração e apoio
- Prof. Dr. Ricardo Ribeiro Rodrigues pelo apoio ao desenvolvimento da pesquisa
- Profa. Dra. Siu Mui Tsai por abrir as portas da Ecologia Aplicada
- Prof. Dr. Carlos A. Joly por permitir o acesso às parcelas permanentes do núcleo Picinguaba
- Prof. Dr. Plínio B. de Camargo pelo apoio à pesquisa

À minha equipe de campo:

- Cláudio Luiz Gonzaga
- Felipe Yamada Fonseca
- Leandro Camilli
- Renan Paulino Santos
- Reinaldo Saturnino Meira
- Felipe Damião de Oliveira
- Juliano de Aquino Santos

Aos companheiros do Laboratório de Radioisótopos:

- Adriana de Angelis Fogaça
- Adriano Di Piero Filho
- Angela A. Ferrari
- Aline Albertini Paladini
- Camila Elias
- Cássio Franco Moreira
- Christian Turra
- Claudiney Bardini Junior
- Cláudio Luiz Gonzaga
- Fábio Sileno Tagliaferro
- Felipe Biguzzi
- Felipe Y. Fonseca
- Gabriela de Matuoka e Chiocchetti
- Gabriel A. Sarriés
- Gisele G. Bortoleto
- Gislane Michele Manarin
- Isabel P. O. Cavalca
- José Flávio Macacini
- Júlio César Marson
- Leandro Camilli
- Lígia Maria de Aquino
- Lilian Seiko Kato
- Lucimara Blumer
- Luís Gustavo Cofani dos Santos
- Mariana Bossi Esteves
- Michael Aleixo Martins
- Paula S. Modolo
- Rodrigo M. de Menezes
- Silvana R. Vicino Sarriés
- Tassiane C. Martins
- Vanderlei A. Stefanuto
- Vanessa Neris
- Vanessa Santos Rodrigues

Especialmente à Cynthia Tavares, por fazer um biólogo filosofar ainda mais sobre a beleza da vida.

“A vida e seu ambiente são tão intimamente ligados que a evolução diz respeito a Gaia e não apenas a organismos ou ao ambiente, separadamente.”



James Lovelock

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT.....	13
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Mata Atlântica	17
2.2 Proteção Legal.....	20
2.3 Histórico do controle e monitoração de impactos ambientais na Mata Atlântica.....	21
2.4 Bioacumulação e biomonitoração em espécies arbóreas	25
2.5 Rotas de acumulação de elementos químicos em folhas de plantas vasculares.....	29
2.6 Influência da lavagem sobre a composição química foliar	30
2.7 Influências bióticas nas frações de massa de elementos químicos em plantas.....	31
2.7.1 Variabilidade intra-indivíduo	31
2.7.2 Variabilidade intraespecífica	32
2.7.3 Variabilidade interespecífica	33
2.7.4 Interações ecológicas	33
2.8 Influências abióticas nas frações de massa de elementos químicos em plantas.....	34
2.8.1 Deposição atmosférica	34
2.8.2 Solo.....	35
2.8.3 Variação local	36
2.8.4 Poluição atmosférica e padrões de poluição	37
2.9 Distribuição de elementos químicos	38
2.10 Análise por ativação neutrônica instrumental	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45

3.1 Parque Estadual da Serra do Mar - PESM	46
3.1.1 Núcleo Itutinga-Pilões (23°45'a 24°00'S; 46°15'a 46°35'W)	47
3.1.2 Núcleo Picinguaba (23°15'a 23°55'S; 44°45'a 44°52'W)	48
3.2 Parque Estadual Carlos Botelho - PECB	49
3.2.1 Núcleo Sete Barras (24° 01' a 24° 15'S e 47° 47' a 48° 07'W)	50
3.3 Amostragem.....	50
3.3.1 Seleção das unidades amostrais	50
3.2.2 Compartimento Folha	54
3.2.3 Compartimento Solo	56
3.4 Análise por ativação neutrônica instrumental - INAA.....	56
3.5 Qualidade do procedimento analítico	58
3.6 Estudos realizados.....	59
3.6.1 Variabilidade química em solos como indicativo de impacto ambiental	59
3.6.2 Complexidade na bioacumulação de elementos químicos no contínuo ecológico da Serra do Mar.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.2 Variabilidade química em solos como indicativo de impacto ambiental	63
4.3 Complexidade na bioacumulação de elementos químicos no contínuo ecológico da Serra do Mar.....	78
5 CONCLUSÕES.....	99
REFERÊNCIAS	103

RESUMO

Complexidade da acumulação de elementos químicos por árvores nativas da Mata Atlântica

Plantas acumulam elementos químicos devido aos mais variados fatores como atendimento às necessidades estruturais e fisiológicas e características ambientais. Em estudos de biomonitoração, é comum a seleção de uma espécie para a avaliação da qualidade ambiental. A bioacumulação de vários elementos químicos já foi demonstrada para as espécies arbóreas mais abundantes da Mata Atlântica na parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho (PECB), uma das áreas mais preservadas da Mata Atlântica. Contudo, dado o elevado nível de alteração ambiental e a alta biodiversidade do bioma, torna-se necessário avaliar os padrões de bioacumulação em outras regiões da Mata Atlântica. Uma das áreas mais significativas da Mata Atlântica para o Estado de São Paulo é o Parque Estadual da Serra do Mar (PESM), com exemplos de áreas bem preservadas e outras sob grande pressão antrópica. O núcleo Picinguaba é um dos núcleos mais conservados do parque que alcança a zona costeira. Por outro lado, o núcleo Itutinga-Pilões tem sido constantemente impactado por atividades humanas. Por exemplo, há muitos relatos sobre os efeitos da poluição na vegetação próxima aos centros urbanos e complexos industriais de São Paulo e Cubatão. Assumindo-se a hipótese de que a proximidade das unidades de conservação com o oceano e grandes centros urbanos pode influenciar a absorção de elementos químicos por plantas, este trabalho objetivou estudar a complexidade da acumulação de elementos químicos por espécies arbóreas dos núcleos Picinguaba e Itutinga-Pilões do PESM. Folhas de sete espécies arbóreas – *Alsophila sternbergii*, *Bathysa australis*, *Garcinia gardneriana*, *Guapira opposita*, *Euterpe edulis*, *Hyeronima alchorneoides* e *Virola bicuhyba* - foram coletadas em diferentes épocas, assim como o solo sob a projeção das copas das árvores para estimar o índice de bioacumulação solo-folha (IBASF). A quantificação dos elementos químicos foi realizada por meio da análise por ativação neutrônica instrumental (INAA). A bioacumulação foi avaliada pela composição química elementar de solos, folhas e IBASF para todas as espécies. Os solos do núcleo Itutinga-Pilões apresentaram pontos críticos de As nas proximidades das rodovias, os quais podem ser importantes para a sustentabilidade a longo-prazo do ecossistema. As árvores do núcleo Itutinga-Pilões apresentaram um aporte maior de Fe, Th, Zn, Ce, La, Sm e Sc quando comparadas ao núcleo Picinguaba, que apresentou valores mais elevados de Na devido à influência do oceano. Um forte efeito de sazonalidade foi observado para a composição química elementar de folhas, associado à deposição de particulado atmosférico. Este estudo demonstrou a potencialidade do emprego da composição química elementar de árvores nativas e do solo para a avaliação da qualidade ambiental da Mata Atlântica.

Palavras-chave: INAA; Biomonitoração; Cubatão; Elementos traços; Parque Estadual da Serra do Mar

ABSTRACT

Complexity of the accumulation of chemical elements by native trees of the Atlantic Forest

Plants accumulate chemical elements due to several factors such as structural and physiological requirements and environmental characteristics. For biomonitoring studies, it is usual to select one species for monitoring the availability of chemical elements. The bioaccumulation of chemical elements has been demonstrated for the most abundant tree species in the Parque Estadual Carlos Botelho (PECB), one of the most preserved areas of the Atlantic Forest. However, due to the high level of environmental alterations and the high biodiversity of this biome, it becomes necessary to assess the bioaccumulation patterns in other regions of the Atlantic forest. A significant area of the Atlantic Forest for the São Paulo State is the Parque Estadual da Serra do Mar (PESM) with well preserved areas as well as regions under heavy anthropogenic pressure. Picinguaba is one of the most conserved PESM bases, reaching the coastal zone. On the other hand, the Itutinga-Pilões base has been constantly impacted by human activities. For instance, there are many reports about the pollution effects on vegetation near urban centers and industrial complexes of São Paulo and Cubatão. Assuming the hypothesis that the proximity of the conservation units to the ocean and huge urban and industrial areas can influence the uptake of chemical elements by plants, this study investigated the complexity of the accumulation of chemical elements in tree species of the Picinguaba and Itutinga-Pilões bases of PESM. Leaves of seven tree species – *Alsophila sternbergii*, *Bathysa australis*, *Garcinia gardneriana*, *Guapira opposita*, *Euterpe edulis*, *Hyeronima alchorneoides* and *Virola bicuhyba* - were collected in different periods. Soil under the tree crown projection at the 0-10 cm depth was sampled for estimating the soil-leaf bioaccumulation index (SLBAI). Chemical elements were determined by instrumental neutron activation analysis (INAA). By comparing the soil and leaf mass fractions of chemical elements and SLBAI values, bioaccumulation was assessed for all species from the studied areas. Itutinga-Pilões soil presented As hotspots near roads, which might be important for long-term ecosystem sustainability. Trees from the Itutinga-Pilões base also showed higher uptake of Ce, Fe, La, Sc, Sm and Th compared to the Picinguaba base, which showed high Na values because of the sea influence. A strong effect of seasonality on the leaf chemical element composition was observed, related to the deposition of atmospheric particulate. This study has demonstrated the potentiality of using the chemical composition of native tree and soil for the assessment of environmental quality in the Atlantic Forest.

Keywords: INAA; Biomonitoring; Cubatão; Trace elements; Parque Estadual da Serra do Mar



1 INTRODUÇÃO

A Mata Atlântica é um dos ecossistemas mais ameaçados em termos da conservação da biodiversidade mundial devido ao endemismo de espécies e à contínua supressão de habitats (MYERS et al., 2000). Assim, foi declarada reserva da biosfera pela UNESCO em cinco fases sucessivas de desenvolvimento, de 1991 a 2002. Somente 7% da Mata Atlântica original é remanescente e está localizada em áreas muito modificadas próximas a região costeira do Oceano Atlântico.

Na região originalmente ocupada pela Mata Atlântica está concentrada grande parte da população brasileira e isso reflete no número de agências governamentais e não-governamentais - ONG, universidades e estudos ambientais desenvolvidos. Entretanto, a maioria dos trabalhos é focada em ações locais, o que dificulta uma avaliação holística da situação deste ecossistema. No Estado de São Paulo, o Programa Biot/FAPESP reúne muitas instituições acadêmicas com o objetivo de avaliar a resiliência, a sustentabilidade e a perpetuação dos biomas do Estado de São Paulo, entre os quais a Mata Atlântica é prioritária. No entanto, ainda há carência de dados para futuras correlações e séries temporais. Estes conhecimentos tornam-se indispensáveis para uma modelagem ecológica mais sólida dos ecossistemas a serem conservados (RODRIGUES, 2004).

Uma área significativa da Mata Atlântica do Estado de São Paulo é o Parque Estadual da Serra do Mar (PESM). Esta unidade de conservação consiste em um contínuo corredor ecológico que liga os remanescentes da Mata Atlântica do Sul do Rio de Janeiro até o Vale do Ribeira, situado ao sul de São Paulo (AGUIAR, 2005). Durante as últimas décadas, as iniciativas de conservação cresceram consideravelmente, contudo, mesmo com a proteção legal, a preservação da biodiversidade da Mata Atlântica ainda é pouco garantida (UNESCO, 1999). Infelizmente, esse é o caso do PESM, que possui grande histórico de impactos por atividades humanas. Dentre elas, podem ser destacadas as questões fundiárias e os efeitos da poluição sobre a

vegetação próxima aos centros urbanos e complexos industriais de São Paulo e Cubatão (AGUIAR, 2005).

Há diversos trabalhos relativos aos impactos causados por poluição atmosférica e do solo na região de Cubatão (LEITÃO-FILHO et al., 1993; KLUMPP et al., 1998). A avaliação da qualidade ambiental nesta área tem sido realizada principalmente para compostos de enxofre, nitrogenados, orgânicos, halogenados, ozônio e material particulado, enquanto dados sobre elementos químicos são escassos, especialmente os traços e de importância ambiental como As, Ba, Sb e Zn (CARNEIRO, 2004).

Para estudos de qualidade ambiental envolvendo elementos químicos em florestas, o componente arbóreo é o mais importante estoque dentre os compartimentos biológicos (VIEIRA, 1998). O compartimento solo também deve ser considerado devido a sua importância como fonte de elementos químicos para as plantas, principalmente em estágios iniciais de crescimento (MILLER, 1984; PRICCHET; FISHER, 1987). Estudando ambos os compartimentos, folha e solo, os processos de entrada de elementos químicos são avaliados, permitindo realizar inferências do grau de conservação das florestas e da disponibilidade dos elementos químicos para os demais compartimentos do ecossistema.

Assumindo-se a hipótese de que a proximidade das unidades de conservação com o oceano e grandes centros urbanos pode influenciar a absorção de elementos químicos por plantas, este trabalho objetivou estudar a complexidade da acumulação de elementos químicos por espécies arbóreas dos núcleos Picinguaba e Itutinga-Pilões do PESH. A composição química de folhas e solo sob a projeção da copa das árvores foi determinada por análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), comparando-se com os valores de *background* do Parque Estadual Carlos Botelho - PECB (FRANÇA, 2006). Vale ressaltar que os resultados gerados serviram como uma base consistente para melhor caracterização da composição química da Mata Atlântica envolvendo ecossistemas naturais e com interferência antrópica.



2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mata Atlântica

A Mata Atlântica é a uma das mais ricas florestas pluviais do mundo em termos de biodiversidade. A denominação genérica Mata Atlântica é dada a um conjunto de formações florestais ocorrentes na costa Atlântica da América do Sul, cobrindo originalmente grande parte do litoral brasileiro com extensões no Paraguai e Argentina (GALINDO-LEAL; CÂMARA, 2005). A Mata Atlântica vem sofrendo os impactos da colonização, agricultura, pecuária e urbanização desde o descobrimento do Brasil. Da área original da Mata Atlântica que compreendia cerca de 1.250.000 km² e ocupava 15% do território brasileiro, menos que 95.000 km² ou 7,3% é remanescente, conforme mostra a Figura 1 (FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA; INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - INPE, 2002).

A região dos remanescentes de Mata Atlântica é também a área do Brasil com o maior número de espécies ameaçadas de extinção. A alta biodiversidade e alto endemismo podem ser explicados pela elevada umidade das zonas tropicais resultante da influência oceânica e dos efeitos da condensação nas regiões serranas, das diferenças de altitude e da extensão geográfica que proporcionam uma enorme gama de condições climáticas e ecológicas para as espécies ocorrentes (UNESCO, 1999).

Ainda é considerada uma das mais ricas florestas em termos de diversidade de espécies arbóreas por hectare (UNESCO, 1999; BARTHLOTT et al., 2005), como pode ser visto na Figura 2. Algumas espécies arbóreas da Mata Atlântica possuem associadas às suas folhas mais de 600 espécies de bactérias praticamente desconhecidas (LAMBAIS, 2006).

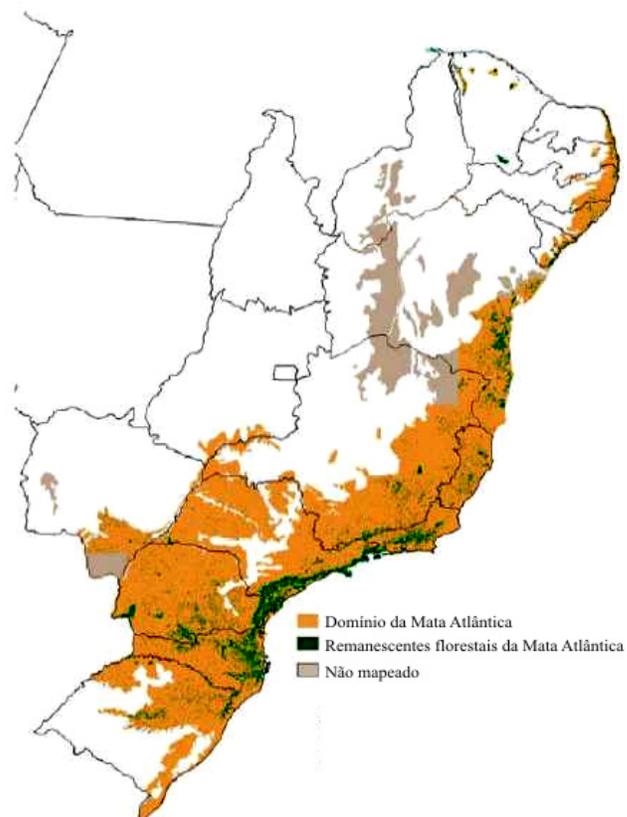


Figura 1 - Domínio da Mata Atlântica original e os remanescentes florestais em 2002 (FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA, INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS - INPE, 2002)

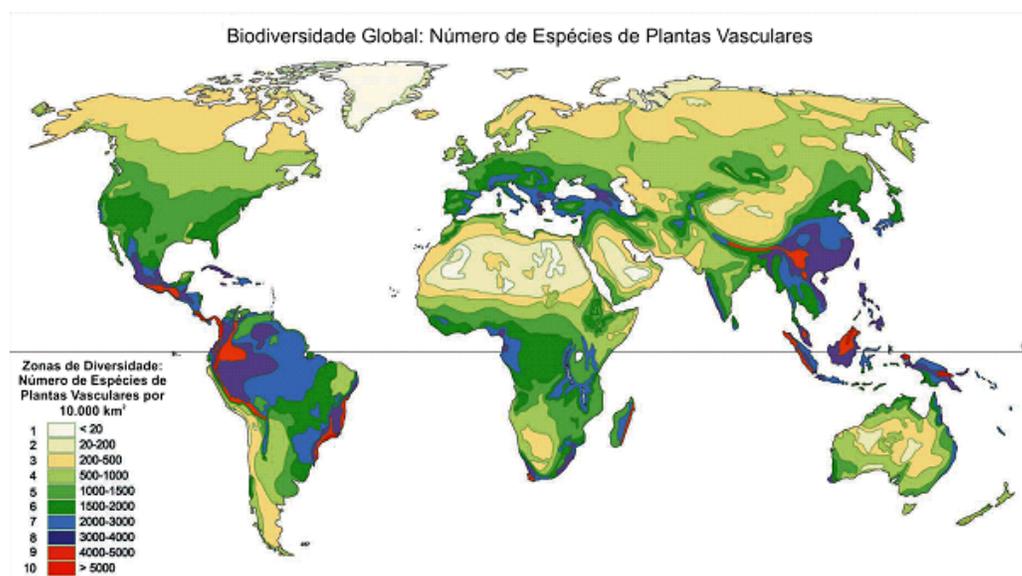


Figura 2 - Diversidade global de espécies vasculares. Adaptado de Barthlott et al. (2005)

Devido à elevada diversidade de ambientes da Mata Atlântica, historicamente houve uma dificuldade de conceituação fitogeográfica deste bioma. Atualmente, há um consenso na comunidade botânica que a denominação Mata Atlântica possa ser utilizada sob duas denominações: a *latu sensu* e a *strictu sensu* (IVANAUSKAS, 1997). A Mata Atlântica *latu sensu* é constituída pelos tipos vegetacionais floresta ombrófila densa, floresta ombrófila mista e floresta estacional semidecidual, classificadas dependendo da caducidade das folhas da vegetação arbórea. Também são incluídos ecossistemas associados, como mangues, campos salinos e restingas (VELOSO et al., 1991). Por tratar-se de um conceito amplo, a aplicação do termo Mata Atlântica *latu sensu* é uma estratégia para agregar recursos financeiros e humanos para a conservação e pesquisa nos remanescentes florestais (IVANAUSKAS, 1997). A aplicação do termo Mata Atlântica *strictu sensu* é dada apenas à formação litorânea da floresta ombrófila densa (VELOSO et al., 1991), na qual são encontradas as maiores áreas protegidas por unidades de conservação. Dentre as cinco formações geomorfológicas existentes no Estado de São Paulo, a Mata Atlântica *strictu sensu* é restrita à Província Costeira e ao Planalto Atlântico, que corresponde à superfície das cimeiras da Serra do Mar (IVANAUSKAS, 1997). A floresta ombrófila densa avança ao Planalto Ocidental em condições específicas proporcionadas pelas elevadas altitudes, ausência de estação seca e elevada umidade relativa do ar como são os exemplos das Serras da Cantareira e da Mantiqueira. Contudo, há uma pressão de seleção para espécies tolerantes ao clima frio, resistentes a geadas e adaptadas à baixa luminosidade ocasionada pela neblina constante (IVANAUSKAS, 1997). A variação da categoria floresta ombrófila densa foi utilizada por Veloso et al. (1991) para subdividir esse tipo de vegetação em cinco formações, obedecendo a uma hierarquia topográfica e fisionômica e às estruturas florestais:

-  Floresta Ombrófila Densa Altomontana. Ocorre na cimeira da Serra do Mar em altitudes acima de 1200 m, com vegetação entre 8 m a 20 m de altura que se desenvolvem sobre solos litólicos;
-  Floresta Ombrófila Densa Montana. Recobre a Serra do Mar entre 500 m e 1200 m;

- 🌳 Floresta Ombrófila Densa Submontana. Situa-se na encosta da Serra do Mar, com faixa altimétrica variando entre 50 m e 500 m;
- 🌳 Floresta Ombrófila Densa de Terras Baixas. 5 m a 50 m de altitude sobre solo arenoso, camada de húmus pouco profunda e lençol freático raso;
- 🌳 Floresta Ombrófila Densa Aluvial. Matas ciliares que ocorrem em áreas de inundação de rios, fazendo vizinhança com mangues e restingas.

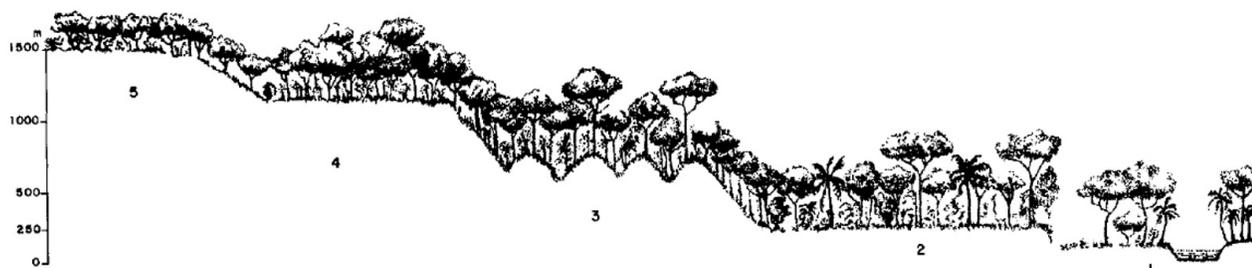


Figura 3 - Perfil esquemático da floresta ombrófila densa (VELOSO et al., 1991). 1. Floresta Ombrófila Densa Aluvial, 2. Floresta Ombrófila Densa de Terras Baixas, 3. Floresta Ombrófila Submontana, 4. Montana, 5. Alto Montana

2.2 Proteção legal

De acordo com a UNESCO (1999), são três os grandes sítios do Patrimônio Mundial da Mata Atlântica, ou seja, o Parque Nacional do Iguaçu, as Reservas Nacionais da Mata do Descobrimento e as Reservas Florestais do Sudeste Atlântico. As Reservas Florestais do Sudeste Atlântico estão localizadas nos Estados do Paraná e de São Paulo, sendo os maiores remanescentes de Mata Atlântica. As Reservas Florestais do Sudeste Atlântico consistem em 25 áreas protegidas com aproximadamente 4.700 km². Um dos critérios adotados pela UNESCO para a definição das áreas de Mata Atlântica como patrimônio histórico foi o enquadramento das unidades de conservação nas categorias de manejo I e II das seis reconhecidas pela União Internacional para a Conservação da Natureza e dos Recursos Naturais (IUCN).

Embora o Parque Estadual da Serra do Mar (PESM) seja a maior unidade de conservação do Estado de São Paulo, com cerca de 3.150 km², não foi incluída nesta nomeação da UNESCO devido ao não enquadramento em uma das categorias acima descritas. Esta unidade de conservação poderia formar um corredor ecológico representativo entre as regiões densamente povoadas de São Paulo e Santos.

Acredita-se que, ao serem mitigados os efeitos adversos dos impactos, o PESH faria uma apropriada e significativa adição às áreas contempladas pelo Patrimônio Mundial da Biosfera (UNESCO, 1999). Contudo, o Parque vem sofrendo constante pressão antrópica quanto à ocupação inadequada e exploração irracional de recursos.

Dentre os fatores impactantes para a conservação da biodiversidade no PESH, podem ser destacados os efeitos da poluição na vegetação próxima aos maiores centros urbanos e complexos industriais do Estado de São Paulo, com atenção especial à região de Cubatão (AGUIAR et al., 2005). Mesmo com esse histórico, atualmente há grandes avanços na mitigação da emissão de poluentes na região, conforme mostra o relatório "Resultados dos 25 anos de Recuperação Ambiental de Cubatão", Federação das Indústrias do Estado de São Paulo - FIESP (Federação das Indústrias do Estado de São Paulo, 2008). Neste relatório, consta redução de cerca de 95% do material particulado, hidrocarbonetos, amônia e fluoretos nesta região desde 1983, agindo como um importante passo na recuperação das características primárias do núcleo Itutinga-Pilões do PESH, situado próximo ao Complexo Industrial de Cubatão, São Paulo.

2.3 Histórico do controle e monitoração de impactos ambientais na Mata Atlântica

A história da degradação ambiental da Mata Atlântica e a evolução dos instrumentos de conservação no Brasil se confundem, pois, nas áreas ocupadas por este bioma, ergueu-se a parte mais densamente povoada da sociedade brasileira (DEAN, 1996). Desde os tempos coloniais, a legislação ambiental brasileira sempre foi voltada para a proteção como forma mantenedora de recursos naturais de modo a garantir os interesses econômicos. A partir da década de 30, durante o governo de Getúlio Vargas, a criação de novas normas jurídicas, que visavam romper com a situação anterior estritamente agrária do país e iniciar um processo intensivo de industrialização, forçou a modernização da legislação ambiental para prolongar a exploração de recursos (DEAN, 1996). Para atender às novas necessidades energéticas industriais, foi preciso implementar novos códigos voltados para a proteção de recursos de interesse econômico. Dessa forma, foram criados, em 1934, o Código das Águas (Decreto nº 24.643, de julho de 1934), o Código de Minas (Decreto

nº 24.642, de julho de 1934) e o Código Florestal (Decreto nº 23.793, de janeiro de 1934). Este último, inspirado em Yellowstone (EUA), deu início a criação de Parques Nacionais no Brasil como o Parque Nacional de Itatiaia, Rio de Janeiro, em 1937. O Código Florestal de 1934 incentivava o plantio de florestas homogêneas, como *Pinus* sp. e *Eucalyptus* sp., no lugar das primitivas e heterogêneas florestas nativas (BOHN, 1990).

Após 1964, quando se iniciou a “Revolução Militar”, houve uma profunda mudança na legislação ambiental brasileira, interrompendo-se bruscamente os debates sobre reforma agrária no país. O ministro da Agricultura anterior ao golpe, João Goulart, defendeu a idéia de que não cabia ao governo limitar os direitos de propriedade sobre certas florestas (DEAN, 1996). Com o golpe militar, as terras públicas foram devolvidas ao governo federal por meio de uma emenda constitucional chamada “Estatuto da Terra”, que afirmava o papel social da terra conciliado com a garantia de sua conservação.

Durante a década de 70, os projetos de desenvolvimento do governo militar trouxeram, junto com o milagre econômico, o início de uma série de desastres ambientais no Brasil. Importante marco de mudanças na legislação ambiental brasileira foi a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e Desenvolvimento, ocorrida em Estocolmo, Suécia, no ano de 1972, na qual a imagem brasileira de preconizar um crescimento a qualquer custo saiu bastante distorcida no cenário internacional. Especulando-se que o Brasil teria a vantagem de lidar integralmente com toda a poluição industrial, o Senador José Sarney, representante do governo na Conferência, exaltou: - “*Que venha a poluição, desde que as fábricas venham com ela (...) a pior poluição é a pobreza!*” (DEAN, 1996). Em 1973, o preço do petróleo quadruplicou-se, forçando o governo militar a adiantar os projetos de desenvolvimento energético do país, nos quais as áreas de Mata Atlântica foram utilizadas. Dessa forma, ocorreu a aceleração das obras em Itaipu, a criação do programa “Pró-Alcool” e a elevação da taxa de prospecção do petróleo e das atividades das refinarias brasileiras, principalmente a de Cubatão. Em 1976, é fechado o acordo entre Brasil e Alemanha para a construção da Usina Nuclear de Angra dos Reis. Como uma forma de responder à crítica internacional quanto ao crescimento a qualquer custo no Brasil, o governo

militar considerou prudente a criação de um órgão encarregado para monitorar e controlar a poluição do ambiente, a Secretaria Especial do Meio Ambiente (SEMA). Criada pelo Decreto nº 73.030, de 30 de outubro de 1973, a SEMA era um órgão autônomo da administração direta no âmbito do Ministério do Interior, que, posteriormente, daria lugar ao Ministério do Meio Ambiente. Apesar das medidas, os prognósticos da crítica internacional começaram a preocupar quando a poluição de Cubatão passou a ser relacionada com problemas ambientais e de saúde pública. O nascimento anormal de anencéfalos e a degradação da vegetação da Serra do Mar, somada à alta pluviosidade da região, ocasionou sucessivos deslizamentos das encostas sobre a cidade, o que fez a imprensa referir-se a Cubatão como o “vale da morte” (LEMOS, 1998).

Como resultado dos projetos de desenvolvimento do governo militar, o pólo industrial de Cubatão, em meados da década de 70, representava 7% da receita tributária do país, facilitada pelo acesso ao porto de Santos e energia elétrica vinda de uma usina acoplada à Represa Billings (DEAN, 1996). Diante dessa importância estratégica do pólo industrial de Cubatão para a economia brasileira, os órgãos estaduais e federais pareciam ignorar os problemas ambientais decorrentes das atividades antrópicas desenvolvidas na região.

A década de 80 foi marcada por manifestações públicas com relação à adequação das políticas ambientais brasileiras voltadas para o crescimento econômico. Diante de pressões políticas, os anos de 1981 e 1982 representaram um despertar para as iniciativas governamentais quanto à situação ambiental de Cubatão. Em nível federal, foi instituída a Política Nacional do Meio Ambiente que conferia aos governos estaduais e ao Ministério do Interior o direito de embargar fontes poluidoras (FERREIRA, 2007). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) foi responsável pela criação de normas e aplicação de penalidades. Durante o governo do Estado de São Paulo de Franco Montoro (1983-1987) foram tomadas várias decisões no âmbito ambiental, dentre as quais são sobressaídas a criação da Secretaria Estadual do Meio Ambiente, o tombamento integral da Serra do Mar como patrimônio natural e a instituição da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) para controle, armazenamento e transporte de substâncias tóxicas. De acordo com o “Plano

de Ação para Controle da Poluição Ambiental de Cubatão”, sob coordenação da CETESB, foi realizado no ano de 1983 um levantamento completo da situação ambiental de 23 indústrias, tendo sido cadastradas as fontes poluidoras de água, ar e solo (LEMOS, 1998).

A Mata Atlântica no entorno de Cubatão foi considerada o primeiro grande laboratório natural para a investigação dos efeitos de alterações químicas sobre um ecossistema tropical úmido e suas espécies (POMPÉIA, 2000). A região passou a ser cenário de diversos estudos de impacto ambiental envolvendo a avaliação de sedimentos (SANTOS et al., 2006; OLIVEIRA et al., 2007, NASCIMENTO, 2007), da água de chuva e do solo (LOPES, 2001), métodos de bioindicação (ZAGATTO et al., 1987; JOHNSCHERFORNASARO; ZAGATTO, 1987; KLUMPP et al., 1994; POMPÉIA, 1997; BULBOVAS, 2000; MORAES et al., 2002; MORAES et al., 2003, FURLAN et al., 2008) e, mais recentemente, biomonitoração (LEITÃO-FILHO et al., 1993; KLUMPP et al, 1995; KLUMPP et al., 1998; FURLAN, 1998; ARAÚJO et al., 2008). Seguindo as variáveis delineadas pelos padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo CONAMA (Resolução nº 03 de 28/06/90) e pela CETESB, grande parte dos estudos relacionou as concentrações de compostos de enxofre, nitrogenados, orgânicos, halogenados, ozônio e material particulado com as respostas fisiológicas do compartimento biológico. Entretanto, trabalhos de biomonitoração sobre a determinação de elementos traços em plantas na região de Cubatão são escassos (CARNEIRO, 2004).

No Brasil, ainda é necessária a ampliação de estudos de elementos químicos em ecossistemas naturais (FRANÇA et al., 2003; 2004; 2005; FRANÇA, 2006), especialmente unidades de conservação, as quais são um dos principais meios de manutenção da diversidade biológica (PRIMACK; RODRIGUES, 2001). A definição de padrões de distribuição de elementos químicos baseados em ecossistemas naturais facilita a detecção e a monitoração de impactos (FRANÇA, 2006). Desse modo, a ampliação do conhecimento da distribuição de elementos químicos nos compartimentos biológicos de ecossistemas naturais pode servir como parâmetro para o controle de impactos ambientais, como ocorre em países europeus (WEISS et al, 2003).

2.4 Bioacumulação e biomonitoração em espécies arbóreas

A acumulação de elementos químicos foi uma resposta evolutiva para o atendimento das necessidades estruturais e fisiológicas dos seres vivos, cujas concentrações nos tecidos são comparativamente superiores àquelas do ambiente (SCHÜRMANN; MARKERT, 1998). As plantas acumulam elementos químicos de acordo com diversos fatores como natureza e disponibilidade do elemento químico, condições ambientais (temperatura e umidade) e características do organismo quanto à espécie, idade, saúde e tipo de reprodução (SCHÜRMANN; MARKERT, 1998). As peculiaridades do ecossistema referentes ao substrato, à atmosfera e à riqueza e à abundância de espécies também influenciam nesse processo (CONTI; CECCHETTI, 2001).

Como organismos fixos ao substrato, as plantas estão sempre expostas às alterações das condições ambientais de sua área de crescimento. Além da acumulação via radicular, a vegetação é um importante estoque para o material particulado atmosférico originário de fontes naturais e antropogênicas. Devido à reatividade de sua grande área superficial, a folhagem dos dosséis florestais serve como um efetivo receptor de substâncias provenientes da atmosfera (HOSKER; LINDBERG, 1982).

A investigação de plantas como indicadores de acumulação de substâncias químicas provenientes de poluição ambiental tem uma grande tradição. No século 16, em 1556, houve menção de uma certa erva que crescia ao longo dos veios de mineração, enquanto em 1588, a espécie *Minuartia verna* foi considerada um indicador de minérios nas montanhas de Harz, região central da Alemanha (BROOKS, 1998; BANÁSOVÁ et al., 2006). Já no século XIX e começo do século XX, órgãos de plantas foram analisados quimicamente para detectar emissores de poluentes, como exemplos os trabalhos de Portele de 1891, que utilizou folhas de pinheiros para avaliação de estresse ambiental (WEISS et al, 2003), e Swain e Harkins (1908), que empregaram trigo e grammas nativas para avaliar o grau de contaminação do ambiente com arsênio. Particularmente nas últimas décadas do século XX, um rápido aumento dos estudos de bioindicação/biomonitoração química com plantas superiores pôde ser observado em virtude do aumento das emissões antropogênicas e seus impactos na biosfera (WEISS et al, 2003).

A bioindicação é definida como o uso de organismos para a obtenção de informações sobre a qualidade do ambiente (MARKERT, 1993). As informações podem ser deduzidas de forma qualitativa, ou seja, mudanças na riqueza, fisiologia, ecologia e morfologia das espécies estudadas. De modo quantitativo, a concentração de elementos químicos é medida diretamente no tecido de um organismo como reflexo das mudanças nas condições ambientais. Esta ferramenta de avaliação da qualidade ambiental é denominada biomonitoração. A biomonitoração pode ser ativa ou passiva. A biomonitoração ativa é realizada a partir de organismos transplantados na área de estudo, enquanto na biomonitoração passiva são utilizados organismos nativos do ambiente a ser monitorado. Os diferentes meios de biomonitoração podem ser guiados também para vários fins como a comparação entre áreas, séries temporais, com valores de *background* e medições instrumentais (MARKERT, 1993).

Atualmente, em pesquisas ambientais, o estudo da bioacumulação está relacionado com a facilidade de monitoração da poluição e a avaliação de ecossistemas quanto à distribuição de elementos químicos. Esse interesse se deve à dificuldade de amostragem e aos altos custos envolvidos na monitoração por instrumentos (FERNANDEZ; CARBALLEIRA, 2000; WOLTERBEEK, 2002). Além disso, a vantagem da biomonitoração com relação à aparelhagem instrumental é dada pela estreita relação que existe entre o biomonitor e o ecossistema estudado, pois o primeiro faz parte do segundo e interage com os poluentes que ciclam no ambiente (MOTA-FILHO, 2004).

Vários métodos de biomonitoração têm sido desenvolvidos, testados, usados e melhorados com diferentes graus de padronização. As instruções de amostragem de folhas de espécies arbóreas dentro dos programas da ONU-ECE “Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution” representam exemplos para a padronização internacional das técnicas de amostragem. Em alguns países, o uso de técnicas de bioindicação foi objeto de regulamentações legais como na Alemanha e Áustria (WEISS et al, 2003) para a proteção contra impactos ambientais por poluição atmosférica e contra os efeitos em florestas, respectivamente.

A dificuldade no uso de plantas vasculares para estudos de biomonitoração está na escolha do organismo, uma vez que, principalmente em ecossistemas tropicais, a

diversidade é elevada, e, ainda, torna-se necessário avaliar outros compartimentos do ecossistema de influência direta nas concentrações foliares, como o solo (MERTENS et al., 2005). A seleção de plantas vasculares (pteridófitas e espermatófitas) na avaliação da qualidade ambiental, em contraste a líquens e briófitas, apresenta vantagens com relação à ampliação dos conhecimentos gerados e à implicação ecológica (MARKERT, 1993).

As plantas são as principais entradas de energia e de nutrientes em um ecossistema florestal e, conseqüentemente, a base da alimentação de muitos organismos, inclusive do homem (VIEIRA, 1998). Além disso, as plantas superiores são os mais importantes interceptores de um ecossistema florestal, especialmente as espécies arbóreas (MARKERT, 1993). O uso das folhas de espécies arbóreas nativas tem grande importância ecológica, uma vez que não causa injúrias aos indivíduos estudados e dispensa emprego de espécies exóticas, principalmente em unidades de conservação.

Plantas sob estresse de poluentes podem tornar mais susceptíveis a injúrias e infestação de microrganismos. Os efeitos nas plantas são manifestados, inicialmente, em termos de mudanças bioquímicas ou citológicas (WALKER et al., 2006). Conforme Poggiani e Schumacher (2000), alterações na abundância e diversidade das populações vegetais de um ecossistema florestal resultantes de impactos desse tipo interferem nas características químicas da serrapilheira e do solo, influenciando, assim, a fauna microbiana do solo e o desenvolvimento de plântulas nativas e exóticas.

Por outro lado, o acúmulo de elementos traços em plantas é de grande relevância para a saúde humana e para a manutenção das relações em um ecossistema (Figura 4). Essa característica corrobora o uso desses organismos para a quantificação da qualidade do ambiente a partir dos estudos de biomonitoração. Mais ainda, a clara divisão das plantas superiores em raiz, caule e folha permite separar os diferentes órgãos para análise de acordo com suas respectivas características referentes à acumulação de elementos químicos (MARKERT, 1993).

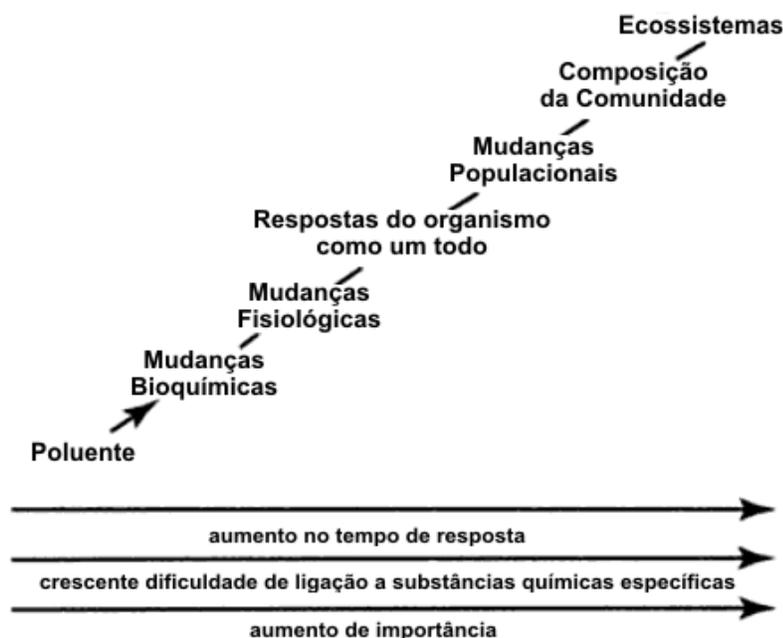


Figura 4 - Complexidade das respostas quanto à acumulação de poluentes em diferentes níveis organizacionais do ecossistema. Adaptado de Walker et al. (2006)

Dentre os processos ecológicos fundamentais para a manutenção do ecossistema, a ciclagem mineral está intrinsecamente relacionada com a acumulação de elementos químicos, principalmente aqueles considerados nutrientes. Por outro lado, pouco se conhece sobre os mecanismos relacionados com a acumulação e a distribuição de elementos traços entre os compartimentos ecológicos de um ecossistema (WEISS et al., 2003). O conhecimento das transformações bioquímicas envolvidas no processo de absorção e transporte de elementos químicos poluentes são relativamente pouco estudados. Algumas informações são disponíveis quanto à ciclagem de radionuclídeos como ^{137}Cs em ecossistemas florestais (YOSHIDA et al., 2004). Para a acumulação de elementos traços por *Quercus ilex*, foi identificada a influência de diferentes ligantes presentes no xilema de plantas acumuladoras de níquel (ARAÚJO et al., 2009). Há também escassez de informação sobre a biomagnificação de elementos traços em ecossistemas florestais, principalmente devido ao fato das plantas poderem reutilizar, reciclar ou imobilizar substâncias tóxicas, alterando o seu caminhamento entre os compartimentos ecológicos. De modo a contornar esses problemas, a caracterização de contaminantes em concentrações potencialmente tóxicas e o estabelecimento de limites orientadores

para a avaliação da qualidade ambiental apresentam-se como ferramentas mais adequadas para monitorar a acumulação anômala de elementos químicos no ecossistema, combatendo também os efeitos adversos desse fenômeno (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998).

2.5 Rotas de acumulação de elementos químicos em folhas de plantas vasculares

A acumulação de elementos químicos em folhas de plantas vasculares é realizada principalmente pelas raízes ou diretamente pela absorção dos elementos químicos via estômatos e/ou cutícula (HAYNES; GOH, 1977; HOSKER; LINDBERG, 1982). O sistema radicular é o principal órgão de contato das plantas com os elementos químicos presentes na solução do solo, os quais são absorvidos principalmente via apoplasto (TAIZ; ZEIGER, 2004). O movimento dos elementos químicos para o apoplasto da raiz envolve na maioria das vezes transporte passivo, principal meio de condução dos elementos químicos nas plantas. O transporte passivo da maioria das substâncias pode ser explicado por fluxo de massa, em que a água se move de um local com maior potencial para outro de menor potencial carregando consigo os elementos químicos, e difusão, dependente do gradiente de concentração na região radicular (TAIZ; ZEIGER, 2004).

Gases como óxido de enxofre (SO_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), ácido fluorídrico (HF) e ácido clorídrico (HCl) podem ser absorvidos diretamente pelas folhas por difusão pelos estômatos (HOSKER; LINDBERG, 1982; WEISS et al., 2003). A permeação de componentes gasosos da atmosfera para os tecidos vegetais é altamente dependente do número de estômatos e da resistência mesofílica. A abertura do estômato e, conseqüentemente, a difusão de gases poluentes é afetada por vários fatores, como luz, umidade, água, velocidade do vento, concentração de CO_2 interno e dos poluentes nos estômatos, assim como seus efeitos no funcionamento estomatal (WEISS et al., 2003).

Além da captura via estômatos, poluentes gasosos podem também permear através da cutícula, sendo esse mecanismo de absorção mais relevante para fluoretos, pesticidas, nutrientes e poluentes particulados (HOSKER; LINDBERG, 1982; WEISS et al., 2003). Em princípio, a cutícula representa uma barreira que protege o tecido vegetal

contra a perda excessiva de água e lixiviação de solutos, restringindo, também, a absorção de solutos (WEISS et al., 2003). O material particulado atmosférico, uma das fontes de elementos traços, e, em menor parte, compostos orgânicos voláteis são depositados nas superfícies das plantas e então adsorvidos, presos ou mesmo incorporados pelas cutículas, principalmente em folhas aciculadas e de superfície cerosa (WEISS et al., 2003).

2.6 Influência da lavagem sobre a composição química foliar

Como a absorção de elementos químicos pode ocorrer diretamente nas partes aéreas das plantas, dependendo do objetivo da pesquisa envolvida, há necessidade de lavagem do material biológico a ser analisado (Tabela 1). A lavagem das folhas com água ou mesmo chuvas fortes podem não remover tais elementos da superfície do material biológico. As folhas de árvores perenifólias são mais escleromórficas que aquelas das espécies caducifólias, impedindo ou dificultando a perda de nutrientes durante a lavagem.

Por exemplo, ao se remover a cutícula por meio de substâncias orgânicas, a composição química foliar é alterada significativamente, principalmente para os elementos Al, As, Br, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, La, Mo, Na, Ni, Pb, Sc, Sb, Sn, Th e V (WEISS et al., 2003). Estes resultados demonstram que certas plantas exibem acumulação a longo prazo de elementos via atmosfera. Por outro lado, depósitos cuticulares decorrentes da deposição atmosférica não contribuem significativamente para os elementos Ba, Ca, Cd, K, Mg, Mn, Tl e Zn. Todavia, esses conhecimentos podem não ser válidos para todas as espécies vegetais e para muitas das condições ambientais específicas encontradas nas florestas tropicais. Na Mata Atlântica, por exemplo, diversas espécies arbóreas e epífitas foram testadas quanto às mudanças decorrentes da lavagem de folhas com detergentes específicos (FERRARI et al., 2006; ELIAS et al., 2008; FRANÇA, 2008). As frações de massa dos elementos químicos Br, Ce, Hg, La, Sc, Se, Sm e Th foram mais afetadas em nível de 95% de confiança (FERRARI et al., 2006; ELIAS et al., 2008; FRANÇA, 2008). Desse modo, demonstra-se claramente a efetiva acumulação de elementos do material particulado nas superfícies

foliares que sustenta o uso de plantas superiores para monitorar o compartimento atmosférico (Tabela 1).

Tabela 1 - Guia para o delineamento e seleção de procedimentos de lavagem para estudos de biomonitoração utilizando plantas vasculares. Adaptado de Weiss et al. (2003)

Objetivos do estudo	Sem lavagem	Lavagem com água	Lavagem com substância orgânica para a remoção da cutícula
Detecção de entrada de poluentes atmosféricos	X ¹		
Evidência de impacto atmosférico por poluentes (se a abordagem acima não for suficiente)	X ^{3,4}		X ^{3,4}
Detecção de impacto na vegetação por meio do solo			X ^{2,3}
Distinção entre poluentes oriundos de material particulado atmosférico e solo	X ^{2,3,4}		X ^{2,3,4}
Determinação da composição química elementar intrínseca (considerações fisiológicas e nutricionais)			X
Impacto para o consumo humano		X ⁵	
Impacto para o consumo por animais	X		
Estudo da transferência de xenobióticos pela cutícula	X ^{3,4}		X ^{3,4}
Compensação dos efeitos de chuva intensa durante a coleta das amostras		X	

¹ Somente válido para diferentes situações de impactos atmosféricos e para métodos de biomonitoração passiva ou biomonitoração ativa

² Somente válido para compostos que são também absorvidos pelo solo

³ Somente válido para poluentes atmosféricos que são principalmente absorvidos e acumulados na cutícula e não é válido para poluentes que entram pelos estômatos ou rapidamente permeiam pela cutícula

⁴ Este estudo requer delineamento pareado, ou seja, determinações químicas antes e depois da lavagem

⁵ Simulação da preparação em cozinha

2.7 Influências bióticas nas frações de massa de elementos químicos em plantas

2.7.1 Variabilidade intra-indivíduo

Diferenças entre as partes de uma planta devem ser levadas em consideração para uma adequada biomonitoração, recorrendo a um controle do procedimento amostral relativo à posição de coleta das folhas na copa das árvores, à posição relativa da árvore quanto ao dossel, à qualidade do material coletado com relação a injúria por herbívoros e infestação por fungos, à altura e ao diâmetro à altura do peito (DAP) das árvores (ERNST, 1995; FRANÇA, 2006). A maior razão para padronização da amostragem é dada pela variação nas frações de massa de elementos químicos devido

a fatores ambientais e fisiológicos das partes coletadas. Elias (2008) observou que, mesmo para bromélias epifíticas de pequeno e grande porte da floresta de restinga, há uma grande variação na composição química elementar das folhas dependendo da região de inserção (terço superior, médio e inferior), bem como entre as regiões basal, mediana e apical do limbo foliar. Grande parte das variações químicas nas plantas foi relacionada com as diferenças funcionais como a realização de fotossíntese e a mobilidade dos elementos químicos (ELIAS, 2008).

A idade das folhas, o estágio de desenvolvimento e, conseqüentemente, o período de exposição afetam também as frações de massa de elementos químicos das plantas, cuja variabilidade química pode exceder as variações locais ou analíticas (MARKERT, 1993). Pode ser necessária também a realização da amostragem em um curto intervalo de tempo para detectar impactos específicos de poluição atmosférica em plantas (WEISS et al., 2003).

2.7.2 Variabilidade intraespecífica

A composição química elementar difere entre os indivíduos de mesma espécie (FRANÇA, 2006; ELIAS, 2008). Além de influências abióticas, diferenças genéticas entre as plantas e idade podem ser explicações plausíveis para tais variações. O melhoramento genético vem sendo uma importante ferramenta para o aumento da eficiência de uso de elementos químicos por plantas cultivadas, o que indica a relevância da variabilidade genética para a acumulação de elementos químicos por plantas nativas (FURLANI et al., 1977; HIROCE et al., 1989). Quanto ao fator idade, árvores jovens tendem a absorver, acumular e mobilizar grande quantidade de elementos químicos, enquanto as árvores maduras dependem muito mais da ciclagem bioquímica para a manutenção (PRICHETT; FISHER, 1987). A absorção radicular de elementos químicos é relevante para a acumulação na planta jovem, enquanto na fase adulta, o cerne passa a ser uma das principais fontes de elementos para as folhas (PRICHETT, FISHER, 1987). Switer et al. (1976) demonstrou que o nitrogênio foliar de uma floresta aumentou rapidamente até os vinte anos, ocorrendo, logo após, o declínio nas frações de massa desse elemento.

2.7.3 Variabilidade interespecífica

Os processos de acumulação variam quantitativamente de espécie para espécie (MILLER, 1984). Para facilitar a comparação entre diferentes locais, os estudos deveriam envolver resultados de uma única espécie. Contudo, nem sempre é possível utilizar essa metodologia em estudos de biomonitoração (WEISS et al., 2003; MERTENS et al., 2005), caso haja interesse na observação do comportamento de diferentes espécies expostas a diferentes fontes de poluição. Além disso, uma única espécie pode não responder a todos os elementos químicos simultaneamente, tornando necessário o emprego de diversas espécies vegetais (MERTENS et al., 2005). Para ecossistemas altamente diversos como é o caso da Mata Atlântica, a utilização da diversidade ecológica para a monitoração torna-se recomendada. França (2006), em estudo de parcela permanente de 0,1 km² localizada no Parque Estadual Carlos Botelho (PECB), unidade de conservação da Mata Atlântica distante de grandes centros urbanos, verificou que, mesmo em uma área com baixa variabilidade química no solo, houve grandes diferenças na composição química entre as 20 espécies arbóreas mais abundantes. Além disso, a categoria sucessional de uma espécie é outro fator de grande variação na bioacumulação de elementos químicos. Espécies pioneiras possuem grande potencial de bioacumulação e geralmente menor ciclo de vida que espécies secundárias, favorecendo o estoque de elementos químicos no ecossistema e o estabelecimento das espécies de estágios sucessionais posteriores (JORDAN, 1985; VITOUSEK; REINERS, 1974).

O conhecimento da variabilidade interespecífica é também necessário para a biomonitoração de elementos químicos em diferentes locais, permitindo obter um *background* da composição química elementar. Este estudo pode ser conduzido a partir de valores obtidos em áreas não poluídas ou, ainda, por meio de aproximações estatísticas para o estabelecimento da faixa normal para cada espécie da região em estudo (WEISS et al., 2003).

2.7.4 Interações ecológicas

Além dos fatores intrínsecos às plantas, muitos agentes biológicos influenciam a composição química elementar de folhas. Por exemplo, as galhas ou até mesmo a

secreção de afídios podem favorecer o acúmulo de poluentes (WAGNER, 1990). Por outro lado, maior acúmulo de poluentes pode promover maior infestação, como observado por Furlan (1998) no Vale do Rio Mogi, em Cubatão. As interações micorrízicas podem também alterar as frações de massa de elementos químicos em indivíduos de uma mesma espécie vegetal (MILLER, 1984).

2.8 Influências abióticas nas frações de massa de elementos químicos em plantas

As influências abióticas nas frações de massa de elementos químicos em plantas são decorrentes principalmente de deposição atmosférica seca e úmida, das frações disponíveis dos elementos químicos no compartimento solo e de outras possíveis variações locais relacionadas com nichos ecológicos.

2.8.1 Deposição atmosférica

Os processos de remoção ou deposição do material particulado da atmosfera são convenientemente separados em duas categorias como (1) aqueles que envolvem precipitação, chamados processos de deposição úmida, e (2) aqueles que não envolvem precipitação e ocorrem continuamente, denominados processos de deposição seca (NATIONAL RESEARCH COUNCIL - NRC, 1981).

A deposição úmida é facilitada pelas partículas com até décimos de μm que podem atuar como núcleos de condensação de nuvens. Processos de difusão tais como o movimento browniano e efeitos foréticos, juntamente com o transporte associado ao fluxo de condensação da água, são importantes para a incorporação de pequenas partículas às gotículas de água (HOSKER; LINDBERG, 1982). Abaixo das nuvens, partículas maiores ($\geq 1 \mu\text{m}$) podem ser interceptadas pelas gotas de chuva.

A sedimentação gravitacional a partir da deposição seca, promove a remoção de partículas relativamente maiores da atmosfera. Partículas menores podem ter deposição seca por meio de transferência turbulenta e difusão. Processos de deposição que envolvem neblina, névoa e orvalho podem ser considerados como deposição seca (NRC, 1981).

Ao influenciar a deposição atmosférica, fatores meteorológicos como estabilidade atmosférica e intensidade de turbulências de massas de ar controlam a taxa de

deposição do material particulado e a presença de gases para a superfície. Além disso, frequência, duração e intensidade de precipitações também determinam a importância relativa da deposição seca e úmida para um ecossistema (NRC, 1981). Esses processos facilitam a retenção e a absorção do material particulado atmosférico ou compostos voláteis pela parte aérea das plantas (HOSKER; LINDBERG, 1982).

2.8.2 Solo

As condições do solo podem ter uma influência marcante sobre a composição química foliar, particularmente para plantas vasculares. Segundo Miller (1984), comparação de árvores da mesma espécie crescendo em diferentes áreas com diversos tipos de solos revelam diferenças consideráveis nas frações de massa de nutrientes. Nesse caso, o solo teve provavelmente maior influência do que as variações genéticas para as frações de massa de nutrientes nos tecidos vegetais. Este é o caso da maior parte dos nutrientes (incluindo Mn e Zn) e também certos elementos químicos não-essenciais como Cd, cuja ciclagem biogeoquímica é bastante rápida e a absorção pela planta varia consideravelmente com as condições do solo (WEISS et al., 2003). A absorção de elementos químicos por plantas é dependente de propriedades físico-químicas do solo como a fração de massa total do elemento químico, fração móvel e trocável, potencial hidrogeniônico (pH), matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, textura, umidade e a interferência de íons competidores (WEISS et al., 2003).

Embora os solos de florestas tropicais sofram constante intemperismo, este compartimento comporta a maior biodiversidade de plantas vasculares do planeta (DUBBIN et al., 2006). Apesar do alto potencial de lixiviação dos nutrientes em ambientes tropicais úmidos, não há evidências de que a perda por lixiviação em florestas não perturbadas seja maior, na média, quando comparada a regiões temperadas (JORDAN, 1985). Isso se deve à evolução de mecanismos das espécies florestais tropicais para usar de forma mais eficiente os elementos escassos e minimizar as perdas (JORDAN, 1985). Da mesma forma, elementos químicos tóxicos podem ser enriquecidos no sistema a partir dos mesmos processos de conservação de elementos químicos desenvolvidos pelas espécies vegetais tropicais. Os horizontes mais profundos, inclusive a rocha-mãe, podem contribuir fracamente para a manutenção de

elementos químicos nas camadas superficiais do solo, região de maior densidade radicular em florestas tropicais (HAMDAN; BURNHAM, 1996; LAHDENPERÄ et al., 2001). A deposição de serrapilheira enriquecida de elementos químicos e entradas via atmosfera são os responsáveis pelo suprimento do déficit para a manutenção da produtividade do ecossistema (DUBBIN et al., 2006).

Em estudos de qualidade ambiental voltados para a avaliação da influência atmosférica sobre a vegetação, os valores discrepantes merecem atenção particular durante a interpretação dos resultados analíticos. Se um estudo de biomonitoração deve identificar as entradas atmosféricas de elementos químicos altamente dependentes do solo, como Cd, e as condições do solo variam consideravelmente, é necessário incluir a avaliação da composição química do solo e empregar métodos combinados de biomonitoração ativa e passiva, utilizando musgos, líquens ou epífitas (WEISS et al., 2003). A utilização de detergentes especiais e ácido etilenodiamino tetraacético – EDTA – para a lavagem das folhas pode ser considerada uma ferramenta auxiliar para estudos dessa categoria, uma vez que possibilita a discriminação de elementos químicos provindos da atmosfera (FRANÇA, 2006; ELIAS et al., 2008). Além disso, a determinação de alguns elementos de baixa absorção por raízes como Sc (FERNANDES, 1993; HINTON et al., 1995; FERNANDES, 1997) e Th (BACCHI, 1993; SARRIÉS, 1997; FRANÇA, 2006) facilita a estimativa da interferência do material exógeno aderido à superfície foliar.

Apesar dos efeitos positivos e negativos do solo sobre a acumulação de elementos químicos em plantas sob condições naturais, o emprego de plantas vasculares como monitoras da qualidade do solo quanto à presença de elementos químicos tóxicos merece atenção (MADEJÓN et al., 2005). Nesse caso, relações lineares entre as frações de massa de elementos químicos no solo e nas plantas são dificilmente encontradas, o que intensifica mais a complexidade do sistema solo-planta (WEISS et al., 2003).

2.8.3 Variação local

A posição relativa do indivíduo na comunidade vegetal, sua abundância e frequência podem também afetar as frações de massa dos elementos químicos nas

plantas devido à variação local das condições ambientais e de microclimas. Segundo Weiss (2003), Godt e outros investigaram a deposição de elementos traços em uma área aberta, no interior de uma floresta, e nas bordas da vegetação. A observação apontou uma deposição maior de elementos químicos como Cd, Fe, Pb e Zn nas bordas. A abundância de uma espécie e seu estágio sucessional afeta a radiação solar, temperatura, movimentação do ar, assim como suas características biométricas, bioquímicas e morfológicas, que acabam por influenciar a composição química das plantas por alterações na disponibilidade ou na absorção. Com respeito ao uso das plantas como biomonitores, a escolha de espécies dominantes é recomendada em programas de biomonitoração, pois essas espécies contribuem significativamente para a movimentação de elementos químicos no ecossistema (GOLLEY et al., 1978).

2.8.4 Poluição atmosférica e padrões de poluição

O grau, duração e variação na distribuição espacial da poluição atmosférica têm, em muitos casos, efeito significativo para aumento das frações de massa de poluentes em plantas. A medição desses efeitos é a base para os estudos de bioindicação e biomonitoração utilizando plantas. O objetivo do uso de plantas vasculares como biomonitores de poluição atmosférica não é somente detectar alterações na composição química devido aos poluentes atmosféricos, mas também avaliar os efeitos resultantes dos impactos da poluição sobre as plantas. Estudos mostram excelentes correlações entre a composição química de plantas vasculares, principalmente córtex, e líquens e os de filtros medidores de poluição atmosférica de compostos orgânicos e inorgânicos (FREITAS et al., 2008).

As partículas atmosféricas podem ser classificadas em cinco fontes principais como (1) poeira continental, (2) *spray* marinho, (3) queimadas, (4) reações químicas envolvendo componentes gasosos e (5) vulcanismo (HOSKER; LINDBERG, 1982). Partículas suspensas representam uma classe de poluentes atmosféricos que não são facilmente caracterizados devido às mais variadas origens, propriedades físico-químicas e composição química elementar. As características físico-químicas de partículas e gases acabam influenciando grandemente a interação do particulado atmosférico com a vegetação (HOSKER; LINDBERG, 1982). Uma das mais importantes

propriedades do material particulado quanto aos efeitos biológicos é o tamanho das partículas, que também influencia o tempo de residência dos particulados e a transferência dos elementos químicos presentes para os compartimentos bióticos (NRC, 1981).

2.9 Distribuição de elementos químicos

A crosta terrestre é considerada o reservatório de todos os elementos químicos encontrados na biosfera. Cerca de 99% da massa total da crosta terrestre é composta por somente oito elementos tais como oxigênio (47%), silício (28%), alumínio (8%), ferro (4,5%), cálcio (3,5%), sódio (3%), magnésio (2,5%) e potássio (2,5%). Apesar de mais de 60 elementos já terem sido determinados quantitativamente em vegetais, são 21 os que têm essencialidade comprovada. Diz-se que um elemento é essencial quando faz parte de uma molécula essencial ou sua ausência não permite o desenvolvimento completo do organismo (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998).

A matéria seca da biomassa vegetal é composta primariamente por hidrogênio, carbono, oxigênio, nitrogênio, fósforo, enxofre e os metais alcalinos terrosos potássio, cálcio e magnésio, denominados macroelementos, cuja função é principalmente estrutural. Há também os chamados microelementos relacionados com a eletrólise e a atividade enzimática, tendo papel regulatório nos organismos. Estão inclusos neste grupo B, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, I, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Si, Sn, V e Zn. Contudo, essa classificação varia para certos grupos de organismos. Alguns microelementos como F, I, Ni, Se, Sn e V tiveram comprovação fisiológica apenas em animais, enquanto o B somente em plantas (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998). Existe ainda a classificação funcional, como ocorre para Na em plantas, em que o elemento assume papel fisiológico mesmo não sendo essencial (SUBBARAO et al., 2003). É interessante visualizar a relação entre as frações de massa de elementos químicos encontradas em plantas e na crosta terrestre (Figura 5).

A composição química elementar da crosta terrestre e da biomassa é reflexo do histórico da utilização dos elementos, em que alguns deles adquiriram importância para os organismos durante o processo evolutivo. Observando a Figura 5, todos os elementos encontrados no grupo I são essenciais à maioria dos organismos, exceto os

traços Ba, Rb e Sr e os terrígenos Al e Ti, geralmente associados com a contaminação do material vegetal com particulado geológico (WYTTENBACH; TOBLER, 2002). O grupo II contém elementos químicos com funções essenciais como I, Mo, Se e Sn, e outros altamente tóxicos mesmo em baixas concentrações como é o caso de As, Cd, Hg e Pb. O grupo III é formado por elementos que não possuem função definida para os organismos, em particular, lantanídeos e metais de transição.

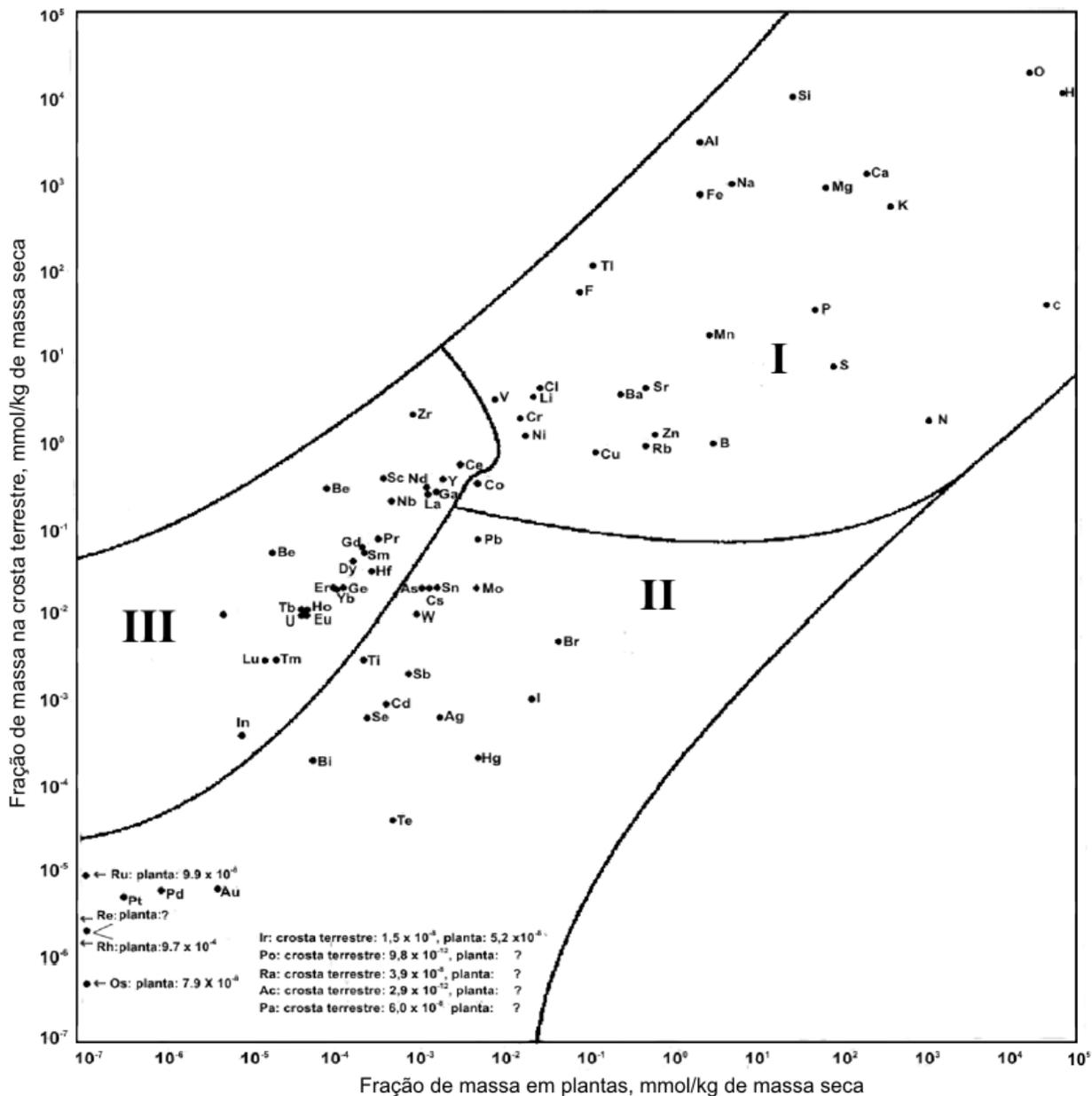


Figura 5 - Média das frações de massa de elementos químicos em plantas e da crosta terrestre (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998)

Considerando a idéia da seleção de certos elementos químicos de acordo com sua utilização pelos organismos, foi proposto por Franzle e Markert (2002) o primeiro Sistema Biológico dos Elementos (BSE – Biological System of Elements), mostrado na Figura 6. A aplicação de um método analítico multielementar como é o caso da análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é importante para estudos envolvendo a distribuição de elementos químicos, pois permite o estudo simultâneo de elementos das diversas categorias do SBE.

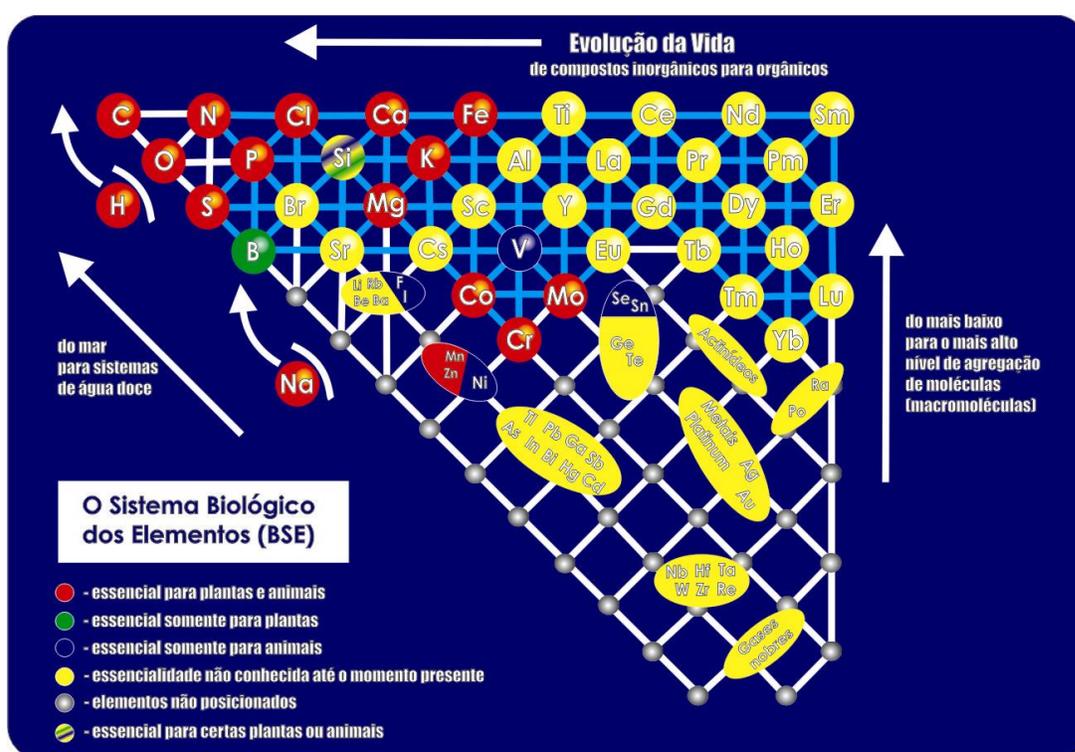


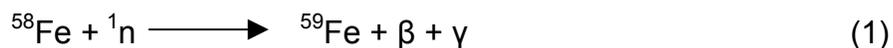
Figura 6 - Sistema Biológico dos Elementos (SBE). Fonte: Modificado de Franzle e Markert (2002)

2.10 Análise por ativação neutrônica instrumental

A descoberta da análise por ativação neutrônica - NAA - é creditada aos pesquisadores Hevesy e Levi, que, na década de 30, quantificaram instrumentalmente a radioatividade induzida de amostras contendo elementos terras raras expostos a uma fonte de nêutrons (GUINN, 1980; REVEL; AYRAULT, 2000). A partir deste resultado, rapidamente foi reconhecido o potencial de emprego de reações nucleares seguido da

medição de radioatividade induzida para identificar e quantificar elementos químicos (GUINN, 1980).

NAA é uma técnica analítica de alta sensibilidade utilizada para a determinação de macroelementos, microelementos e elementos traços presentes em diversos tipos de amostras das mais variadas matrizes. Para a determinação de muitos elementos químicos, a NAA oferece sensibilidade superior a de outras técnicas, na ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$ ou menor (REVEL; AYRAULT, 2000). Nesta técnica, a amostra é sujeita a um fluxo de nêutrons de um reator nuclear e, então, radionuclídeos são produzidos como mostra a Equação:



Com o decaimento dos radionuclídeos, são emitidos raios gama com energia característica para cada nuclídeo. Na reação apresentada, ^{58}Fe é um isótopo estável e ^{59}Fe é um radioisótopo. Os raios gama emitidos durante o decaimento do núcleo de ^{59}Fe têm energias de 142,4, 1.099,2 e 1.291,6 keV, características deste nuclídeo. Comparando a intensidade dos raios gama com aqueles emitidos por um material de referência com valores certificados, é possível medir a concentração de vários nuclídeos na modalidade reconhecida como método relativo. A medição da radioatividade induzida em detectores de germânio e o processamento simultâneo dos dados por sistemas informatizados permitem quantificar mais de 30 elementos químicos (Figura 7), dispensando tratamento químico da amostra. A detecção da radioatividade induzida é obtida pela relação da taxa de contagem (I) e o produto do número de raios gama emitidos por decaimento (α), eficiência de detecção (ϵ) e tempo de contagem da amostra (t_c), representada pela Equação 2:

$$A = I/(\alpha \cdot \epsilon \cdot t_c) \quad (2)$$

A aplicação de uma análise meramente instrumental caracteriza a análise por ativação neutrônica instrumental - INAA. Outra modalidade da NAA é a análise por ativação neutrônica radioquímica - RNAA, na qual as amostras após a irradiação sofrem

a ação de reagentes para a remoção ou concentração de um radionuclídeo de interesse.

1																	2		
H																	He		
3	4													5	6	7	8	9	10
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
11	12													13	14	15	16	17	18
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	¹ La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
87	88	89	104	105															
Fr	Ra	² Ac	Rf	Db															
¹ Lantanídeos		58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
² Actínídeos		90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
		Isótopos estáveis																	
		Radioisótopos que podem ser produzidos. Limitação é a meia-vida ou fluxo de energia																	
		Elementos rotineiramente determinados por INAA																	

Figura 7 - Elementos químicos passíveis de determinação pela análise por ativação neutrônica instrumental

De acordo com o método de padronização k_0 , desenvolvido por De Corte et al. (1987), ao considerar as constantes físicas ao invés de padrões primários para cada analito, permitiu-se analisar um número maior de amostras com eficiência nos cálculos.

Bode et al. (2000) apresentaram a potencialidade da INAA como método de razão primário em metrologia química, por atender requisitos de comparabilidade, rastreabilidade, exatidão, incerteza e estabilidade a longo-prazo das medições. Uma visão geral dos níveis potencialmente atingíveis de incerteza é dada na Tabela 2. Estes níveis de incerteza são valores indicativos a serem obtidos quando a execução das análises é aprimorada. A maioria das incertezas da INAA pode ser quantitativamente avaliada. Os aspectos físicos das fontes de incerteza são bem entendidos, cujas contribuições são tão pequenas que podem ser consideradas desprezíveis comparadas com as fontes de incertezas principais. Cuidados na preparação, seleção da posição e

do tempo de irradiação e condições de contagem podem minimizar essas fontes de incertezas.

Tabela 2 - Fontes de incerteza potencialmente atingíveis para as melhores condições de medições em INAA, em geral, não limitadas por estatísticas de detecção. Adaptado de Bode et al. (2000)

Fonte de erro	1 σ , %
<i>Preparação da amostra</i>	
Determinação da massa – amostra	0,003
Determinação da massa – padrão	0,011
Concentração do padrão	0,03
Variabilidade isotópica	desprezível*
Correção do branco	0,003
<i>Irradiação</i>	
Diferença de geometria	0,018
Diferença devido a auto-atenuação/espalhamento de nêutrons	0,03
Cronometragem	desprezível*
Interferências da irradiação	0,014
<i>Espectrometria de raios γ</i>	
Estatística de detecção	0,03
Diferença de geometria de detecção	0,011
Perda por efeito de “empilhamento”	0,003
Efeito de tempo morto	desprezível*
Efeito de tempo de meia-vida	desprezível*
Auto-atenuação de raios γ	0,014
Interferências de raios γ	0,014
Integração do fotopico	0,003
Incerteza geral (1 σ)	0,062

* Desprezível na maioria dos casos, podendo ser significativo em alguns casos

Diante da comprovação dos elevados níveis metrológicos, durante a 13th Meeting of the Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry, Bureau International des Poids et Mesures – CCQM/BIPM, Paris, França (BIPM, 2007), a INAA foi adicionada formalmente aos 5 métodos primários listados originalmente em 1995 pelo CCQM juntamente com a gravimetria, coulometria, titulometria, espectrometria de massas por diluição isotópica e calorimetria.

A importância das características metrológicas da INAA pode ser ilustrada com o exemplo de pesquisas envolvendo modelagens e observações de tendências ambientais (BODE et al., 2000). Dados ambientais são frequentemente empregados para a criação de normas nacionais ou globais relacionadas com a redução de emissão

de poluentes, que, por sua vez, exigem dispendiosas mudanças na geração de energia e nos processos industriais. Uma avaliação precisa das tendências globais quanto à qualidade ambiental exige sensibilidade e comparabilidade dos dados obtidos em vários lugares do mundo em um longo período de tempo (BODE et al, 2000). Por isso, comparabilidade, exatidão e rastreabilidade das medições químicas por INAA são características que tornam este método bastante difundido na pesquisa ambiental mundial (REVEL; AYRAULT, 2000). No Brasil, a utilização da INAA aplicada a estudos ambientais está cada vez mais difundida (OLIVEIRA et al., 1997; SAIKI et al., 1997; COCCARO et al., 2000; MARIA et al., 2000; MACACINI et al., 2002; FERNANDES et al., 2004; FRANÇA, 2006; FRANÇA et al., 2003; 2004; 2005; 2008; ELIAS, 2008; ELIAS et al., 2008; ARAÚJO et al., 2008) pela necessidade de estudar aspectos ecológicos de diferentes ecofisionomias e estabelecer padrões de referência para estudos de impacto ambiental em um país da megabiodiversidade.



3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, realizou-se o estudo da complexidade da acumulação de elementos químicos por espécies arbóreas nativas da Mata Atlântica do Estado de São Paulo, especificamente no contínuo vegetacional da Serra do Mar, que abrange a unidade de conservação Parque Estadual da Serra do Mar – PESM (Figura 1).

A bioacumulação de vários elementos químicos já havia sido demonstrada para as espécies arbóreas mais abundantes de uma parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho – PECB (Figura 1), área bastante preservada de Mata Atlântica (FRANÇA, 2006). A parcela foi instalada com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP por intermédio do Projeto Temático BIOTA/FAPESP “Diversidade, dinâmica e conservação de florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de parcelas permanentes”, sob coordenação do Prof. Dr. Ricardo Ribeiro Rodrigues do Laboratório de Ecologia e Restauração Florestal – LERF, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo.

Ocupando uma larga extensão da costa litorânea do Estado de São Paulo, o PESM é a maior unidade de conservação da Mata Atlântica no Estado, com áreas preservadas e outras bastante modificadas. Neste trabalho, foi realizada avaliação da composição química elementar de folhas das espécies arbóreas nos núcleos Picinguaba e Itutinga-Pilões do PESM (Figura 1). Picinguaba é um dos núcleos do PESM, cuja área protegida alcança o nível do mar, além de ser uma das unidades mais preservadas. Por outro lado, o núcleo Itutinga-Pilões, próximo à região metropolitana de São Paulo e dos complexos industriais de São Bernardo do Campo e Cubatão, é um dos mais impactados por atividades humanas.

As coletas foram realizadas nas parcelas do núcleo Picinguaba do Projeto BIOTA/FAPESP “BIOTA Gradiente Funcional - Composição estrutural e funcionamento da Floresta Ombrófila Densa do Parque Estadual da Serra do Mar”, sob coordenação do Prof. Dr. Carlos A. Joly do Departamento de Botânica, Universidade Estadual de

Campinas, e do Prof. Dr. Luiz Antonio Martinelli, Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. No núcleo Itutinga-Pilões, a seleção das áreas de estudo ocorreu a partir de levantamento florístico do Plano de Manejo do PESM (AGUIAR, 2005).

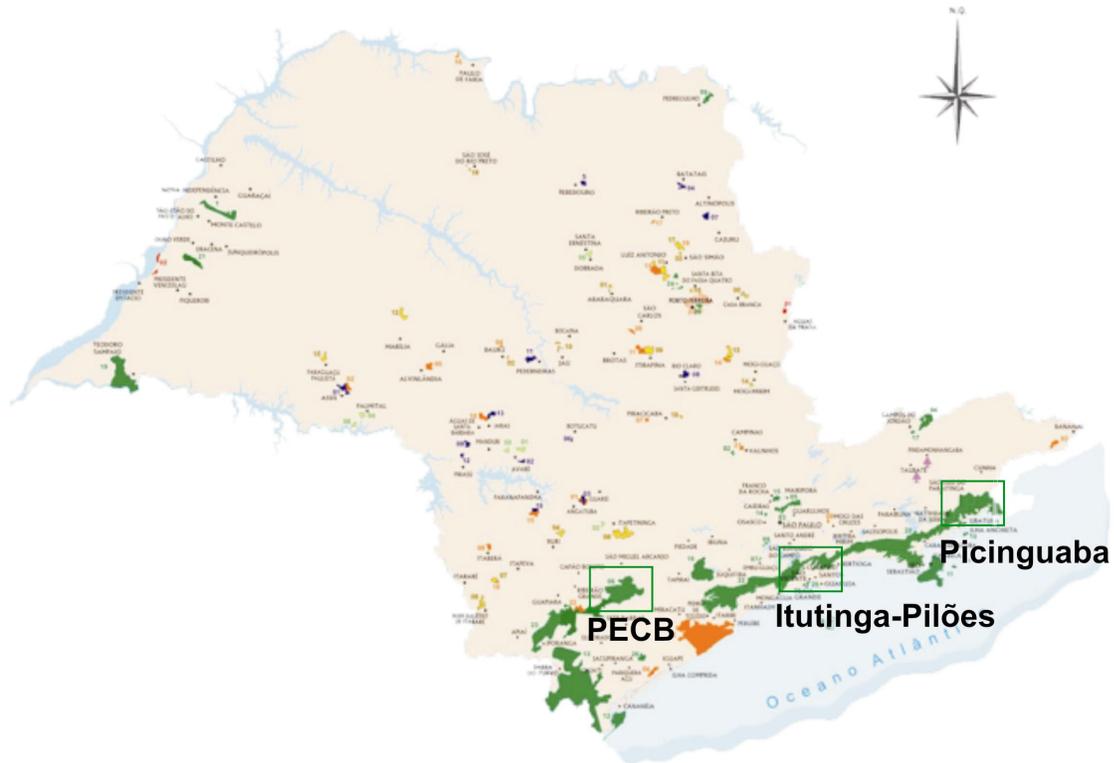


Figura 1 - Unidades de conservação do Estado de São Paulo. Modificado de Instituto Florestal – IF (2008)

3.1 Parque Estadual da Serra do Mar - PESM

Criado em 30 de agosto de 1977 pelo decreto estadual 10.251, o Parque Estadual da Serra do Mar (PESM) é a maior unidade de conservação do Estado e a maior do país nos domínios da Mata Atlântica (CLAUSET, 1999). Com uma superfície de cerca de 3.150 km², estende-se de Itariri, no litoral sul do Estado até Ubatuba, abrangendo 26 municípios. Devido às suas dimensões, o parque é administrado pelos seguintes núcleos: Caraguatatuba, Curucutu, Pedro de Toledo, São Sebastião, Cunha, Santa Virgínia, Picinguaba e Cubatão (Figura 2).

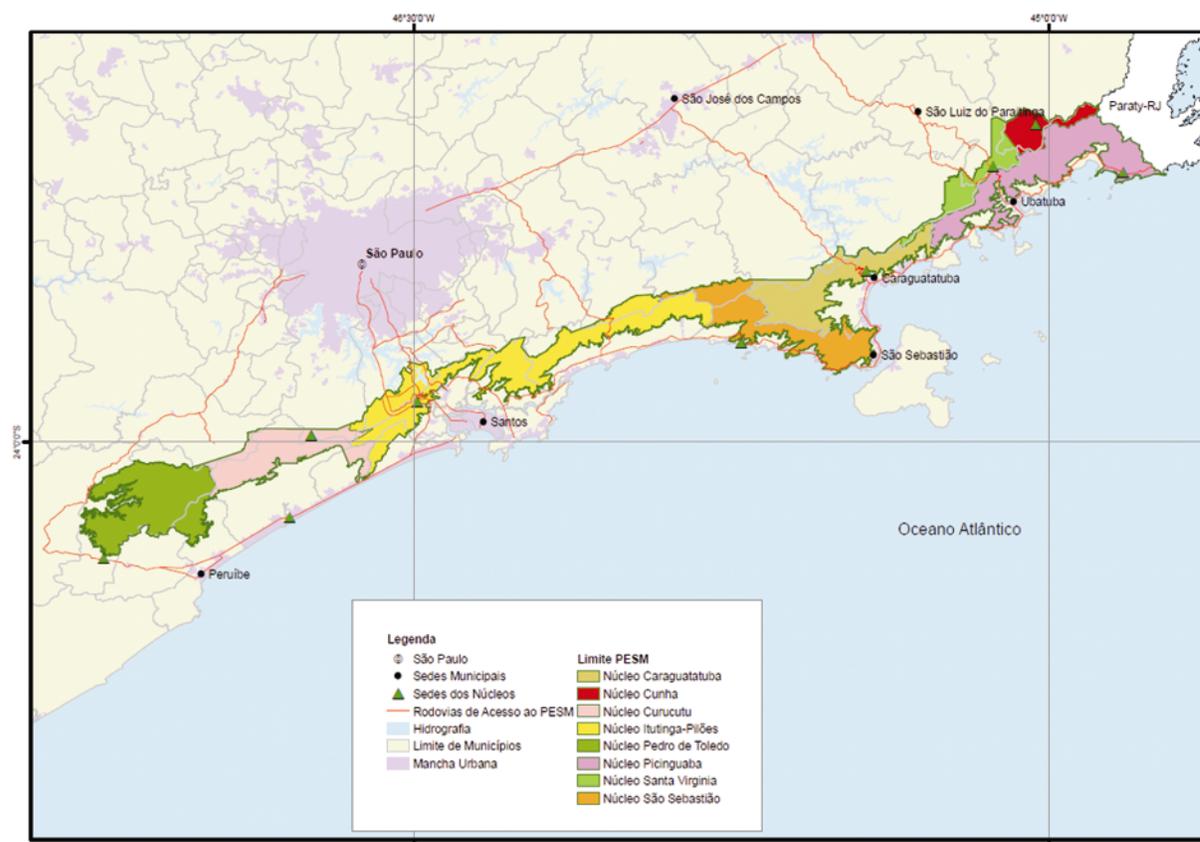


Figura 2 - Sub-divisão em núcleos do Parque Estadual da Serra do Mar – PESH. Modificado de Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística e Instituto Florestal (2008)

3.1.1 Núcleo Itutinga-Pilões (23°45'a 24°00'S; 46°15'a 46°35'W)



Com uma superfície de 1.380 km², a maior do PESH, esse núcleo abrange as cidades de Cubatão, Santos, São Vicente, São Paulo, Santo André, São Bernardo do Campo, Bertioga, Praia Grande, Mongaguá, Itanhaém, Ribeirão Pires, Rio Grande da Serra, Biritiba-Mirim e Mogi das Cruzes (CLAUSET, 1999).

A vegetação original é definida como floresta ombrófila densa, presente em um relevo de escarpas festonadas com altitude na faixa de 0 m a 700 m. A precipitação é constante e intensa, com temperatura variando de 16 °C a 27 °C durante o verão e de 10 °C a 24 °C durante o inverno (CLAUSET, 1999). Os ventos são caracterizados por baixa velocidade, soprando do oceano para o continente. Segundo Rossi e Pfeifer (1991), as classes de solo predominantes são cambissolo, argissolo e litossolo.

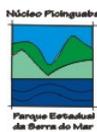
A partir de 1955, a refinaria Presidente Bernardes iniciou a promoção da cidade de Cubatão como o maior pólo siderúrgico e petroquímico da América Latina. Em meio

a indústrias, o núcleo Itutinga-Pilões se constituiu num refúgio para as muitas espécies ameaçadas de extinção (CLAUSET, 1999). Este núcleo é um dos casos de ecossistema bastante exposto a diversas fontes de contaminação. Além dos complexos industriais, o sistema rodoviário Anchieta-Imigrantes, que une a região metropolitana da cidade de São Paulo com o Porto de Santos, e as indústrias do ABCD e da Baixada Santista também são considerados fontes potenciais de elementos traços. O sistema Anchieta-Imigrantes é o principal corredor de exportação da América Latina, com um movimento anual superior a 54 milhões de veículos e aproximadamente 176 km de extensão através do PESH. O sistema é formado pelas rodovias Anchieta, dos Imigrantes, Padre Manoel da Nóbrega (antiga Pedro Taques), Cônego Domênico Rangoni (antiga Piaçaguera-Guarujá) e duas interligações entre Anchieta e Imigrantes.

Muitos estudos de impactos ambientais sobre a vegetação deste núcleo do PESH foram também realizados nas áreas constantes do livro “Ecologia da Mata Atlântica em Cubatão” de LEITÃO-FILHO (1993). Das três áreas ali consideradas, duas são grandemente influenciadas pela emissão do complexo industrial de Cubatão, Vale do Rio Mogi (VM) e Caminhos do Mar (CM), enquanto o Vale do Rio Pilões (VP) situa-se mais distante desse complexo industrial, área considerada como controle (KLUMPP et al., 1994; POMPEIA, 1997).

Em termos florísticos, Targa et al. (2001) evidenciaram pelo índice de Shannon-Weaver que a área mais afetada pela poluição, VM, contém menor diversidade de árvores ($H' = 1,3$) que VP ($H' = 2,2$). Estes resultados foram muito inferiores aos obtidos em outras áreas preservadas de Mata Atlântica no Estado de São Paulo, como Ilha do Cardoso, cujo índice H' foi 3,5 (MELO, 2000), Ubatuba com $H' = 4,1$ (SANCHEZ, 1999) e Sete Barras com $H' = 4,7$ (DIAS, 2005).

3.1.2 Núcleo Picinguaba (23°15'a 23°55'S; 44°45'a 44°52'W)



Situado no município de Ubatuba, o núcleo Picinguaba que foi incorporado em 1979 ao PESH, sendo um dos trechos do PESH que atingem o nível do mar (SMA, 1999). O núcleo cobre uma superfície de 475 km². Possui um relevo de planície costeira e escarpas festonadas com altitudes entre 0 m e 1.350 m e temperatura média de 22 °C no verão e 18 °C no inverno. Segundo a classificação

Köppen (1948), o clima da região de Ubatuba é classificado como tipo Af, indicando clima tropical chuvoso. A precipitação média anual é superior a 2.200 mm e nos meses mais secos, junho a agosto, a precipitação média mensal nunca é inferior a 80 mm. As temperaturas são elevadas, com médias mensais maiores que 18°C. As chuvas são bem distribuídas, com maior frequência no verão, todavia, mesmo no inverno, não há déficit hídrico (SANCHEZ, 1999). A classe de solo predominante na região é cambissolo (SANCHEZ, 1999).

O índice de diversidade de Shannon-Weaver das florestas da região é estimado em 4,07 (SANCHEZ, 1999), o que torna evidente a sua grande diversidade vegetal. Segundo SANCHEZ (1999), *Euterpe edulis* Mart. (Arecaceae), *Chrysophyllum flexuosum* Mart. (Sapotaceae), *Coussarea nodosa* Müll. Arg. (Rubiaceae) e *Sloanea guianensis* Benth. (Elaeocarpaceae) foram as espécies com maior número de indivíduos.

3.2 Parque Estadual Carlos Botelho - PECB

Inserido na Serra de Paranapiacaba, o (PECB) junto ao Parque Estadual Intervales e ao Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira formam um grande contínuo de Mata Atlântica. Os 375 km² de Mata Atlântica do PECB abrangem os municípios de São Miguel Arcanjo, Sete Barras e Capão Bonito. A altitude varia entre 30 m e 1000 m, com uma temperatura média de 22 °C no verão e 18 °C no inverno, sem estação seca.

As chuvas são constantes e intensas, o que promove redução acentuada da radiação solar. A amplitude de temperatura observada está entre 16 °C e 27 °C durante o período primavera-verão e entre 10 °C e 24 °C durante o outono-inverno. Essa oscilação se deve à proximidade do oceano. Observa-se umidade relativa em torno de 90%. Os ventos caracterizam-se por baixa velocidade, soprando do oceano em direção ao continente. No PECB, predomina a ordem cambissolo sendo argiloso ou areno-argiloso com alguns cascalhos, variando de profundos a pouco profundos (RODRIGUES, 2004).

A diversidade arbórea do PECB é uma das mais altas da Mata Atlântica do Estado de São Paulo. O grau de conservação do PECB é evidenciado pelo índice de

Shannon-Weaver calculado ($H' = 4,7$), com 212 espécies, sendo um dos maiores obtidos para esta fisionomia (DIAS, 2005).

3.2.1 Núcleo Sete Barras (24° 01' a 24° 15'S e 47° 47' a 48° 07'W)



O núcleo Sete Barras foi escolhido para a implantação de uma parcela permanente de 10 hectares no contexto do Projeto Temático Parcelas Permanentes. A parcela está subdividida em 256 subparcelas, em que todos os indivíduos com perímetro acima do peito (PAP) maior que 15 cm foram identificados e mapeados. Neste parque, foi estabelecido o *background* a partir das frações de massa de As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Na, Ni, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Yb, Zn nos compartimentos solo, folha e serrapilheira das espécies arbóreas mais abundantes (20 espécies, 194 indivíduos), servindo como referência para o estudo dos impactos ambientais em outros parques da Mata Atlântica paulista (FRANÇA, 2006).

3.3 Amostragem

3.3.1 Seleção das unidades amostrais

O conhecimento da bioacumulação de elementos químicos para espécies arbóreas nativas do PECB serviu como diretriz para o estudo de biomonitoração dos núcleos Itutinga-Pilões e Picinguaba do PESM. As espécies de interesse foram *Alsophila sternbergii* – samambaiçu, *Bathysa australis* – cavarana, *Euterpe edulis* – palmito juçara, *Garcinia gardneriana* – bacupari, *Guapira opposita* – canjiqueiro, *Hyeronima alchorneoides* – aricurana e *Virola bicuhyba* – bocuva-açu. Detalhamento do delineamento amostral e características das espécies podem ser visualizados na Seção 3.3.2.

As unidades amostrais do núcleo Itutinga-Pilões foram selecionadas baseadas em uma campanha de identificação taxonômica do Instituto Florestal (AGUIAR et al., 2005), entidade responsável pelo gerenciamento das unidades de conservação do Estado de São Paulo. Os locais escolhidos constantes da Tabela 1 são descritos abaixo e podem ser visualizados na Figura 3.

 Pilões (P). Unidade amostral próxima à sede do núcleo Itutinga-Pilões localizada às margens do Rio Pilões (P), também utilizada por outros autores para estudos de avaliação da qualidade ambiental (LEITÃO-FILHO, 1993; KLUMPP et al., 1994; POMPÉIA, 1997). Para a amostragem, foi utilizada a trilha de visitação monitorada, que possui infraestrutura relacionada com escadas, corrimãos e placas de sinalização. A vegetação é secundária, com forte presença de espécies exóticas, como bananeiras *Musa* sp., maria-sem-vergonha *Impatiens walleriana* Hook. f., *Eucaliptus* sp. e lírio-do-brejo *Hedychium coronarium* Koen. Apesar da vegetação secundária, este foi o único local possível para amostrar a espécie *Euterpe edulis*, devido a projetos de restauração e fiscalização contínua da trilha.

 Anchieta (PA). Trecho situado sob viadutos do sistema Anchieta-Imigrantes. Este local encontra-se cerca de 100 m dos viadutos, sendo facilmente observados no percurso da trilha objetos lançados por motoristas, como garrafas, latas e partes de veículos. A presença de espécies exóticas é marcante, com destaque para a espécie maria-sem-vergonha *Impatiens walleriana* Hook. f. Diversos indivíduos da espécie *Garcinia gardneriana* foram observadas neste trecho.

 São Bernardo do Campo (SB). Trilha situada na subsede em São Bernardo do Campo. Como evidenciado nas demais unidades amostrais, possui diversas espécies exóticas. A vegetação é provavelmente secundária com árvores de diâmetro à altura do peito inferior a 20 cm e dossel baixo em suas bordas. No interior da floresta, a vegetação é mais densa com presença de algumas espécies de bromélias.

 Quilombo (Q). A trilha do Quilombo (Q) possui um estágio intermediário de conservação, com uma vegetação mais exuberante que os outros pontos. No início da trilha, é observado uma barragem no Rio Quilombo para captação de água construída pela Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA). Embora seja proibido, esta área é comumente utilizada para acampamento, tendo lixo e cinzas de fogueiras como vestígios. As espécies *Virola bicuhyba* e *Bathysa australis* foram amostradas nesta área.

Tabela 1 - Descrição das unidades amostrais do núcleo Itutinga-Pilões quanto à fisionomia vegetal, localização geográfica e altitude. FOD = Floresta Ombrófila Densa

Município	Unidade amostral	Abreviatura	Fisionomia	Latitude	Longitude	Altitude (m)
Cubatão	Pilões	P	FOD Terras Baixas	23S 54' 25"	46W29'19"	40 a 45
Cubatão	Pilões (Anchieta)	PA	FOD Submontana	23S 56' 59"	46W29'29"	80 a 120
São Bernardo do Campo	São Bernardo	SB	FOD Montana	23S 49' 31"	46W30'49"	740 a 780
Santos	Quilombo	Q	FOD Submontana	23S 48' 49"	46W17'49"	100 a 360

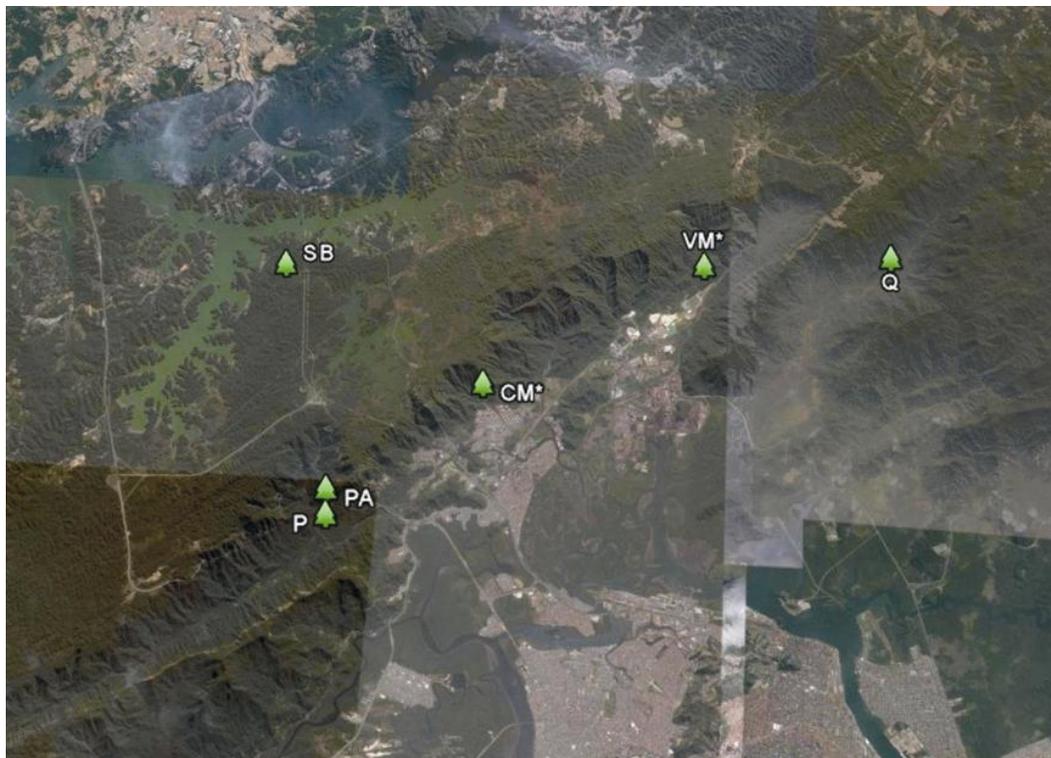
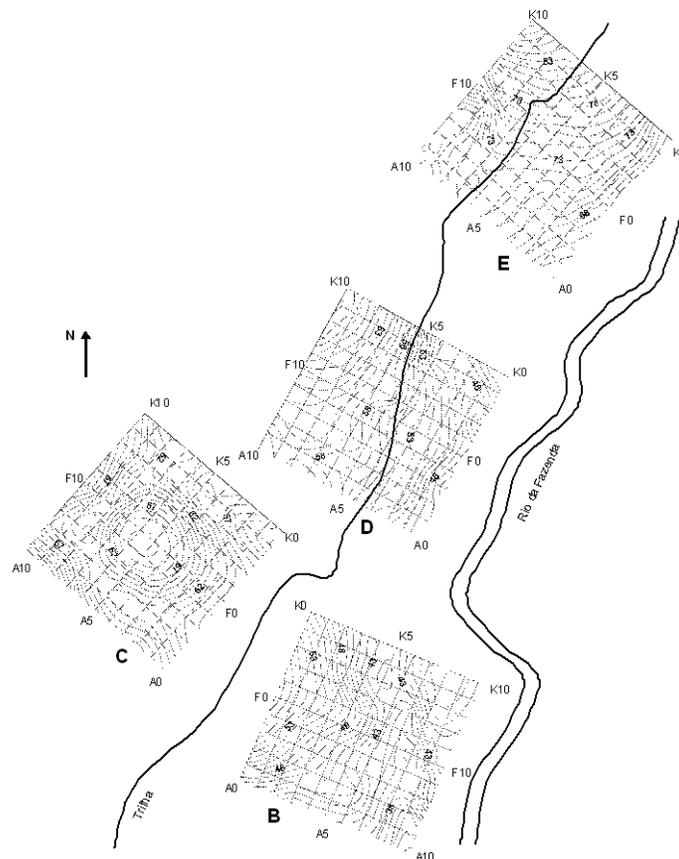


Figura 3 - Localização das unidades amostrais do núcleo Itutinga-Pilões, Parque Estadual da Serra do Mar. P = Pilões, PA = Pilões (Anchieta), SB = São Bernardo, Q = Quilombo. Asteriscos indicam locais de estudos realizados anteriormente por Leitão-Filho (1993). VM = Vale Mogi, CM = Caminhos do Mar

No núcleo Picinguaba, a amostragem ocorreu nas parcelas do projeto Biota Gradiente Funcional, que representam as fisionomias floresta ombrófila densa de terras baixas e submontana (Figura 4). A altitude variou de 20 m a 90 m. As parcelas foram instaladas ao longo da Trilha do Corisco, que se inicia no ponto histórico e turístico Casa da Farinha do núcleo, situado às margens do Rio da Fazenda (Figura 4). A área total das parcelas é 0,01 km², subdivididas em 100 subparcelas de 10 x 10 m. Todos os indivíduos arbóreos com DAP maior que 5 cm foram plaqueados e identificados (CAMPOS, 2008).



B
 Figura 4 - A. Localização das parcelas do Projeto Biotá Gradiente Funcional instaladas no núcleo Picinguaba, Parque Estadual da Serra do Mar. B. Detalhes das parcelas instaladas às margens do Rio da Fazenda. Extraído de Campos (2008)

3.3.2 Compartimento Folha

A amostragem nos núcleos do PESH foi realizada para as espécies *Alsophila sternbergii*, *Bathysa australis*, *Euterpe edulis*, *Garcinia gardneriana*, *Guapira opposita*, *Hyeronima alchorneoides* e *Virola bicuhyba* (Tabela 1). Segundo Ernst (1995), é recomendável a coleta no final da estação de crescimento, quando as frações de massa dos elementos químicos nas folhas atingem seu máximo. Entretanto, como se tratam de espécies tropicais perenifólias com estações de crescimento pouco definidas foram realizadas coletas em fevereiro e julho de 2007 no núcleo Itutinga-Pilões, enquanto no núcleo Picinguaba a amostragem se deu nos meses de julho e dezembro de 2007. As condições ambientais com relação a temperatura e precipitação encontram-se nas Figuras 5 e 6 para Itutinga-Pilões e Picinguaba, respectivamente.

Tabela 2 - Espécies amostradas nos núcleos Itutinga-Pilões e Picinguaba do Parque Estadual da Serra do Mar. P = Pilões, PA = Pilões (Anchieta), SB = São Bernardo, Q = Quilombo. Letras B, D e E correspondem às parcelas do Projeto Biota Gradiente Funcional. T = Trilha Corisco

Nome científico	Ilustração	Família	Núcleo Itutinga-Pilões				Núcleo Picinguaba			
			Fevereiro 2007		Julho 2007		Dezembro 2007		Julho 2007	
			n	Área	n	Área	n	Área	n	Área
<i>Alsophila sternbergii</i> (Pohl) Conant.		Cyatheaceae	15	Q, P, PA, SB	17	P, PA, Q, SB	6	B	6	B
<i>Bathysa australis</i> K. Schum.		Rubiaceae	5	Q	3	Q	7	E, D, B	7	E, B
<i>Euterpe edulis</i> Mart.		Arecaceae	6	P	8	P	10	E	10	E
<i>Garcinia gardneriana</i> (Planch. & Triana) D. Zappi		Clusiaceae	6	PA, SB	9	PA, SB	10	E, B	12	E, B
<i>Guapira opposita</i> (Vell.) Reitz		Nyctaginaceae	6	P	10	P	-	-	9	E, B
<i>Hyeronima alchorneoides</i> Allemão		Phyllanthaceae	5	P	5	P	-	-	6	T, E, D
<i>Virola bicuhyba</i> (Schott & Spreng.) Warb.		Myristicaceae	2	Q	1	Q	6	E, B	7	E, B

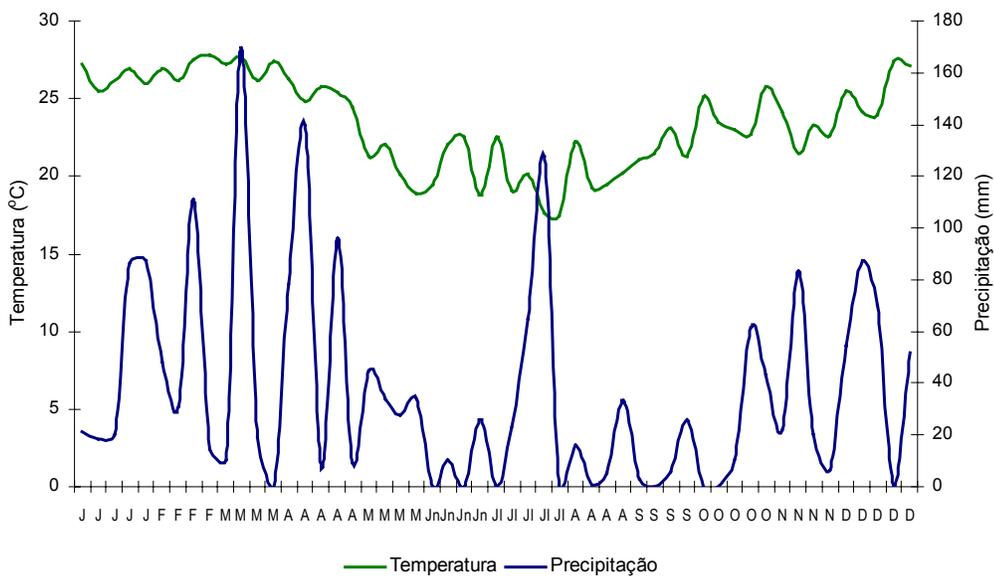


Figura 5 - Temperatura e precipitação observadas na cidade de Santos no ano de 2007. Fonte: Instituto Agrônomo de Campinas (2008)

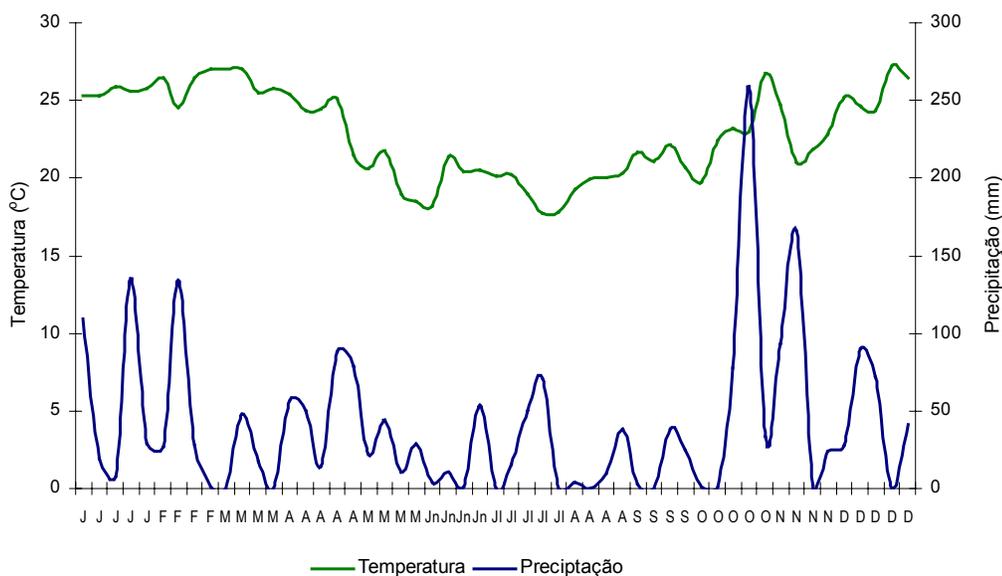


Figura 6 - Temperatura e precipitação observadas na cidade de Ubatuba no ano de 2007. Fonte: IAC (2008)

A escolha dos indivíduos amostrados foi baseada no acesso às árvores dado o relevo montanhoso da floresta ombrófila densa. Foram realizadas amostragens simples de 500 g de folhas de, no máximo, dez indivíduos georreferenciados com perímetro à

altura do peito – PAP - maior que 15 cm para cada uma das sete espécies da Tabela 2. As amostras de folhas foram coletadas do terço médio e inferior das copas das árvores variando-se a altura de coleta, pois esse fator pode interferir na assimilação e deposição dos elementos pela planta (MARKERT, 2000). Devido à heterogeneidade da distribuição das espécies na floresta e a dificuldade da identificação, no núcleo Itutinga-Pilões não foi possível coletar todos indivíduos em todas as áreas em igual número. As coletas no núcleo Picinguaba seguiram o delineamento efetuado em Itutinga-Pilões, também resultando em número diferenciado de indivíduos por espécie (Tabela 2).

3.3.3 Compartimento Solo

Sendo o solo o principal estoque e fonte de elementos químicos para o ecossistema florestal, foram coletadas amostras de cerca de 100 g de solo para possibilitar a avaliação da bioacumulação de elementos químicos pelas espécies arbóreas. O material foi amostrado com auxílio de sonda na profundidade de 0-10 cm na área abrangida pelas copas das árvores (Tabela 2). O afloramento de rochas impediu a amostragem do compartimento solo para alguns indivíduos de *Bathysa australis* em Picinguaba.

Parâmetros específicos de solo como o potencial hidrogeniônico – pH e a condutividade elétrica foram determinados nas amostras de solos. Ao volume de 5 mL de terra foi adicionada água destilada na proporção 1:5. As amostras foram agitadas por cerca de 30 minutos, no caso do pH, e cerca de 2 horas para a condutividade. Após o período de descanso de, no máximo, 2 horas, o pH e a condutividade elétrica foram determinados por meio de equipamentos voltamétricos Hanna (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO, 1994; DEPARTMENT OF SUSTAINABLE NATURAL RESOURCES, 2009).

3.4 Análise por ativação neutrônica instrumental - INAA

As amostras de folhas foram previamente lavadas com água corrente para atenuar os efeitos das precipitações nas diferentes áreas amostradas. As amostras vegetais foram submetidas à secagem em estufa à 60 °C e o material geológico à 70 °C até peso constante. Posteriormente, as amostras vegetais e geológicas foram reduzidas

em moinho de rotor de titânio e almofariz de porcelana, respectivamente, até a obtenção de partículas com tamanho inferior a 0,5 mm.

Cerca de 200 mg de amostras vegetais e 250 mg de amostras de solo foram transferidos para cápsulas de polietileno de elevada pureza fabricadas pela Posthumus Products, Beverwijk, Holanda, especiais para irradiação com nêutrons. Cápsulas vazias foram irradiadas junto às amostras para a determinação de elementos interferentes, servindo como branco analítico para o cálculo de correção. Porções de 1 g de cada amostra foram secas em estufa à 85 °C por 4 horas, após acondicionadas em dessecadores. Após pesagens sucessivas, foi calculada a umidade de cada amostra, possibilitando a expressão dos resultados analíticos em base seca.

A qualidade do procedimento analítico foi avaliada a partir da irradiação concomitante de porções-teste de materiais de referência certificados de matrizes biológicas e geológicas (Tabela 3). As massas utilizadas e o procedimento para o cálculo do teor de água seguiram as recomendações constantes nos respectivos certificados de análise. Todas as amostras, incluindo as de materiais de referência, foram enviadas ao reator nuclear de pesquisas IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, para a irradiação em fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por 8 h e 4 h para amostras biológicas e geológicas, respectivamente. Para a monitoração do fluxo de nêutrons, foram irradiados fragmentos de 10 mg de liga Ni-Cr, cuja composição química é conhecida (FRANÇA et al., 2003). A detecção da radioatividade induzida foi realizada por detectores de germânio hiperpuro no Laboratório de Radioisótopos do Centro de Energia Nuclear da Agricultura (CENA), Piracicaba. Os detectores fabricados pela Ortec foram os modelos GEM45190 e GMX50220, com eficiência relativa de 45% e 50%, respectivamente, no fotopico 1332 keV do ^{60}Co . As medições foram realizadas após 4, 7, 15 e 30 dias de decaimento radioativo com duração de 10, 15, 60 e 120 minutos, respectivamente, para amostras vegetais e 10, 20, 30 e 60 minutos para as amostras geológicas.

Tabela 3 - Materiais de referência certificados (MRC) utilizados na avaliação da qualidade do procedimento analítico por INAA. n = número de porções-teste analisadas

Matriz	MRC	n	Fabricante
Vegetal	Hay Powder (V-10)	7	IAEA ¹
	Lichen (336)	7	IAEA
Geológica	Montana Soil (2711)	3	NIST ²
	Soil (7)	3	IAEA

¹ IAEA – International Atomic Energy Agency, Áustria

² NIST – National Institute of Standards & Technology, Estados Unidos

Após a análise dos espectros de radiação gama, as frações de massa de elementos químicos das amostras e dos materiais de referência, bem como as incertezas analíticas, foram calculadas por meio do programa de computador Quantu (BACCHI; DE NADAI FERNANDES, 2003) a partir do método k_0 (BACCHI; DE NADAI FERNANDES; OLIVEIRA, 2000).

3.5 Qualidade do procedimento analítico

A qualidade do procedimento analítico foi avaliada pelo cálculo de E_n numbers, que levam em consideração o valor certificado do material de referência (MR) com sua respectiva incerteza expandida (I^2) e o valor obtido com sua incerteza expandida em nível de 95% de confiança, conforme descrito na Equação (1). A faixa crítica para os resultados dos materiais de referência foi atribuída entre 1 e -1, de acordo com a ISO 13528 (2005).

$$E_n = \frac{(MR_{obtido} - MR_{certificado})}{\sqrt{I_{obtido}^2 + I_{certificado}^2}} \quad (1)$$

Para a avaliação das diferenças nas frações de massa de elementos químicos quanto à subamostragem, três sub-porções independentes de cada amostra para cada espécie, com exceção de *Virola bicuhyba* e *Hyeronima alchorneoides*, foram analisadas por INAA em triplicata. Como medida de variação, foi utilizada estatística descritiva referente ao coeficiente de variação estimado de uma população normal.

3.6 Estudos realizados

3.6.1 Variabilidade química em solos como indicativo de impacto ambiental

Embora o PECB e PESH possivelmente tenham uma formação geológica semelhante, o solo de cada unidade de conservação está sujeito a diferentes taxas de pluviosidade e intensidades de intempéries. As mais variadas fontes externas de elementos químicos também podem modificar a composição química elementar natural e, conseqüentemente, a fitodisponibilidade. Por esta razão, foram avaliadas as frações de massa totais de elementos químicos nos solos dos núcleos Picinguaba e Itutinga-Pilões do PESH. Os resultados foram comparados com os valores de *background* obtidos no PECB (FRANÇA, 2006) e os valores orientadores de solo sugeridos pela CETESB (2005) para solos do Estado de São Paulo. Matrizes de gráficos de dispersão dos valores de fração de massa dos elementos foram obtidos para as unidades amostrais para averiguar a normalidade multivariada dos dados. A discriminação das áreas pela composição química dos solos foi realizada por meio da análise de agrupamentos (*cluster analysis*). Foram exploradas as similaridades entre os pontos amostrados a partir da visualização gráfica dos grupos formados em dendrogramas (STATSOFT, 1996).

3.6.2 Complexidade na bioacumulação de elementos químicos no contínuo ecológico da Serra do Mar

As respostas das plantas aos elementos químicos no solo pode variar substancialmente. O sistema solo-planta é o principal processo que controla a movimentação dos elementos químicos do meio abiótico para o meio biótico terrestre (KABATA-PENDIAS, 2004). A fitodisponibilidade de um determinado elemento químico pode ser avaliada pela razão entre a fração de massa do elemento na planta e a fração de massa do mesmo elemento no solo. Esse quociente é, por vezes, denominado coeficiente de absorção biológica, fator de transferência, ou índice (fator) de bioacumulação (KABATA-PENDIAS, 2004). Ao considerar o compartimento atmosfera como fonte de elementos químicos, variações sazonais das condições ambientais como precipitação e deposição seca afetam diretamente a absorção e uso dos elementos químicos pelas plantas. Na maioria das vezes, acabam também por influenciar a disponibilidade aos compartimentos bióticos como folha e epífita. Como a vegetação

típica da Mata Atlântica se desenvolve em regiões com pequenas variações macroclimáticas, evidenciado pela sua vegetação perenifólia, é esperado que, em condições menores de escala, variações químicas sejam observadas, principalmente quando se trabalham com diversos ecossistemas. Mais ainda, áreas com emissões antrópicas de materiais particulados atmosféricos podem ter uma grande variação na mobilidade e na taxa de deposição dos elementos químicos, também influenciadas pela pluviosidade. Como pode ser visto na Figura 7, o volume de material particulado atmosférico observado pela CETESB nas cidades de São Bernardo do Campo e Cubatão no ano de 2007 variou conforme a precipitação, ou seja, maiores valores de precipitação refletiram em menores volumes de particulados estimados por medição direta (Figura 7).

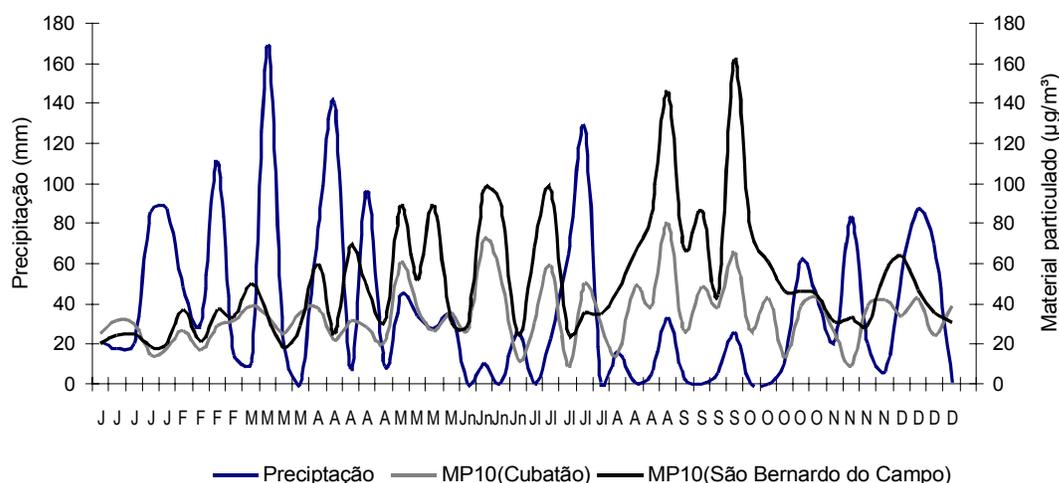


Figura 7 - Médias semanais de pluviosidade e particulados atmosféricos (MP10) para a área central de Cubatão e São Bernardo do Campo. Fontes: IAC (2008); CETESB (2009)

A variabilidade química das frações de massa de elementos químicos determinados em folhas da espécie arbóreas entre as áreas consideradas neste estudo foi comparada pelo teste t de Student para amostras independentes empregando o procedimento TTEST do programa SAS (SAS INSTITUTE, 1996). Matrizes de gráficos de dispersão dos valores de fração de massa dos elementos químicos foram obtidos para os indivíduos analisados de modo a permitir a avaliação das interrelações entre as variáveis.

O Índice de Bioacumulação Solo-Folha (IBASF) foi utilizado, neste estudo, como ferramenta normalizadora interessante para avaliar a influência dos diversos fatores quanto à sazonalidade, à espécie e às variações locais no caminamento de elementos químicos nos núcleos Itutinga-Pilões e Picinguaba. Desse modo, foram estimados os valores de IBASF dos indivíduos amostrados, seguidos da comparação entre as áreas estudadas e o PECB (FRANÇA, 2006).

No contexto da complexidade da bioacumulação de elementos químicos por plantas, pretendeu-se também testar estatisticamente as diferenças químicas entre as amostras coletadas em fevereiro e julho de 2007 no núcleo Itutinga-Pilões e em julho e dezembro de 2007 no núcleo Picinguaba. Para isso, foi utilizado o procedimento Univariate do SAS para avaliar diferenças estatísticas para médias pareadas (SAS INSTITUTE, 1996). No caso de normalidade dos dados, foi utilizado o teste t, caso contrário, seguiu-se a análise por testes não paramétricos como o teste das ordens assinaladas e o de sinais (SAS INSTITUTE, 1996).



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Controle analítico

Como foram irradiados 7 lotes de amostras de matrizes biológicas e 3 lotes de amostras de matrizes geológicas, 20 porções de materiais de referência foram analisadas. Em cada lote, foram utilizados, no mínimo, dois materiais de referência, sendo que o IAEA 336 Lichen e o IAEA V-10 Hay Powder estiveram presentes em todos os lotes de matrizes biológicas, enquanto o SRM 2710 Montana Soil e o IAEA Soil 7, em todos os lotes de matrizes geológicas. Os resultados da composição química dos materiais de referência de matrizes biológicas e geológicas estiveram de acordo com os valores apresentados em seus respectivos certificados de análise, uma vez que os valores médios de *En numbers* estiveram dentro da faixa admissível de -1 e 1 para incertezas expandidas em nível de 95% de confiança (Figura 1). No caso das matrizes biológicas, o controle da qualidade do procedimento analítico possibilitou a determinação dos elementos químicos Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Th e Zn. Contudo, as frações de massa de As, Ce, Se, Th e Yb não são certificadas para o material V-10, assim como Ca e Hf para o material de referência IAEA 336. Mesmo assim, esses elementos químicos foram utilizados porque, pelo menos, para uns dos materiais de referência, os valores obtidos estiveram em concordância com os certificados de análise. Da mesma forma, foi garantida a qualidade do procedimento analítico para a determinação de As, Ba, Br, Ca, Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Th e Zn em matrizes geológicas. Conforme ocorrido para os materiais de referência biológicos, alguns elementos como K, Ta, Tb e Yb foram considerados por estarem em concordância com os valores constantes nos certificados de análise dos materiais IAEA Soil 7 e SRM 2711, mesmo não sendo certificados para, pelo menos, um dos materiais de referência.

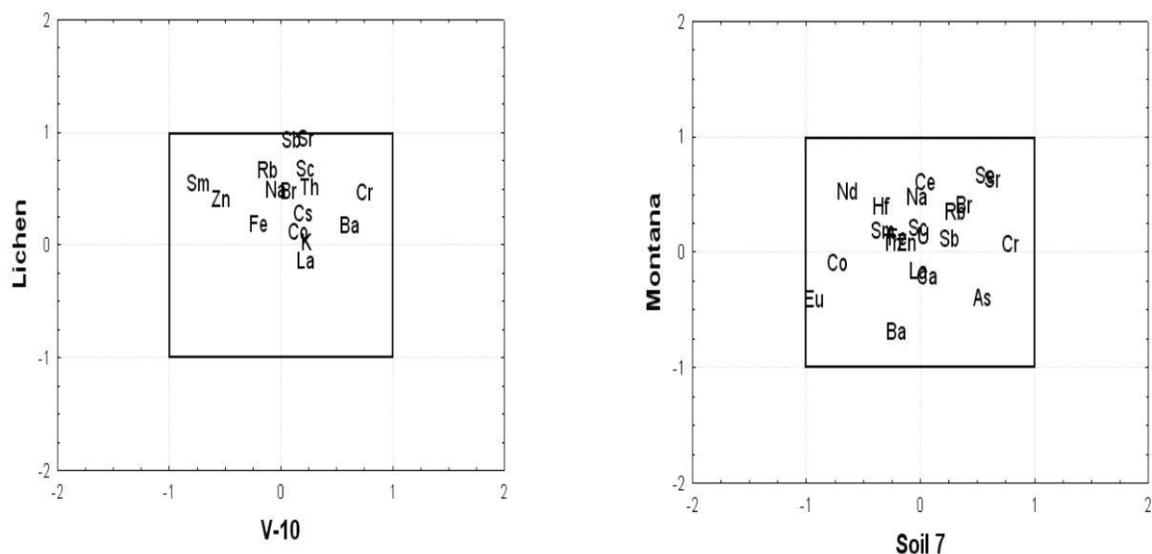


Figura 1 - Resultados médios de *En numbers* dos elementos químicos para os materiais de referência. A. Matriz biológica: IAEA V-10 Hay Powder e IAEA 336 Trace Elements in Lichen. B. Matriz geológica: IAEA Soil 7 e SRM 2710 Montana Soil

Embora com exatidão apropriada, a tendência dos valores de *En numbers* do material de referência IAEA 336 Lichen estarem predominantemente positivos foi também observada por Elias (2008) em sua Dissertação de Mestrado “Amostragem sustentável de bromélias nativas para estudos ambientais em unidades de conservação” também conduzida no Laboratório de Radioisótopos - LRI/CENA/USP. Em ambos os casos, os desvios ocorreram provavelmente devido à característica higroscópica do material, pois a umidade variou na faixa de 5% a 11% na ocasião das análises.

Com relação aos efeitos da subamostragem, cinco amostras de folhas foram analisadas em triplicata. Os resultados das frações de massa dos elementos químicos foram considerados bastante satisfatórios dada a compatibilidade observada entre os desvios-padrão estimados (em %) para cada elemento avaliado e as suas respectivas incertezas expandidas (Figura 2). Apesar de não ter sido possível aplicar análise de variância para teste de homogeneidade devido ao reduzido número de repetições, os resultados permitem afirmar que não há indícios de diferenças substanciais entre as subamostras tomadas, garantindo a geração de resultados com comparabilidade garantida.

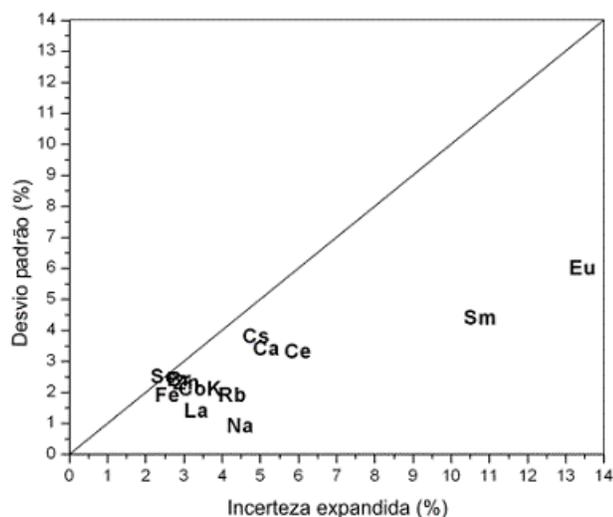


Figura 2 - Coeficiente de variação (CV%) calculado para os elementos químicos determinados em folhas de quatro espécies analisadas em triplicata por INAA e as respectivas incertezas analíticas. Mercúrio e tório não foram incluídos devido à determinação realizada em somente algumas plantas

Os coeficientes de variação estimados para as triplicatas não extrapolaram 8% para Br, Ca, Ce, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sc e Zn, sendo inferiores às incertezas analíticas, com exceção de La em Eedu2 (Figura 3). A variabilidade das frações de massa de elementos químicos entre triplicatas pode ocorrer devido à diferença na exposição e/ou acumulação na parte coletada, à redução insuficiente das partículas com consequentes problemas na homogeneização do material e à contaminação com elementos químicos de interesse durante a preparação de amostras. A maior variabilidade na amostra Eedu2 pode ser relacionada com a natureza das folhas de *Euterpe edulis* (Eedu). A ráquis desta espécie é extremamente fibrosa, o que tornou necessário a passagem por duas peneiras (2 mm e 0,5 mm). Para os elementos químicos Eu e Sm, foram obtidas as maiores diferenças quanto à estimativa de variabilidade, possivelmente relacionados com a maior incerteza analítica (Figuras 2) e influência de material de origem mineral aderido à superfície das folhas. Alguns constituintes traços estão presentes em matrizes celulósicas que, se reduzidas imparcialmente, podem ocasionar erros nas medições analíticas (LINDSTROM et al., 1990). Esta observação é de grande importância para a produção de materiais de referência de origem botânica, pois fatores externos como contaminação durante a

moagem e presença de material exógeno no material biológico afetam a homogeneidade da distribuição de elementos químicos. Para materiais de referência anteriores a década de 1990, cerca de 20% da fração mineral presente em materiais de referência botânicos foram associadas aos elementos Al, As, Cr, Fe, Sc e Th. Com o advento de moinhos do tipo “*jet-mill*”, ocorreu redução de 12% na contribuição da fração mineral para a composição química dos materiais de referência. Todavia, ainda é relevante a presença de elementos da fração mineral na certificação de materiais de referência (BECKER et al., 2006).

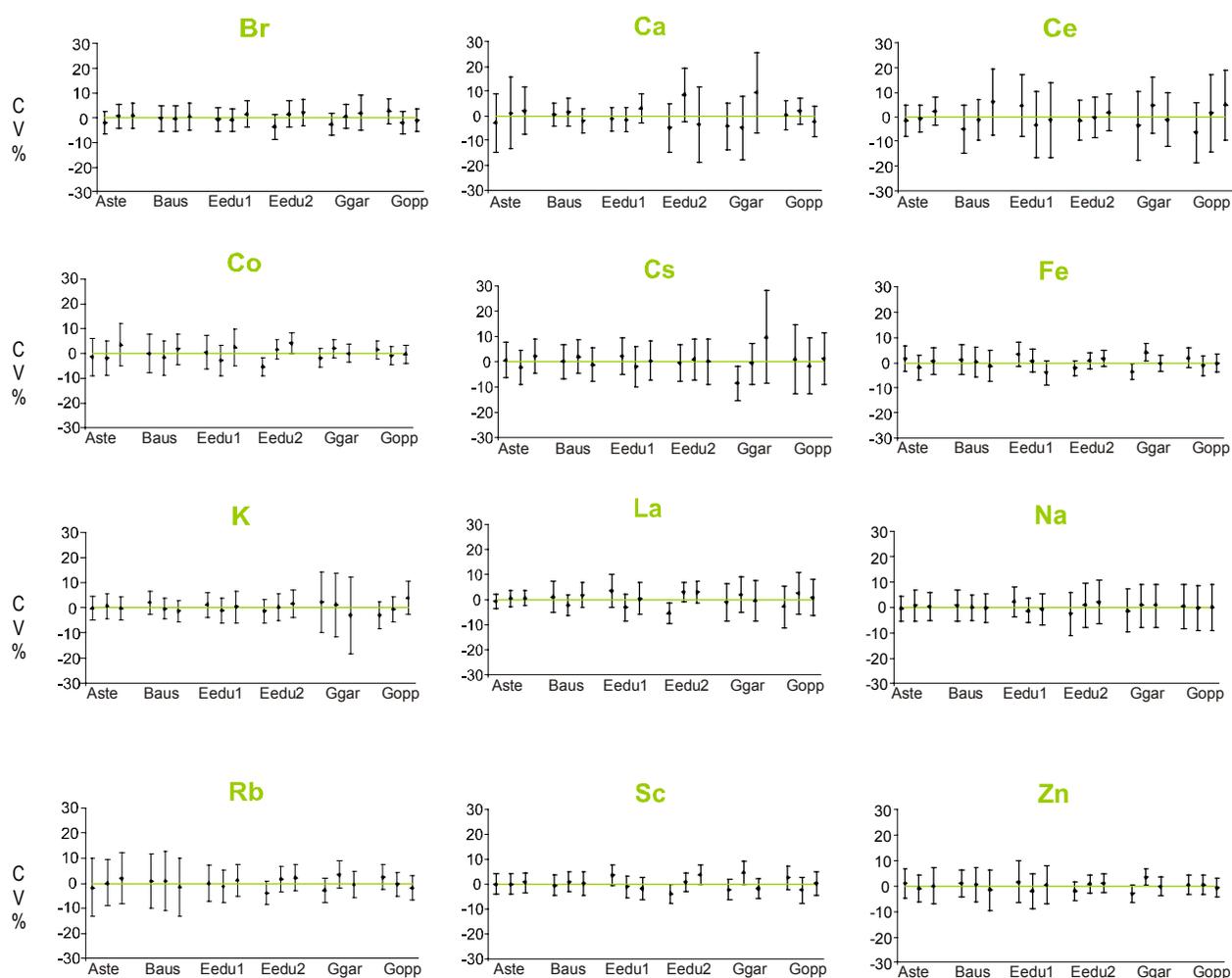


Figura 3 - Coeficiente de variação (CV%) calculado para os elementos químicos determinados em folhas de quatro espécies analisadas em triplicata por INAA. Samário apresentou comportamento semelhante ao cério, por isso não foi incluído nesta análise

A Figura 4 apresenta gráficos de dispersão entre os coeficientes de variação (CV%) estimados a partir das triplicatas analisadas e a variabilidade populacional para as cinco espécies analisadas. É evidenciado pelo baixo coeficiente de variação obtido para as subamostras que a rotina de análise empregada possui precisão adequada para estudos de matrizes botânicas.

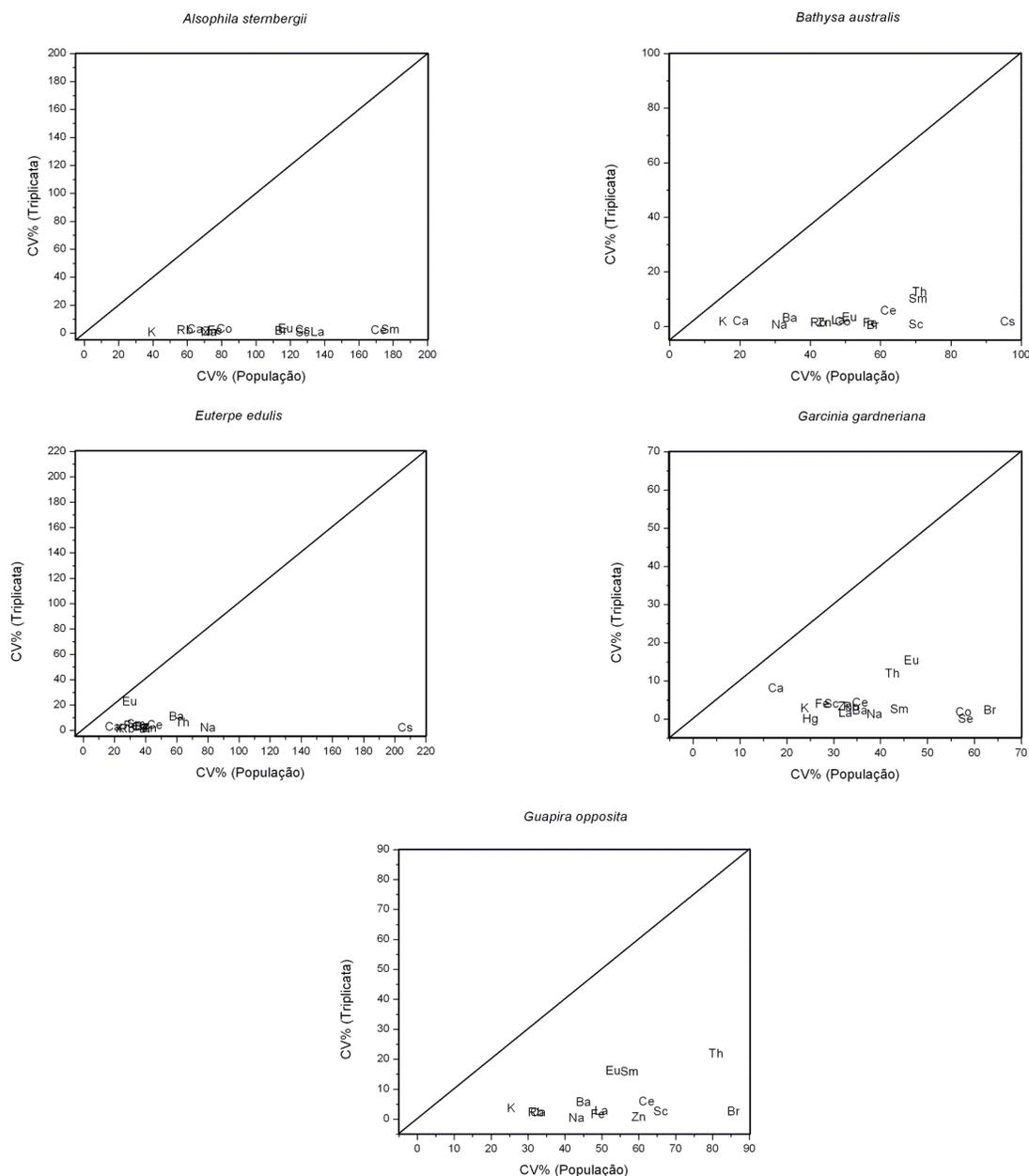


Figura 4 - Coeficiente de variação (CV%) calculado para os elementos químicos determinados em folhas de quatro espécies analisadas em triplicata por INAA comparado com o coeficiente de variação populacional estimado a partir dos resultados dos indivíduos para cada espécie amostrada em fevereiro de 2007

4.2 Variabilidade química em solos como indicativo de impacto ambiental

A estatística descritiva das frações de massa dos elementos químicos determinados para a camada de 0-10 cm de solo, cujos pontos amostrais se encontram sob a projeção da copa das árvores selecionadas para este estudo, pode ser visualizada na Tabela 1. Os resultados foram agrupados de acordo com o local de coleta no intuito de demonstrar as diferenças quanto à composição química elementar entre os dois núcleos em estudo – Itutinga-Pilões e Picinguaba. A Figura 5 mostra a distribuição dos resultados por meio de gráfico do tipo *boxplot* para as frações de massa de elementos químicos nos solos dos núcleos Itutinga-Pilões (IP) e Picinguaba (P). A presença de pontos extremos e fora de controle estatístico puderam indicar a ausência de normalidade dos resultados para alguns elementos (Figura 5).

Embora os dois núcleos possuam o mesmo tipo vegetacional (floresta ombrófila densa) e a predominância do solo tipo cambissolo (ROSSI; PFEIFER, 1991; SANCHEZ, 1999; IBGE, 2009), foi possível discriminar as duas áreas pela similaridades químicas utilizando-se de análise de agrupamentos (*cluster analysis*). Conforme a Figura 6, referente ao dendrograma obtido a partir das frações de massa de elementos químicos dos solos analisados, o núcleo Picinguaba foi completamente separado do núcleo Itutinga-Pilões. Em Itutinga-Pilões, foram amostradas quatro diferentes áreas dentro de um raio de 11 km, enquanto, em Picinguaba, as coletas foram realizadas em um raio de 300 m. Mesmo com pontos amostrais tão próximos, pôde-se observar diferenças bastante substanciais na composição química dos solos para o núcleo em Picinguaba (Figura 6).

Tabela 1 - Estatística descritiva para as frações de massa de elementos químicos (mg/kg), potencial hidrogeniônico (pH) e condutividade elétrica (S/m) em $\mu\text{S/cm}$ determinados nas amostras de solo dos núcleos Itutinga-Pilões (IP) e Picinguaba (Pic)

	n		n > LD		Mínimo		Quartil 25%		Mediana		Média		Quartil 75%		Máx		CV%	
	IP	Pic	IP	Pic	IP	Pic	IP	Pic	IP	Pic	IP	Pic	IP	Pic	IP	Pic	IP	Pic
pH	49	52	49	52	3,68	3,92	4,34	4,24	4,81	4,45	4,70	4,48	5,08	4,64	5,52	5,62	11	7
S/m	49	52	49	52	81	76	129	166	174	223	177	233	217	270	305	662	32	41
As	49	52	46	48	1,54	1,13	5,06	1,65	6,94	1,92	16,49	2,09	10,71	2,17	125,60	6,64	170	43
Ba	49	52	49	51	164	183	352	500	430	728	468	736	569	995	905	1660	36	49
Br	49	52	49	52	3,40	5,54	8,36	17,2	15,6	21,9	17,9	21,8	25,5	25,9	46,1	41,3	63	32
Ce	49	52	49	52	10,4	38,8	45,4	65,5	73,1	92,5	68,5	99,1	90,0	123,9	173,8	227,9	46	43
Co	49	52	49	52	2,67	2,80	5,93	4,72	9,22	5,93	9,18	12,0	12,2	11,6	17,2	55,0	40	96
Cs	49	52	49	51	2,55	0,65	3,37	1,59	4,17	1,84	4,57	1,82	4,93	2,15	8,60	3,14	36	27
Eu	49	52	49	52	0,22	0,92	0,44	1,26	0,63	1,63	0,63	1,85	0,76	2,00	1,15	11,83	36	81
Fe	49	52	49	52	21850	23170	29800	49480	33760	54220	34480	71160	36350	74090	61550	186100	23	48
Hf	49	52	49	52	5,56	0,33	7,20	25,10	7,92	31,0	8,61	32,7	9,40	37,1	13,6	64,9	23	36
K	49	52	29	52	12360	1551	15950	8597	18580	13140	19110	13170	22270	18000	32350	32280	25	57
La	49	52	49	52	5,07	16,6	20,8	31,2	27,7	42,3	30,2	47,0	40,2	61,0	75,8	110,5	48	47
Na	49	52	49	52	528	134	787	1055	2110	2019	2979	2626	3542	3830	12360	9917	96	78
Nd	49	52	44	52	13,2	25,4	23,6	36,5	33,6	46,3	33,3	51,8	40,3	62,7	64,3	115,1	33	42
Rb	49	52	49	50	40,9	16,0	73,9	39,1	91,2	52,0	89,6	57,6	106,6	75,8	141,2	119,6	28	43
Sb	49	52	49	15	0,23	0,09	0,47	0,15	0,66	0,18	0,70	0,19	0,89	0,22	1,56	0,41	41	39
Sc	49	52	49	52	4,50	5,24	8,12	7,77	9,54	9,01	9,75	12,42	11,15	15,57	16,62	36,51	26	53
Sm	49	52	49	52	1,15	3,86	3,05	5,71	4,91	7,71	4,97	8,37	6,83	10,40	11,85	18,57	45	42
Tb	49	52	49	52	0,22	0,35	0,46	0,48	0,67	0,60	0,70	0,70	0,91	0,77	1,36	1,67	39	47
Th	49	52	49	52	6,95	1,00	11,7	5,92	13,6	7,08	13,6	7,12	15,1	8,05	26,6	19,2	32	43
Yb	49	52	49	52	0,72	0,72	1,35	1,75	2,74	1,94	2,91	1,98	3,19	2,30	8,67	4,44	73	39
Zn	49	52	49	52	24,3	28,6	42,2	43,7	53,8	58,2	58,5	66,7	68,8	80,8	259,1	139,3	58	39

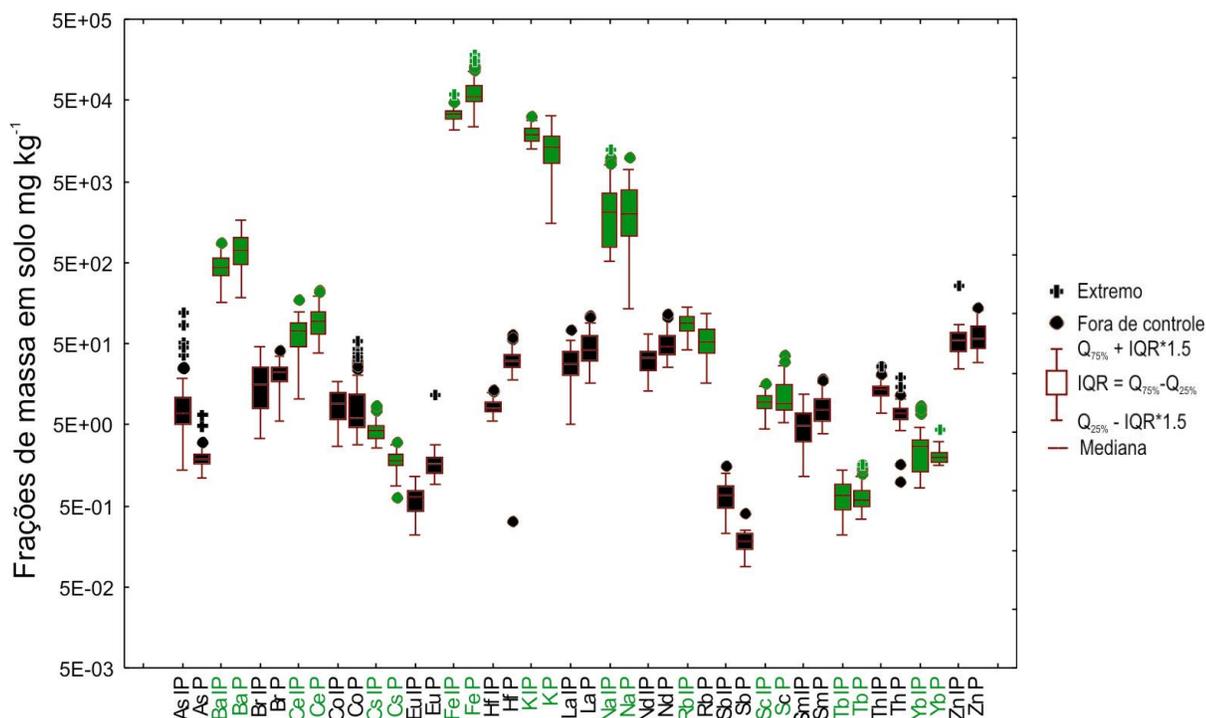


Figura 5 - Gráfico de *boxplot* para as frações de massa de elementos químicos determinados em solos do núcleo Itutinga-Pilões (IP) e do núcleo Picinguaba (P)

Onze pontos amostrais distintos do maior grupo em Picinguaba apresentaram valores muito superiores para Co, Fe e Sc, responsáveis pelo maior coeficiente de variação da população e distinção de ambos os grupos (Figura 6). Esses pontos distintos dos demais foram amostrados próximos ao Rio da Fazenda, cuja ocorrência de afloramentos rochosos foi maior. Coincidentemente, 7 das 8 amostras de *Alsophila sternbergii* coletadas em Picinguaba fazem parte deste agrupamento, o que mostra a maior afinidade a ambientes úmidos por esta espécie. Alguns desses pontos podem ser visualizados na Figura 7, que mostra a matriz de gráficos de dispersão para os dados de frações de massa de elementos químicos determinados nos solos do núcleo Picinguaba.

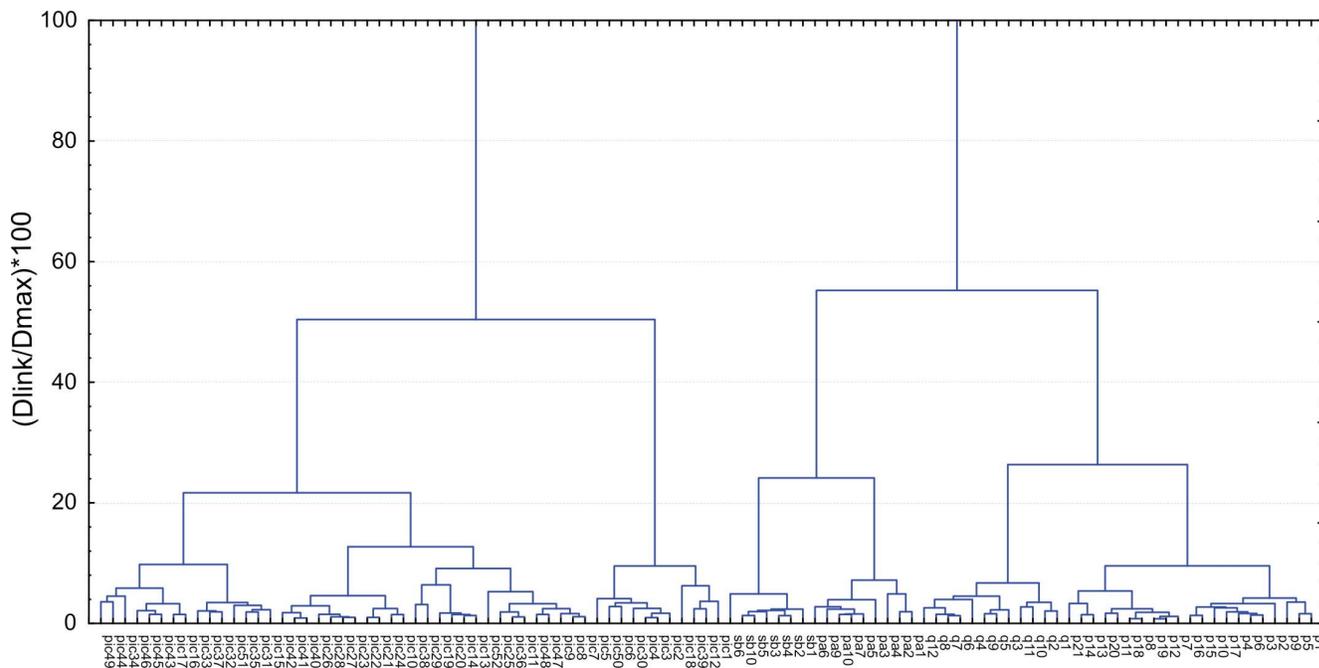


Figura 6 - Dendrograma das frações de massa de elementos químicos determinados no solo dos núcleos do Parque Estadual Serra do Mar. pic = Pinguaba, sb = São Bernardo, pa = Pilões(Anchieta), q = Quilombo, p = Pilões. Os números indicam os diversos indivíduos amostrados. Método: Ward. Medida de distância: City-Block (Manhattan)

Para o núcleo Itutinga-Pilões, foram identificados alguns agrupamentos peculiares (Figura 6). A área Pilões(Anchieta) – PA, que dista menos de 1 km de Pilões - P, apresentou maior similaridade à área de São Bernardo - SB, distante cerca de 9 km da área P. As áreas SB e PA tiveram valores elevados de As e Sb como mostra a Figura 8. Os valores máximos obtidos de 125 mg kg^{-1} de As e $1,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de Sb nos solos de PA são cerca de 40 e 12 vezes superiores aos respectivos valores máximos quantificados no PECB de 8 mg kg^{-1} e $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Vale ressaltar que o valor de Sb no PECB é relativo ao limite de detecção (FRANÇA, 2006). Os valores extremos de As observados na PA foram superiores aos valores orientadores para intervenção em áreas industriais, estimados pela CETESB (Tabela 2). A fração de massa máxima de Sb também esteve acima do valor da referência de qualidade, dado pela CETESB (Tabela 2).

Tabela 2 - Valores máximos (max) e mínimos (min) das frações de massa de elementos químicos (mg/kg) determinados nos solos dos núcleos Itutinga-Pilões (IP) e Picinguaba (P) do Parque Estadual Serra do Mar (PESM)

		As	Ba	Br	Ce	Co	Eu	Fe	Hf	K	La	Na	Rb	Sc	Sm	Th	Zn	
PESM	IP	Max	125	800	40	170	20	1,1	61500	13	28100	76	10280	140	17	12	26	260
		Min	5	280	3	10	3	0,2	2700	5	12400	5	550	40	8	1,1	9	20
	P	Max	50	900	30	90	12	1	39200	64	32300	32	12360	130	10	6	27	70
		Min	1	270	10	30	3	0,3	21800	17	16500	15	660	40	5	2,5	11	30
PECB ^a	Max	10	2200	40	190	13	2,1	37000	15	49000	96	9520	200	7	10	50	90	
	Min	1	360	5	40	1	0,5	11100	4	6900	25	340	40	2	3	9	20	
Schürmann Markert ^b	Max	20		10	50	40		1000		22000		30000	100	45	4,5	9		
	Min	0,1	500	1	10	1	1	10	6	2000	40	300	10	0,5	1	1	300	
CETESB ^c	Ref.	15	150	-	-	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	

^a valores para o Parque Estadual Carlos Botelho – PECB - extraído de França (2006)

^b extraído de Schürmann e Markert (1998)

^c extraído de CETESB (2005) – valores de prevenção

Na Figura 8, observam-se as frações de massa de As e Sb quantificados nos solos dos pontos amostrais do núcleo Itutinga-Pilões. O aumento nas frações de massa, principalmente para os elementos As e Sb, pôde ser diretamente relacionado com a distância entre os pontos amostrais e as rodovias mais próximas (D'). A relação também foi evidenciada pela análise fatorial, método da máxima verossimilhança e rotação varimax (Tabela 3). A área PA dista cerca de 100 m da Rodovia Imigrantes, tendo alguns pontos localizados logo abaixo do viaduto dessa rodovia, enquanto a área SB está cerca de 700 m da rodovia Anchieta. Os pontos P e Q estão mais afastados de rodovias, sendo, respectivamente, 1.000 m distante da Rodovia Imigrantes e 7.500 m da Rodovia Piaçaguera-Guarujá. Desse modo, os resultados de composição química de solos permitiram esclarecer a possível influência das rodovias nos ecossistemas de Mata Atlântica. No caso, As e Sb são amplamente relacionados com produtos fósseis, como combustíveis e betume asfáltico (BARBOSA et al, 2007; EMSLEY, 2005; SHOTYK, 2004).



Figura 7 - Matriz de gráficos de dispersão para potencial hidrogeniônico (pH), condutividade (S/m) e frações de elementos químicos determinados no solo do núcleo Picinguaba do Parque Estadual Serra do Mar

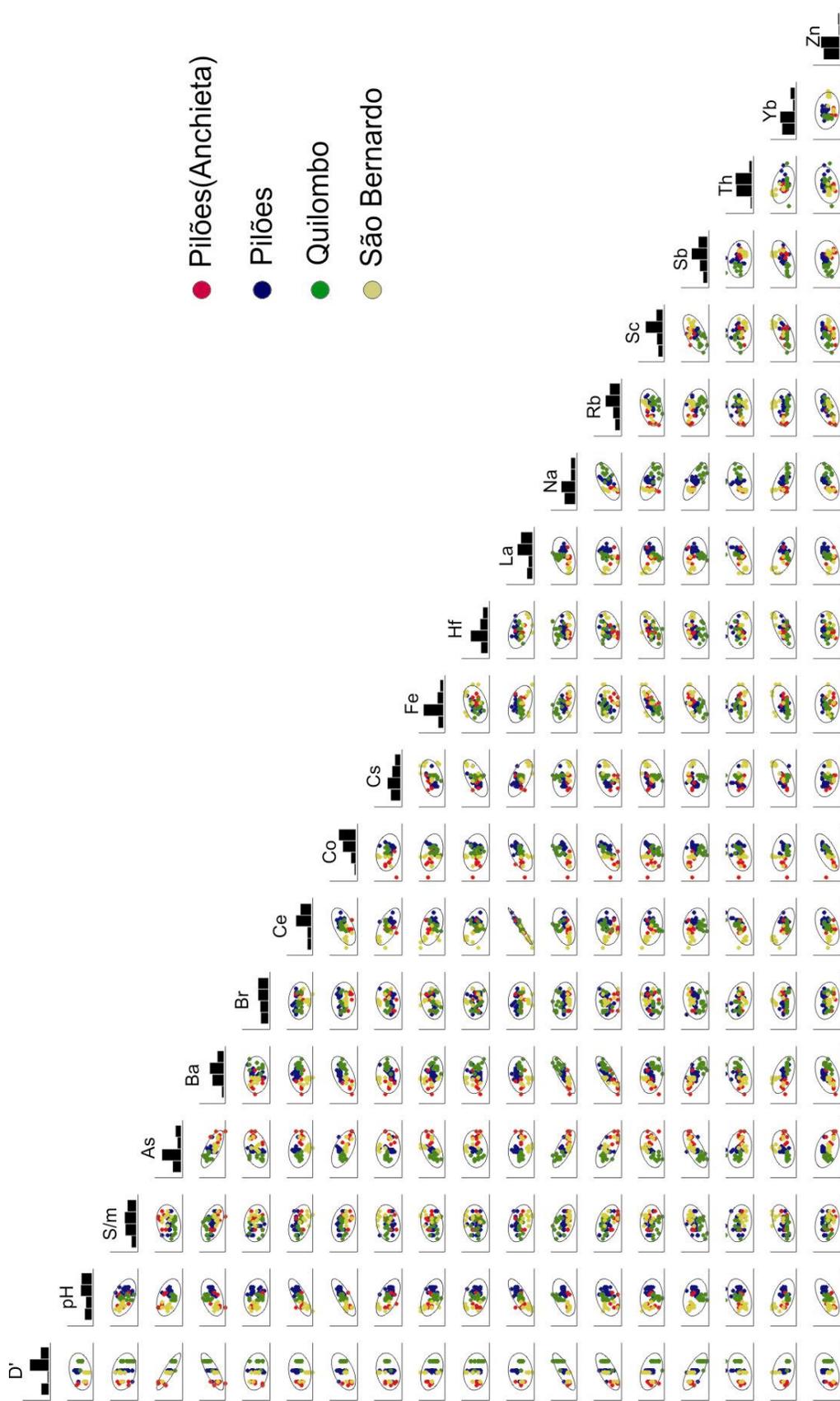


Figura 8 - Matriz de gráficos de dispersão para distância entre a unidade amostral e a rodivia mais próxima (D'), potencial hidrogeniônico (pH), condutividade (S/m) e frações de elementos químicos determinados no solo do núcleo Ituinga-Piões do Parque Estadual Serra do Mar. Distância calculada com auxílio de sistema de informação geográfica

Também foi observada uma correlação negativa entre As e Ba, elemento alcalino-terroso, e os alcalinos Na e Rb (Figura 8). O pH dos solos das áreas PA e SB, embora dentro da faixa considerada normal para a Mata Atlântica (POMPÉIA, 1997), foram os menores (≤ 4) para o núcleo Itutinga-Pilões. Pompéia (1997) também observou acidez superior e menores frações de massa de Ca, Mg, K e Na em áreas de maior pressão antrópica em Cubatão. Os altos níveis de precipitação somados à elevação da acidez do solo provocam acentuada lixiviação das bases trocáveis nos solos da Serra do Mar (POMPÉIA, 1997). Dentre os elementos alcalinos e alcalinos-terrosos, Ba é o único elemento com importância ambiental moderada (SWAINE, 2000), porém considerado relativamente tóxico (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998). De acordo com a proposição da CETESB (2005), os menores valores observados em solos da Mata Atlântica ficaram acima dos valores orientadores para prevenção de contaminação em solos, enquanto as maiores frações de massa de Ba encontram-se acima do valor indicado para intervenção em áreas industriais, que é de 750 mg kg^{-1} (Tabela 2). Na crosta terrestre, bário é encontrado em rochas magmáticas ácidas, comumente variando de 400 mg kg^{-1} a 1.200 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Em processos geoquímicos, é usualmente associado com o íon potássio devido à semelhança entre os raios iônicos e ocorre associado aos minerais feldspato e biotita (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Aparentemente, os resultados obtidos para Ba em solos não são provenientes de contaminação ambiental, pois mesmo áreas com menores influências antrópicas como o PECB e o núcleo Picinguaba do PESM apresentaram frações de massa do elemento químico maiores que os valores de referência da CETESB (Tabela 2).

A aplicação da análise fatorial permitiu estudar as diferenças na composição química elementar entre os núcleos com relação às correlações entre elementos químicos (Tabela 3). As variáveis altitude H' (negativa), pH e os elementos terras raras leves Ce, La, Nd e Sm estiveram positivamente correlacionadas com o Fator 1 para amostras de solo do núcleo Itutinga-Pilões, assim como aconteceu para o Fator 1 do núcleo Picinguaba, com exceção das variáveis pH e D'. Wedepohl (1970) assumiu que os lantanídeos leves são particularmente móveis em um ambiente ácido e são lixiviados durante o desenvolvimento da caolinita, mineral constituinte básico das argilas. Com o

aumento da alcalinidade das soluções intempéricas, os lantanídeos são precipitados e fixados com óxidos de Al, Ga e Ti. Os lantanídeos tiveram correlação positiva com pH no núcleo Itutinga-Pilões, assim como verificado para Co e Zn (Figura 8).

Tabela 3 - Cargas fatoriais obtidas pela análise fatorial, método da máxima verossimilhança, rotação varimax, aplicada aos resultados de composição química elementar em solos, altitude das unidades amostrais (H'), distância da rodovia mais próxima (D'), potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (S/m). F = Fatores. C = comunalidade (porção da variância explicada pelas cargas fatoriais). Valores em negrito indicam alta correlação ($\geq 0,50$). Distância calculada com auxílio de sistema de informação geográfica

	Itutinga-Pilões						Picinguaba					
	F1	F2	F3	F4	F5	C	F1	F2	F3	F4	F5	C
H'	-0,72	0,06	0,40	0,03	-0,25	0,82	0,04	-0,43	0,16	0,29	-0,10	0,59
D'	0,08	0,93	0,01	-0,26	-0,05	0,94	-	-	-	-	-	-
pH	0,62	0,16	-0,22	-0,17	0,68	0,93	-0,02	0,34	0,14	0,24	0,61	0,68
S/m	-0,27	-0,34	0,20	-0,27	-0,27	0,71	-0,20	-0,20	0,19	0,02	-0,54	0,71
As	-0,03	-0,81	0,02	0,52	-0,18	0,93	0,03	0,09	-0,13	0,19	0,11	0,65
Ba	0,15	0,88	-0,15	0,12	0,19	0,92	0,37	-0,47	0,73	0,01	0,08	0,93
Br	-0,03	-0,06	0,04	0,48	-0,03	0,56	0,02	-0,02	-0,02	0,03	-0,09	0,34
Ce	0,94	0,06	-0,26	-0,08	0,14	0,98	0,96	-0,01	0,06	-0,21	0,09	0,99
Co	0,49	0,45	0,11	-0,15	0,55	0,89	-0,10	0,93	-0,22	0,22	0,03	0,99
Cs	-0,42	0,28	0,61	0,19	-0,29	0,92	0,30	-0,30	0,30	-0,49	0,20	0,82
Eu	0,78	0,48	-0,01	0,12	0,18	0,97	0,84	0,25	0,04	0,36	-0,22	0,97
Fe	-0,21	-0,23	0,40	0,56	-0,08	0,77	-0,01	0,90	-0,41	0,06	0,06	0,99
Hf	-0,21	-0,04	0,69	0,08	0,01	0,78	0,14	-0,28	0,19	-0,09	0,76	0,78
La	0,94	0,01	-0,26	-0,10	0,15	0,99	0,96	-0,14	-0,01	-0,16	0,12	0,99
Na	0,27	0,82	-0,33	-0,11	0,09	0,93	-0,16	-0,28	0,89	-0,15	0,04	0,94
Nd	0,90	0,11	-0,28	-0,04	0,17	0,95	0,98	0,00	0,04	-0,10	0,10	0,98
Rb	0,05	0,81	0,36	0,22	0,39	0,95	0,05	-0,26	0,91	-0,16	0,14	0,95
Sc	-0,05	-0,23	0,67	0,43	0,31	0,87	0,09	0,95	-0,20	0,11	0,04	0,98
Sb	-0,03	-0,68	0,34	0,32	0,08	0,87	-	-	-	-	-	-
Sm	0,95	0,07	-0,10	-0,10	0,22	0,99	0,99	0,04	0,03	-0,01	0,01	1,00
Th	0,62	0,19	-0,04	0,01	-0,06	0,82	0,51	0,02	0,13	-0,66	0,20	0,87
Yb	-0,35	-0,32	0,85	-0,11	0,01	0,92	0,35	0,14	0,44	-0,01	0,33	0,66
Zn	0,39	0,30	0,16	0,01	0,56	0,82	0,19	0,91	0,04	0,07	0,26	0,97

Com o Fator 2, os elementos alcalinos e alcalinos terrosos Ba, Na e Rb estiveram correlacionados em ambos os núcleos (Tabela 3). Entretanto, para o núcleo Itutinga-Pilões, As e Sb mostraram-se negativamente correlacionados. Além disso, ficou claro com a aplicação dessa técnica que as correlações entre os elementos químicos Fe e Sc foram modificadas no núcleo Itutinga-Pilões, indicando influência externa para

os solos dessa região. Embora tenha sido necessário a padronização, utilizando-se de cinco fatores para as análises fatoriais efetuadas, ficou evidente, pelas baixas comunalidades das variáveis H', pH, As, Br e Yb, a necessidade de utilização de um maior número de fatores para otimizar a análise para os dados de solos no núcleo Picinguaba. Para ambos os núcleos, vale ressaltar a dificuldade da análise fatorial na modelagem da variável Yb (Tabela 3), provavelmente associada às baixas frações de massa do elemento nos solos da Mata Atlântica.

Na ocasião da amostragem de solos, os valores máximos das frações de massa do elemento As foram bastante elevados para a camada 0-10 cm no núcleo Itutinga-Pilões, conforme mostrou a Tabela 2. Para avaliar uma possível contaminação ambiental em sub-superfície, foram quantificados elementos químicos por INAA em amostras independentes de solo na profundidade 10-40 cm (ARAÚJO et al., 2008b). Desse modo, a Figura 9 apresenta os fatores de enriquecimento, a partir da dupla normalização (FERREIRA et al., 2006), das frações de massa dos elementos químicos determinados nas amostras de solo coletadas na profundidade de 0-10 cm com relação aos valores obtidos de 10-40 cm. O Sc foi empregado como normalizador por ser amplamente relacionado como traçador de matrizes geológicas (FERNANDES, 1993; HINTON et al., 1995; FERNANDES, 1997). Na média, os valores para As, Sb, lantanídeos, Co e Zn indicaram maior enriquecimento na camada superficial, que podem estar associados a problemas de contaminação ambiental no núcleo Itutinga-Pilões.

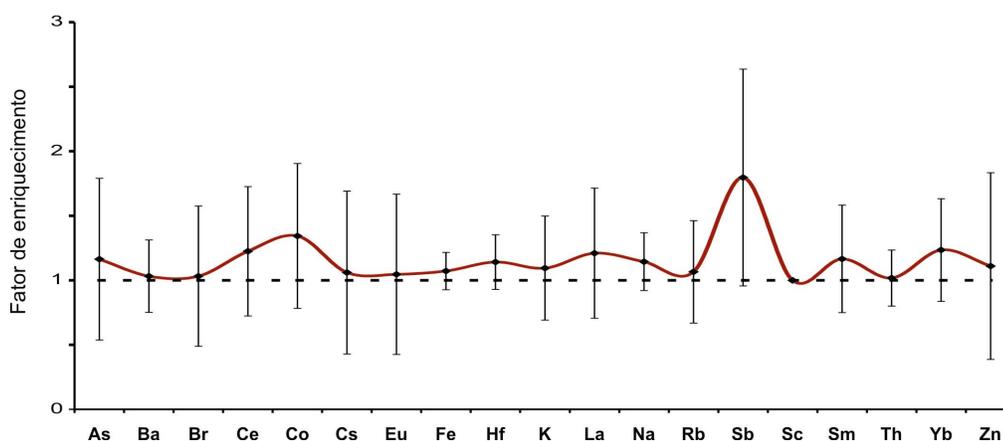


Figura 9 - Fatores de enriquecimento calculados para os elementos químicos determinados na camada 0-10 cm em relação à composição química da 10-40 cm no núcleo Itutinga-Pilões (ARAÚJO et al., 2008b), a partir da normalização dupla (Ferreira et al., 2008). As barras de erros são referentes ao desvios-padrão entre os resultados

4.3 Complexidade na bioacumulação de elementos químicos no contínuo ecológico da Serra do Mar

Os valores médios de fração de massa acumulados de elementos químicos nas folhas das espécies estudadas nos núcleos Itutinga-Pilões e Picinguaba são mostrados na Tabela 4. Comparando os resultados de frações de massa de elementos químicos das folhas de ambos os núcleos do PESM, de maneira geral, o núcleo Itutinga-Pilões apresentou enriquecimento nas frações de massa da maioria dos elementos químicos nas folhas em grande parte das espécies observadas (Tabela 4). De acordo com a análise estatística das frações de massa dos elementos químicos nas folhas de todas as espécies observadas no PESM, Co, Cs, Fe, Hf, K, Na, Sc Th, Zn e lantanídeos apresentaram heterocedasticidade de variâncias para a maioria das espécies. Isso ocorreu provavelmente devido aos pontos fora de controle, evidenciados pela grande diferença na composição química entre as árvores do núcleo Itutinga-Pilões e Picinguaba. Os pontos fora controle foram relacionados com a acumulação máxima encontrada em folhas de algumas espécies.

A Figura 10 apresenta os valores máximos de frações de massa de elementos químicos na Mata Atlântica observados nos núcleos Picinguaba e Itutinga-Pilões do PESM e no núcleo Sete Barras do PECB (FRANÇA, 2006) e o máximo esperado em plantas de acordo com a faixa proposta por Schüürmann e Markert (1998).

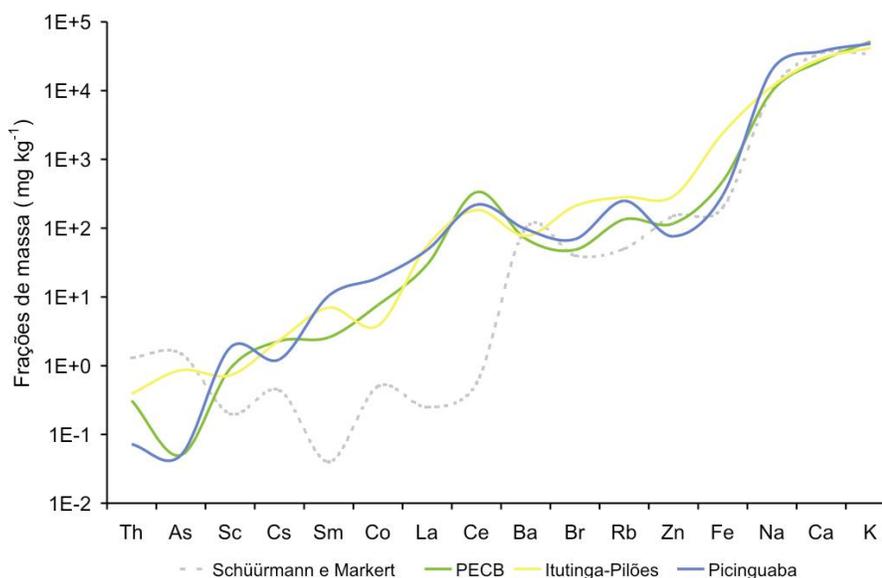


Figura 10 - Valores máximos de frações de massa de elementos químicos em plantas dos núcleos Itutinga-Pilões e Picinguaba, Parque Estadual Carlos Botelho (PECB) e máximos propostos por Schüürmann e Markert (1998). Fontes: Schüürmann e Markert (1998); França (2006)

Tabela 4 - Frações de massa de elementos químicos (mg/kg) e coeficientes de variação (CV%) para as espécies estudadas nos núcleos Itutinga-Piões (IP) e Picinguaba (Pic) do Parque Estadual da Serra do Mar. Aste = *Alsophila sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Eedu = *Euterpe edulis*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Vbic = *Virola bicuhyba*

	As	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Na	Rb	Sc	Sm	Sr	Th	Zn		
IP	média	0,14	23,8	20,4	3790	27,2	0,48	0,34	0,18	387	0,032	19480	11,2	2320	105,9	0,13	1,14	31,6	0,077	74,4	
n=34	CV%	43	78	111	60	167	77	123	113	72	106	37	132	68	54	123	176	68	100	69	
Aste	Pic	média	0,09	51,8	25,3	5430	121	1,26	0,90	168	0,12	10035	31	4170	43,3	1,12	6,7	51,2	0,048	52,4	
n=12	CV%	-	49	89	89	29	37	38	30	33	78	42	37	30	34	40	34	37	37	17	
teste t	-	+	ns	+	++	++	++	+	++	+	+	+	+	+	+	++	++	+	+	+	
Baus	IP	média	0,10	27,8	4,97	10050	0,95	0,29	0,23	0,010	1243	0,021	20680	0,59	1120	105,9	0,069	0,051	70,3	0,094	57,8
n=8	CV%	6	32	56	18	60	47	94	49	55	25	14	46	29	40	68	68	22	69	42	
Pic	média	0,09	34,0	5,03	7620	0,32	0,22	0,2	0,006	155	0,012	24630	0,16	1550	97,3	0,033	0,023	68,7	0,032	35,6	
n=14	CV%	-	49	65	27	67	63	88	67	48	33	50	50	51	80	61	55	32	52	24	
teste t	-	ns	ns	+	+	ns	ns	ns	ns	+	+	ns	++	ns	ns	ns	ns	ns	+	+	
Eedu	IP	média	0,16	6,86	7,64	4780	0,45	0,17	0,55	0,005	257	0,017	7370	0,33	830	22,3	0,025	0,028	16,4	0,037	69,4
n=18	CV%	82	55	36	14	41	31	202	25	26	26	21	33	75	23	33	28	44	59	38	
Pic	média	0,09	5,51	10,6	3875	0,19	0,41	0,14	0,003	167	0,007	5930	0,07	1860	21,9	0,014	0,013	15,3	0,015	42,8	
n=20	CV%	-	69	28	14	36	201	27	36	38	74	40	43	40	42	49	60	35	48	27	
teste t	-	ns	+	+	+	++	++	ns	++	+	+	++	++	++	ns	++	++	ns	+	+	
Ggar	IP	média	0,45	31,8	23,9	7140	0,41	2,17	0,76	0,004	190	0,015	3935	0,41	2910	15,6	0,028	0,023	66,5	0,031	88,3
n=16	CV%	65	34	62	16	34	56	181	45	26	38	23	31	37	32	28	42	31	41	67	
Pic	média	0,09	32,2	32,2	6940	0,17	7,83	0,14	0,004	41,7	0,008	6460	0,09	1480	22,8	0,005	0,028	74,0	0,013	36,9	
n=22	CV%	-	41	41	23	28	19	155	57	90	50	27	55	34	30	50	96	33	74	33	
teste t	-	ns	++	ns	ns	++	++	ns	++	++	++	++	++	+	+	++	ns	ns	+	+	
Gopp	IP	média	0,09	31,5	20,8	19525	0,46	0,25	0,87	0,005	242	0,019	28420	0,45	4720	66,5	0,031	0,034	73,6	0,032	49,1
n=21	CV%	-	43	84	30	60	90	169	51	47	67	24	48	41	30	64	55	41	79	58	
Pic	média	0,09	28,4	22,3	11400	0,16	1,97	0,24	0,002	73	0,002	20490	0,08	12930	84,1	0,008	0,018	144,9	0,01	21,8	
n=9	CV%	-	40	73	28	19	155	57	90	19	12	36	50	48	47	46	25	45	-	12	
teste t	-	ns	ns	+	++	+	+	ns	+	+	+	++	++	++	ns	++	++	+	+	+	
Halc	IP	média	0,32	35,8	11,7	10800	0,51	0,91	0,23	0,007	257	0,014	13170	0,42	1140	42,6	0,028	0,031	43,9	0,042	49,3
n=11	CV%	-	43	49	48	60	48	72	78	56	73	30	53	54	32	75	71	22	75	48	
Pic	média	0,09	48,2	6,6	5630	0,12	0,64	0,05	0,005	107	0,007	11070	0,06	1320	43,1	0,015	0,022	39,4	0,019	24,5	
n=6	CV%	-	82	56	19	90	84	81	50	79	87	21	58	53	45	84	25	X	96	27	
teste t	-	ns	ns	ns	+	ns	ns	ns	ns	+	ns	+	+	ns	ns	+	+	-	ns	+	
Vbic	IP	média	0,18	27,6	10,3	10370	0,63	0,43	0,09	0,015	650	0,019	7160	0,41	556	34,7	0,004	0,041	62,3	0,052	51,1
n=4	CV%	2	62	32	24	66	28	28	58	62	80	31	74	27	45	68	51	19	61	43	
Pic	média	0,09	12,8	6,67	7235	0,14	0,26	0,11	0,004	105	0,011	10000	0,08	555	34,1	0,012	0,013	66,6	0,013	29,8	
n=13	CV%	-	77	138	48	57	86	71	39	46	46	28	63	33	47	76	106	57	59	34	
teste t	-	+	ns	ns	ns	+	ns	ns	+	ns	ns	ns*	ns								

+ = significativo em nível de 95% de confiança

++ = significativo em nível de 99% de confiança

ns = não significativo

Os valores máximos observados para Cs, Ce, Eu, La, Sm e Sc foram referentes à bioacumulação observada em *Alsophila sternbergii*, assim como para Co em *Garcinia gardneriana* e para Na em *Guapira opposita* com relação ao máximo esperado proposto por Schüürmann e Markert (1998). Entre as áreas da Mata Atlântica, o núcleo Picinguaba possui as menores frações de massa de Fe e Th, possivelmente devido à maior pluviosidade encontrada nesta região, que auxilia a lavagem natural das folhas. Os valores mais elevados para a maioria dos elementos químicos foram observados no núcleo Itutinga-Pilões, com destaque para As, Br, Fe, Th e Zn, elementos de elevada importância ambiental. É notório que, com a diversidade biológica e ambiental da Mata Atlântica, maior complexidade nos padrões de acumulação de elementos químicos pelas espécies nativas vem sendo observada conforme a discussão iniciada nessa seção.

Os valores médios do Índice de Bioacumulação Solo-Folha - IBASF - para todos os elementos químicos avaliados nas árvores da Mata Atlântica podem ser visualizados na Figura 11. Alta variabilidade dos valores de IBASF foi observada dependendo da espécie e da área de estudo. Contudo, ficou clara a acumulação de elementos químicos nas folhas com relação ao solo de elementos como As, Fe, La, Th e Zn no núcleo Itutinga-Pilões, enquanto, para Cs, Co, K, Na e Rb, a acumulação foi substancialmente maior no núcleo Picinguaba (Figura 11).

Para facilitar o entendimento dos processos de acumulação de elementos químicos, tópicos foram selecionados de acordo com a relevância para elementos químicos de interesse, para as espécies arbóreas e fatores que afetam a avaliação da bioacumulação em plantas como variação local e sazonalidade.

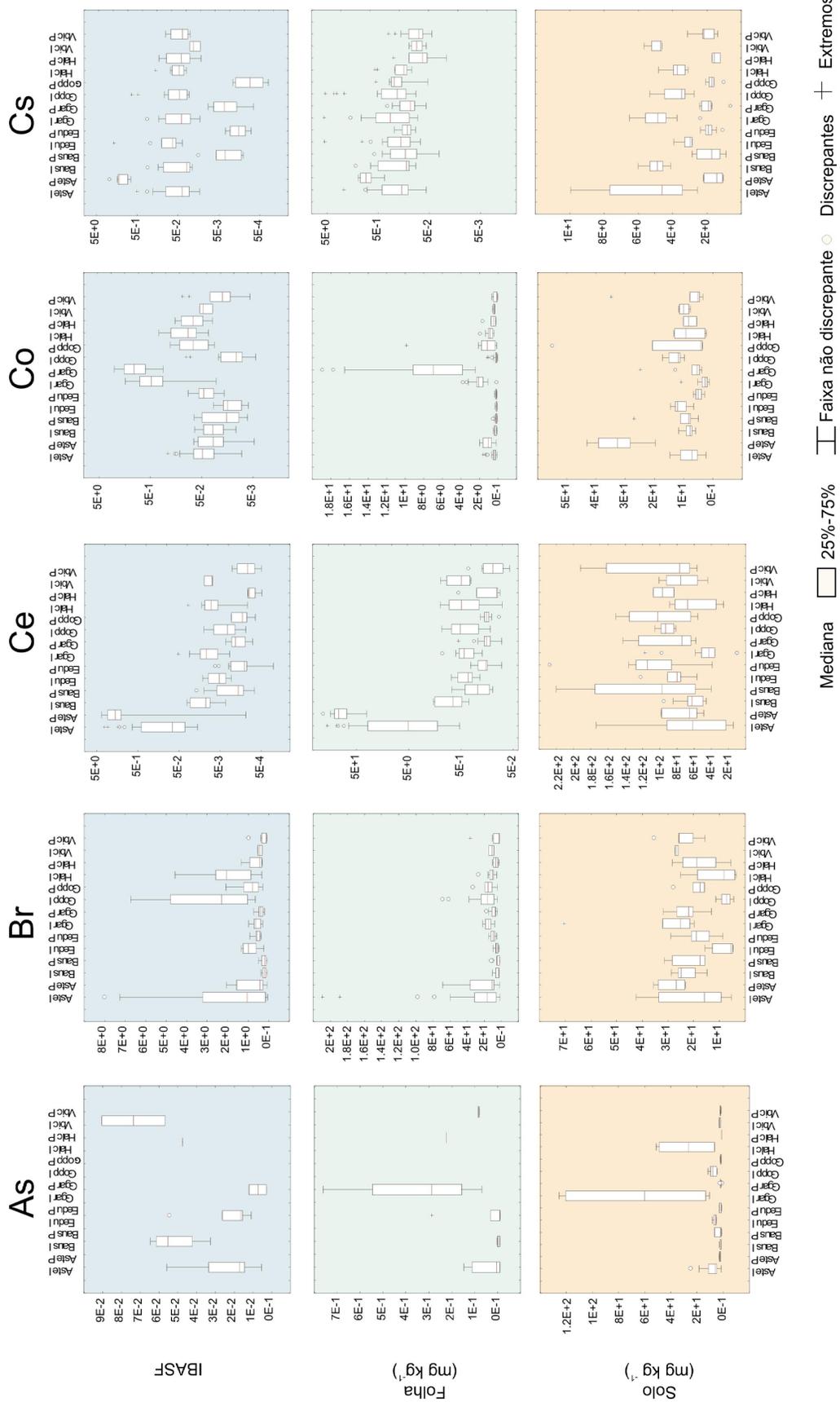


Figura 11 - Índices de Bioacumulação Solo-Folha (IBASF) calculados a partir da composição química elementar de folhas e solos do Parque Estadual da Serra do Mar, núcleos Itutinga-Pilões (I) e Picinguaba (P). Aste = *Alsephila sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Eedu = *Euterpe edulis*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Vbic = *Virola bicucurba* (continua)

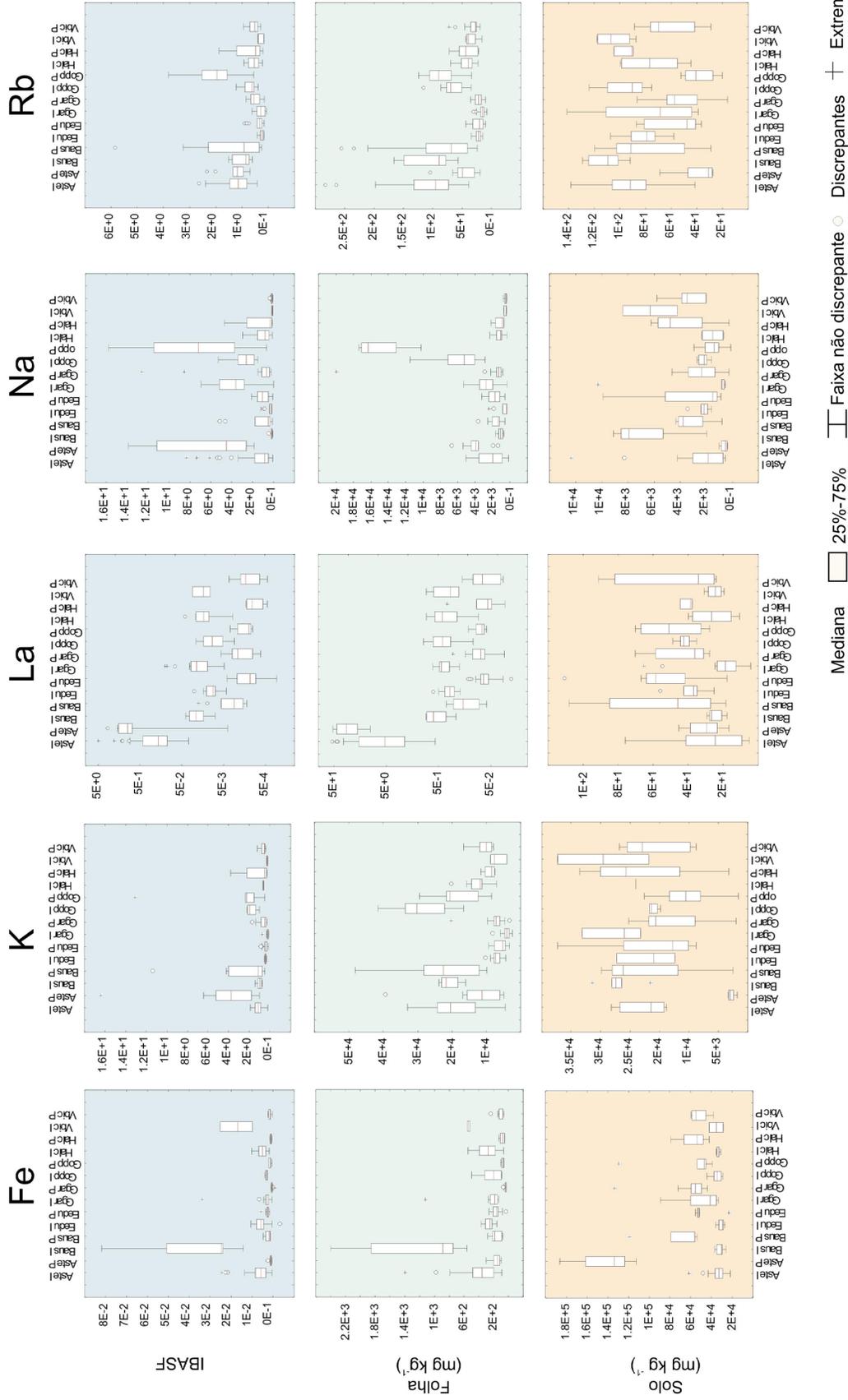


Figura 11 - Índices de Bioacumulação Solo-Folha (IBASF) calculados a partir da composição química elementar de folhas e solos do Parque Estadual da Serra do Mar, núcleos Itutinga-Piões (I) e Pinguaba (P). Aste = *Alsophila sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Eedu = *Euterpe edulis*, Ggar = *Garcinia Gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Vbci = *Virola bicuhyba* (continuação)

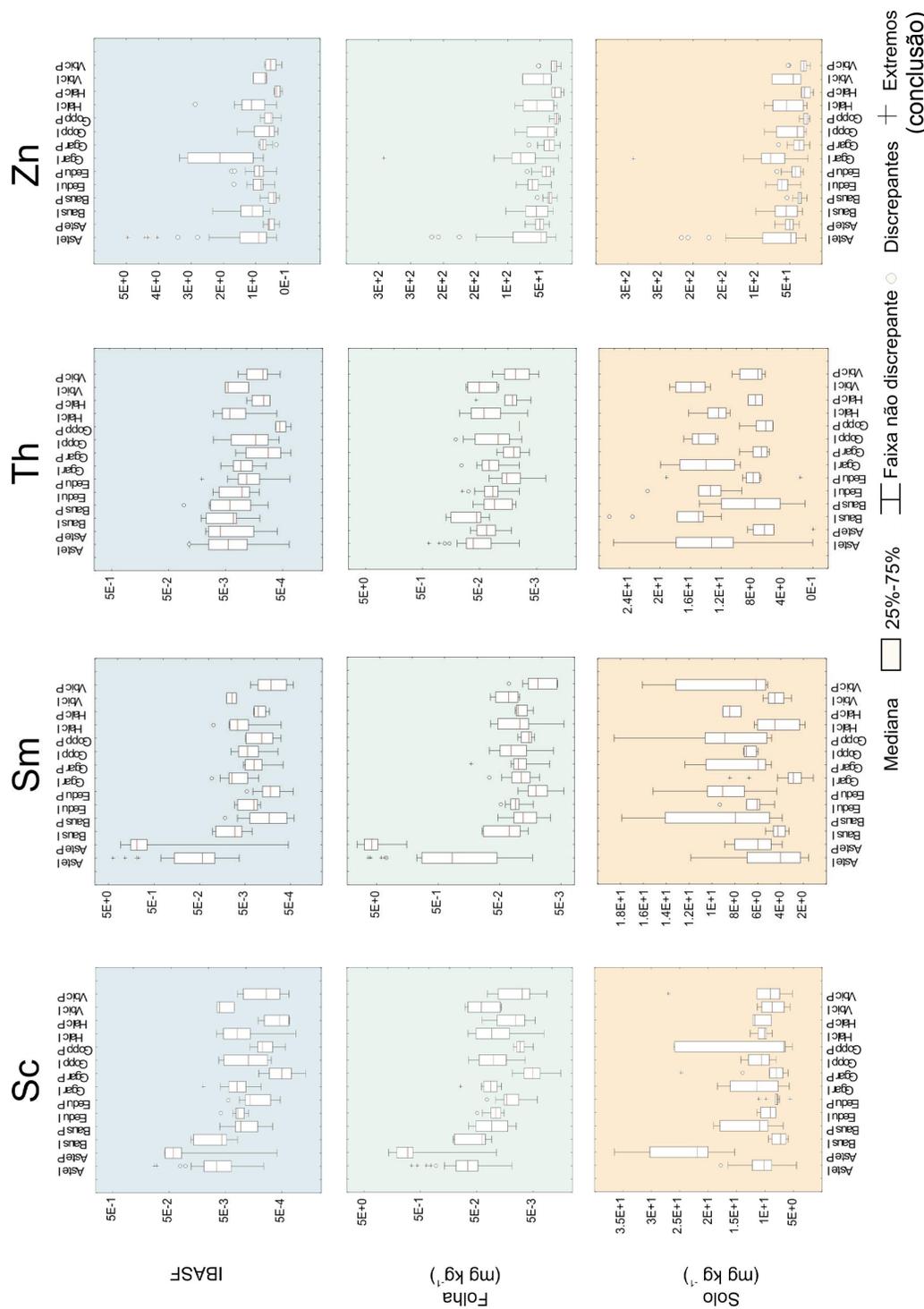


Figura 11 - Índices de Bioacumulação Solo-Folha (IBASF) calculados a partir da composição química elementar de folhas e solos do Parque Estadual da Serra do Mar, núcleos Itutinga-Pilões (I) e Picinguaba (P). Aste = *Aisophila sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Eedu = *Euterpe edulis*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guepira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Vbic = *Virola bicucubya*

Arsênio (As)

As frações de massa de arsênio (As) nas folhas das espécies arbóreas do núcleo Picinguaba foram menores que o limite de detecção de $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ estimado para cerca de 100 amostras analisadas, bem como para 400 amostras de folhas de 25 espécies avaliadas no PECB (FRANÇA, 2006; ARAÚJO et al., 2008). No entanto, as frações de massa de As foram maiores que o limite de detecção para 21 amostras das 45 amostras coletadas em fevereiro de 2007 no núcleo Itutinga-Pilões (Tabela 4). Os maiores valores de As foram determinados para as árvores de *Garcinia gardneriana* na área Pilões(Anchieta) - PA, logo abaixo das pistas suspensas do sistema rodoviário Anchieta-Imigrantes. Na mesma área, cerca de 320 mg kg^{-1} foram observados na sub-superfície do solo (ARAÚJO et al, 2008b), enquanto a fração de massa de As esperada para solos varia de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ a 20 mg kg^{-1} (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998). Mesmo com os altos valores de As observados nos solos de PA, a maior fração de massa de As encontrada em folhas de *Garcinia gardneriana* da região não ultrapassou $0,9 \text{ mg kg}^{-1}$, o que é indicativo da baixa fitodisponibilidade deste elemento (ARAÚJO et al, 2008). Madejón e Lepp (2006) também observaram baixa bioacumulação de As em vegetação em áreas industriais abandonadas na Inglaterra, mesmo com valores de As no solo acima de 50 mg kg^{-1} . Desse modo, foi possível corroborar o baixo fator de transferência solo-folha independente das frações de massa do elemento no solo (MADEJÓN; LEPP, 2007). Os maiores valores de IBASF de As de $0,05 \pm 0,01$ e $0,07 \pm 0,02$ foram encontrados respectivamente para *Bathysa australis* e *Virola bicuhyba* (Figura 11). A acumulação mais pronunciada foi associada à contaminação da superfície das folhas, já que os valores da fração de massa de As no solo da área Quilombo - Q, onde foram amostradas esta espécie, não ultrapassou $4,7 \text{ mg kg}^{-1}$.

Alsophila sternbergii - Aste

As diferenças significativas ($p < 0,05$) encontradas para as folhas de *Alsophila sternbergii* foram para os elementos Ba, Ca, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Na, Rb, Sc, Sm, Sr, Th e Zn (Tabela 4). *Alsophila sternbergii* foi a única espécie amostrada nas áreas Pilões - P, Pilões(Anchieta) - PA, Quilombo - Q e São Bernardo - SB do núcleo

Itutinga-Pilões, enquanto a amostragem no núcleo Picinguaba ocorreu de forma mais localizada em uma das parcelas permanentes próxima ao Rio da Fazenda. Com exceções de Fe, K, Th e Zn, todos os outros elementos obtiveram maiores valores para os indivíduos amostrados no núcleo Picinguaba. Essa espécie foi considerada bioacumuladora de Cs e elementos terras raras (Ce, La, Gd, Sc, Sm, Tb e Yb) no PECB (FRANÇA, 2006).

Aparentemente, essa pteridófita acumula mais Sc e os lantanídeos Ce, La e Sm em ecossistemas menos perturbados, como observado no núcleo Picinguaba e no PECB por França (2006). Os valores de IBASF foram mais elevados no núcleo Itutinga-Pilões para as demais espécies conforme mostra a Figura 11, possivelmente devido à deposição atmosférica, que enriquece as folhas com elementos terrígenos, ou seja, típicos de solo como é o caso de lantanídeos e Sc (WYTTENBACH; TOBLER, 2002).

Alsophila sternbergii apresentou IBASF de Cs similar às demais espécies observadas no núcleo Itutinga-Pilões (Figura 11), enquanto em Picinguaba o potencial de bioacumulação foi superior ao observado no PECB, cujo valor foi estimado em $0,20 \pm 0,10$ (FRANÇA, 2006).

Dentre os elementos de consideráveis frações de massa nas folhas das espécies do núcleo Itutinga-Pilões, Zn merece destaque pelos elevados valores encontrados em *Alsophila sternbergii*. As amostras coletadas em fevereiro de 2007 apresentaram valores médios de $161 \text{ mg kg}^{-1} \pm 41 \text{ mg kg}^{-1}$ em São Bernardo do Campo - SB, valor cerca de quatro vezes maior que a fração de massa média de $44 \text{ mg kg}^{-1} \pm 22 \text{ mg kg}^{-1}$ observadas nas outras áreas do núcleo (Figura 12). O enriquecimento de Zn foi também notado para as amostras de *Garcinia gardneriana* coletadas na mesma área. Foi evidenciada, em nível de 95% de confiança, grande oscilação de Zn relacionada com a sazonalidade (Sub-seção *Sazonalidade*). As amostras coletadas em julho de 2007 no núcleo Itutinga-Pilões apresentaram valores inferiores a 50 mg kg^{-1} para a área SB, enquanto, para a área PA, foram observados valores de até 126 mg kg^{-1} . As mudanças nas frações de massa de Zn nas folhas das árvores foram atribuídas a fontes antropogênicas, especialmente deposição atmosférica, e às diferentes condições ambientais, como pluviosidade e altitude. A área SB possui vegetação de floresta

ombrófila densa alto-montana, enquanto as demais áreas do núcleo Itutinga-Pilões podem ser categorizadas como floresta ombrófila densa sub-montana e de terras baixas. As principais fontes de Zn para a vegetação foram relacionadas com a proximidade das áreas PA e SB ao sistema rodoviário Anchieta-Imigrantes.

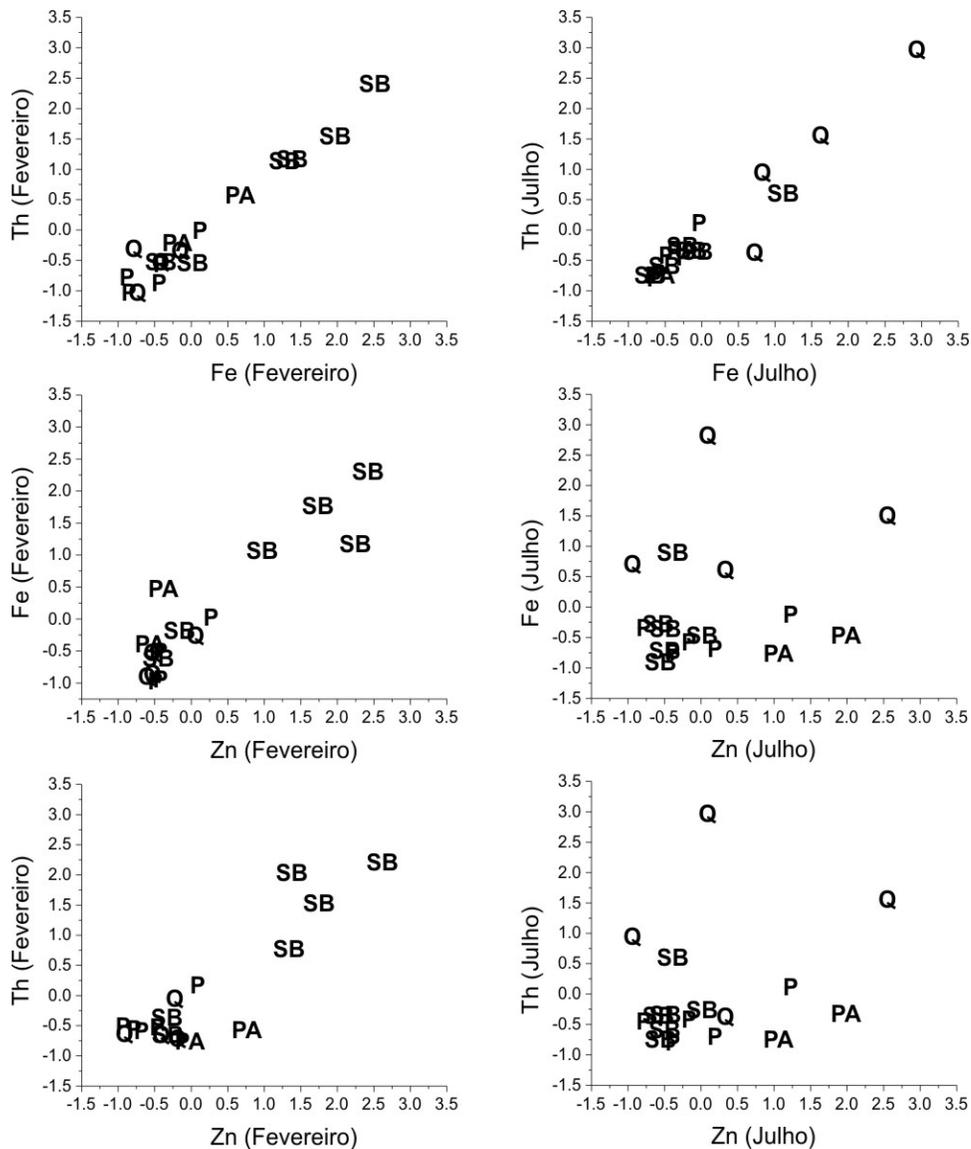


Figura 12 - Gráficos de dispersão das frações de massa padronizadas de elementos químicos determinados nas folhas das árvores de *Alsophila sternbergii* coletadas em fevereiro e julho de 2007 no núcleo Itutinga-Pilões. P = Pilões, PA = Pilões(Anchieta), SB = São Bernardo, Q = Quilombo

Euterpe edulis - Eedu

Euterpe edulis apresentou diferenças significativas em nível de 95% de confiança entre os núcleos do PESM para os elementos Br, Ca, Ce, Fe, K, La, Na, Sm, Th e Zn (Tabela 4). A espécie apresentou maiores frações de massa no núcleo Itutinga-Pilões para a maioria dos elementos, com exceção de Br e Na, os quais foram mais enriquecidos no núcleo Picinguaba (Figura 11). Bromo pode estar sendo enriquecido no ecossistema como parte da ciclagem bioquímica, em que o elemento é continuamente reciclado no sistema (FRANÇA, 2006). Sódio, possivelmente, associado com *spray* oceânico e ciclagem bioquímica (FRANÇA, 2006). As correlações entre K e Rb nos núcleos alteraram-se significativamente com valores de 0,36 e 0,94 respectivamente para o núcleo Itutinga-Pilões e o núcleo Picinguaba, o que explicou o resultado estatístico de igualdade das frações de massa de Rb entre os núcleos para *Euterpe edulis*.

No trabalho desenvolvido no PECB, *Euterpe edulis* foi considerada como acumuladora de Zn juntamente com *Garcinia gardneriana* (FRANÇA, 2006). Os valores de Zn dos indivíduos do núcleo Itutinga-Pilões se aproximaram mais dos valores do PECB do que aqueles obtidos no núcleo Picinguaba. Todos os indivíduos de *Euterpe edulis* do núcleo Itutinga-Pilões foram amostrados na área Pilões às margens do Rio Pilões. Essa área foi considerada de menor interferência por particulado atmosférico, conforme estudo realizado com os valores apresentados em *Alsophila sternbergii* (ARAÚJO et al., 2008a) para todas as áreas estudadas desse núcleo (Figura 12).

Garcinia gardneriana - Ggar

Para a espécie *Garcinia gardneriana* foram obtidas diferenças significativas em nível de 95% de confiança para os elementos Ce, Co, Fe, Hf, K, La, Na, Rb, Sc, Th e Zn entre os núcleos estudados (Tabela 4). Dentre esses elementos, Co, K e Rb mostraram maiores frações de massa no núcleo Picinguaba. No PECB, foi observado um valor médio de Co de 2,3 mg kg⁻¹, elevando esta espécie à categoria de acumuladora para este elemento (FRANÇA, 2006). A fração de massa média de Co para os indivíduos de

Garcinia gardneriana do núcleo Itutinga-Pilões aproximou-se do observado por França (2006) no PECB, com cerca de $2,1 \text{ mg kg}^{-1} \pm 1,2 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que, no núcleo Picinguaba, houve acumulação bastante superior para este elemento, com um valor médio de $7,8 \text{ mg kg}^{-1} \pm 4,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Porém, os valores de IBASF de Co para *Garcinia gardneriana* foram bastante semelhantes entre as unidades de conservação PESM (Figura 11) e PECB (FRANÇA, 2006), corroborando absorção a partir do solo e reciclagem do elemento na planta, que pode até levar ao enriquecimento de Co nas camadas superficiais. Cobalto pode ser considerado essencial para as bactérias fixadoras de nitrogênio em simbiose com espécies de leguminosas (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998). Estratégias ecológicas de espécies nativas quanto à utilização de elementos químicos ainda não são bem entendidas, contudo o enriquecimento em elementos químicos pode corroborar o aumento da dominância de espécies em condições naturais.

As frações de massa de K nas árvores de *Garcinia gardneriana* amostradas no núcleo Itutinga-Pilões apresentaram os menores valores dentre as espécies observadas (Tabela 4). Ao mesmo tempo, *Garcinia gardneriana* foi a única espécie que apresentou valores superiores para Na neste mesmo núcleo, quando comparadas com os indivíduos analisados do núcleo Picinguaba (Tabela 4). No núcleo Itutinga-Pilões, árvores de *Garcinia gardneriana* foram amostradas nas áreas PA e SB, as mais próximas ao sistema rodoviário Imigrantes-Anchieta, sendo considerado um dos fatores responsáveis pela menor acumulação de K nas folhas destas árvores. Subbarao et al. (2003) sugeriram que Na deva ser classificado como um elemento funcional, pois demonstrou habilidade na substituição de algumas funções de K em plantas. Desse modo, é plausível discutir a utilização de Na em substituição ao K para os indivíduos de *Garcinia gardneriana* do núcleo Itutinga-Pilões, principalmente ao evidenciarem-se as diferenças entre os valores de IBASF desse elemento (Figura 11). Como resultado da proximidade às áreas PA e SB do sistema rodoviário Anchieta-Imigrantes, *Garcinia gardneriana* também apresentou frações de massa de Zn bastante elevadas, com valores de até 108 mg kg^{-1} em SB em fevereiro de 2007 e 292 mg kg^{-1} em PA em julho do mesmo ano.

Guapira opposita - Gopp

Para Ca, Ce, Co, Eu, Fe, Hf, K, La, Na, Sc, Sm, Sr, Th e Zn, foram obtidas diferenças significativas em nível de 95% de confiança para os indivíduos analisados de *Guapira opposita* dos núcleos Picinguaba e Itutinga-Pilões (Tabela 4). Foram evidenciadas baixas frações de massa de Ce, Fe, La, Sc, Sm e Th nas folhas dessa espécie no núcleo Picinguaba, indicando menor presença de partículas de terra aderidas às folhas. Segundo Fermino Jr. (2004), ocorrem tricomas pluricelulares filiformes nas folhas dessa espécie, porém muito pouco abundantes, o que pode justificar a baixa retenção de particulado atmosférico.

Os indivíduos de *Guapira opposita* do núcleo Picinguaba mostraram maiores frações de massa de Co, Na e Sr (Tabela 4). A espécie foi considerada acumuladora de Na no PECB para um valor médio de $6.900 \text{ mg kg}^{-1} \pm 1.380 \text{ mg kg}^{-1}$ (FRANÇA, 2006). Entretanto, os indivíduos analisados no núcleo Picinguaba apresentaram um valor médio cerca de duas vezes superior àquele encontrado no PECB, ou seja, $12.900 \text{ mg kg}^{-1} \pm 6.200 \text{ mg kg}^{-1}$. Com exceção de *Garcinia gardneriana*, todas as espécies no núcleo Picinguaba apresentaram frações de massa mais elevadas de Na que no núcleo Itutinga-Pilões, mesmo as frações de massa de Na sendo inferiores no compartimento solo do núcleo Picinguaba (Figura 11). Esse acúmulo pode ser relacionado com a influência oceânica, considerando que a área de estudo está localizada a menos de 3 km de distância da orla marítima. Além da acumulação de Na, foram notadas altas frações de massa de Co nas folhas de *Guapira opposita* no núcleo Picinguaba, acumulando quantidades até $2,1 \text{ mg kg}^{-1}$, valor médio obtido por França (2006) para *Garcinia gardneriana* no PECB. Frações de massa deste elemento no solo foram bastante elevadas, o que pôde explicar a acumulação do elemento pela *Guapira opposita* do núcleo Picinguaba (Figura 11).

Demais espécies

Bathysa australis - Baus, *Hyeronima alchorneoides* - Halc e *Virola bicuhyba* - Vbic foram as espécies que apresentaram maior número de diferenças químicas não significativas em nível de 95% de confiança entre os núcleos do PESM (Tabela 4), o que refletiu nos baixos valores de IBASF (Figura 11) para os elementos químicos

observados no PESH (Figura 11). Mesmo com diferenças não substanciais entre essas espécies nos núcleos do PESH, as espécies foram sujeitas a grandes variações para elementos terrígenos indicadores de presença de terra aderida às folhas. Segundo Wytenbach e Tobler (2002), frações de massa de Fe acima de 300 mg kg^{-1} são relativos à presença de material geológico, principalmente terra, nas folhas. Como *Virola bicuhyba* e *Bathysa australis* apresentaram valores muito elevados para este elemento de, respectivamente, $650 \pm 400 \text{ mg kg}^{-1}$ e $1.240 \pm 680 \text{ mg kg}^{-1}$, há indícios de pesada deposição atmosférica na área Quilombo – Q, onde foram coletadas essas espécies.

Reforçando a hipótese de deposição atmosférica, excetuando-se a espécie *Alsophila sternbergii*, que foi acumuladora de lantanídeos e Sc (FRANÇA, 2006), as duas espécies citadas foram as que obtiveram maiores índices de bioacumulação para estes elementos (Figura 11). A presença de tricomas nas folhas, característica comum a ambas as espécies, pode facilitar a aderência das partículas de terra resuspendida. Ferrari et al. (2006) observaram que folhas de *Bathysa australis* amostradas no PECB apresentaram redução de até 90% nas frações de massa de Sc após a lavagem com EDTA, um agente quelante recomendado para a limpeza de material biológico.

Frações de massa mais elevadas de Ce, La e Sm foram observadas para as folhas coletadas em julho de 2007 para os indivíduos de *Alsophila sternbergii* amostrados na área Q. Essa região dista cerca de 7 km da Companhia Siderúrgica Paulista - COSIPA - e de empresas de exploração de fosfogesso e fertilizantes, potenciais fontes desses elementos químicos para as plantas. Calado (2008) observou anomalias na distribuição de lantanídeos nos sedimentos do rio Mogi, afluente do rio Cubatão como o rio Quilombo, indicando impacto nesta área do núcleo Itutinga-Pilões.

Varição local

A partir do gráfico de dispersão dos elementos químicos determinados nas árvores dos núcleos Itutinga-Pilões e Picinguaba, é possível verificar que a variação local da composição química permitiu discriminar as árvores de acordo com o local de coleta (Figura 13). Com os elementos Fe e Th, foi possível discriminar os núcleos do PESH, assim como as áreas amostradas no núcleo Picinguaba, como a área Q, por meio dos elementos Fe e Zn (Figura 13).



Figura 13 - Matriz de gráficos de dispersão das frações de massa padronizadas de elementos químicos determinados nas folhas das árvores dos núcleos Pinguaba e Itutinga-Pilões, relativo às áreas Pilões, Pilões(Anchieta), Quilombo e São Bernardo

Algumas árvores do núcleo Picinguaba com valores de Ce, La, Sc e Sm superiores ao núcleo Itutinga-Pilões são pertencentes à espécie *Alsophila sternbergii*, acumuladora de lantanídeos e Sc. Entretanto, altas frações de massa de Th nessa planta podem estar associadas às partículas de terra ressuspendida. A fração de massa de As nas folhas claramente discriminou os dois núcleos (Figura 13), principalmente pelo fato de que todos os resultados desse elemento no núcleo Picinguaba ficaram abaixo do limite de detecção. No núcleo Itutinga-Pilões, somente os indivíduos amostrados próximos ao sistema rodoviário Anchieta-Imigrantes mostraram As em níveis quantificáveis por INAA, o que demonstrou a relevância da variação local para estudos de bioacumulação.

Sazonalidade

Os resultados da análise estatística das frações de massa dos elementos químicos nas folhas das árvores coletadas em diferentes ocasiões nos núcleos do PESH apresentaram diferenças significativas em nível de 95% de confiança para La, Sm e Th, no caso do núcleo Picinguaba, e para Ca, Ce, Fe, La, Sc, Sm, Sr e Th, no núcleo Itutinga-Pilões. A Figura 14 apresenta os valores médios de fração de massa dos elementos químicos observados nas folhas de espécies arbóreas para as áreas de estudo de acordo com a época de amostragem. Nesse caso, os valores das frações de massa de Ce, La, Sc e Sm não foram considerados para *Alsophila sternbergii* devido à pesada acumulação desses elementos nas suas folhas (FRANÇA, 2006). Os elementos terrígenos foram, portanto, aqueles com maiores oscilações com relação à sazonalidade, reforçando a idéia de deposição atmosférica na superfície das folhas, com destaque ao núcleo Itutinga-Pilões (Figura 14).

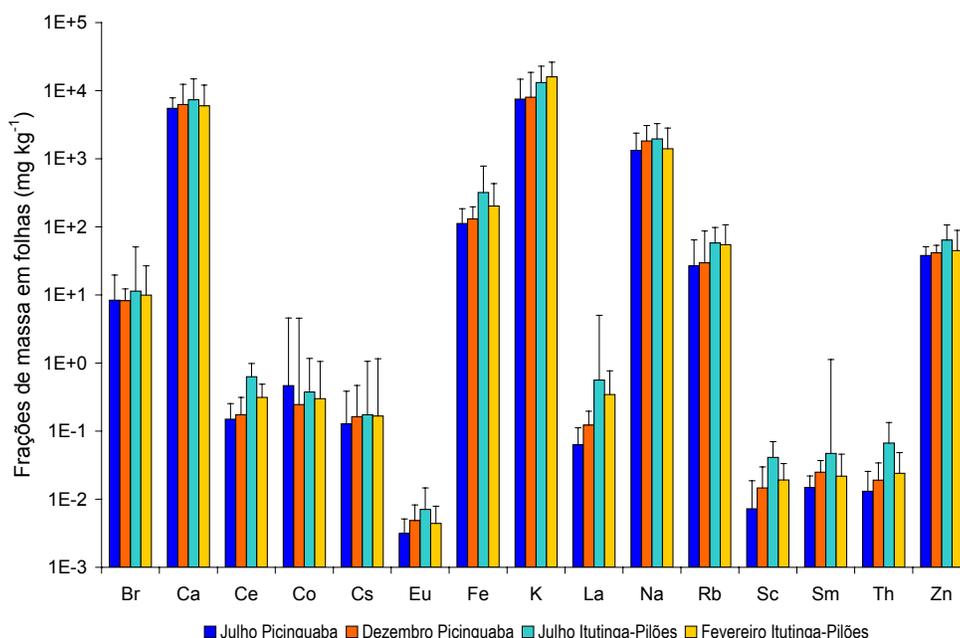


Figura 14 - Frações de massa (mediana) de elementos químicos determinados em julho e dezembro de 2007 no caso do núcleo Picinguaba e em fevereiro e julho de 2007 no núcleo Itutinga-Pilões. As barras de erro indicam o desvio-padrão estimado para a população

Conforme a Figuras 15 e 16 para os desvios entre as épocas de coleta (Picinguaba: dezembro – julho; Cubatão: fevereiro – julho), os elementos químicos La, Sm e Th tiveram aumento das frações de massa nas folhas coletadas em dezembro com relação a julho no núcleo Picinguaba, enquanto, para o núcleo Itutinga-Pilões, a composição química elemental de folhas coletadas em julho foi substancialmente superior àquelas amostradas em fevereiro. Vale ressaltar que as pequenas diferenças encontradas entre as épocas de coleta do núcleo Picinguaba podem ser reflexo das condições ambientais, uma vez que dezembro é o início da estação chuvosa. Para o núcleo Itutinga-Pilões, a amostragem foi realizada no final desta estação, ou seja, em fevereiro. Esse delineamento amostral foi justificado pela dificuldade logística na locomoção entre as áreas e armazenamento das amostras, assim como a regularização do projeto junto ao Instituto Florestal.

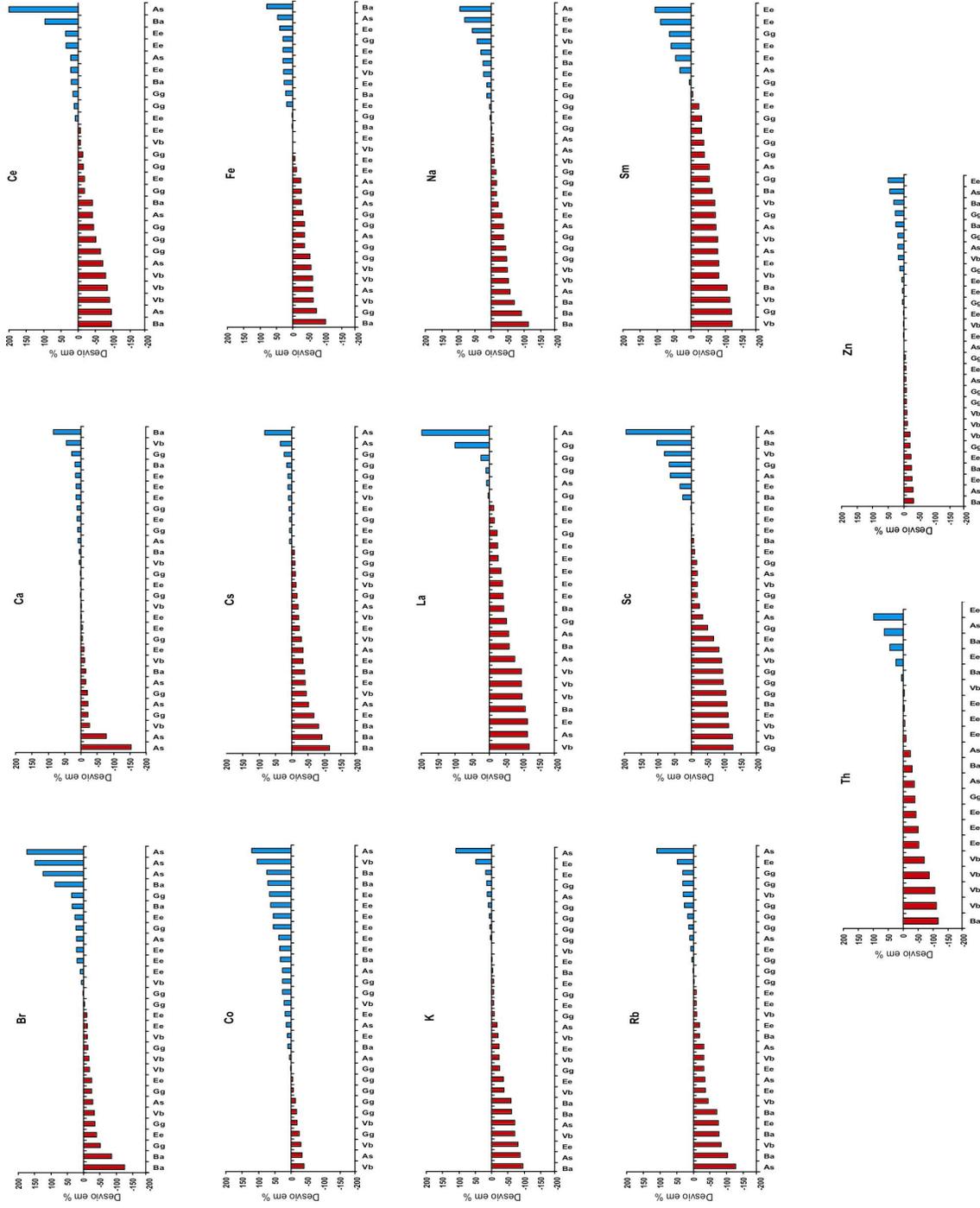


Figura 15 - Desvio (%) entre as frações químicas de folhas coletadas em fevereiro e julho de 2007, núcleo Pinguaba. As = *Alsophila sternbergii*, Ba = *Bathysa australis*, Ee = *Euterpe edulis*, Gg = *Garcinia gardneriana*, Vb = *Virola bicuhyba*

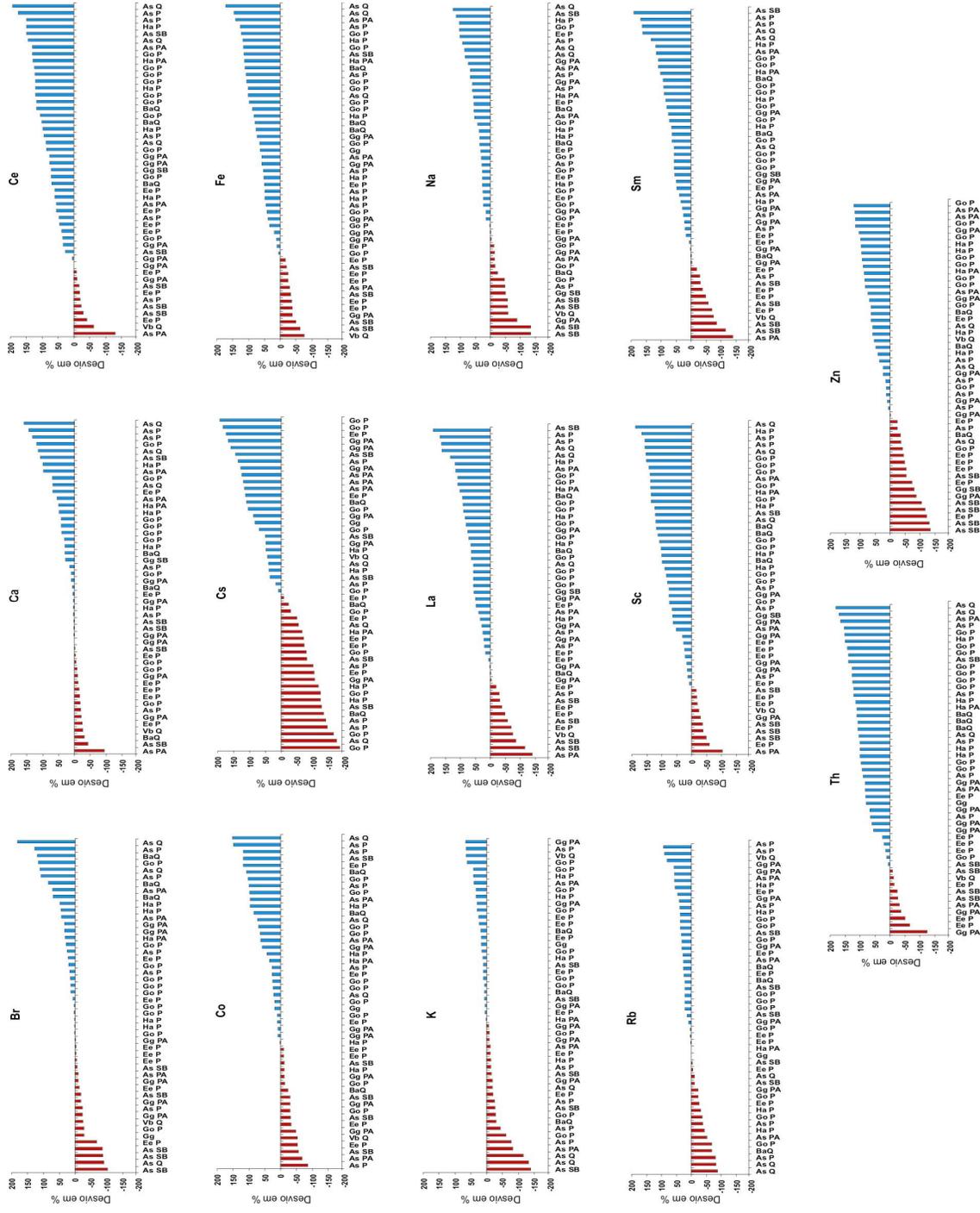


Figura 16- Desvio (%) entre as frações de massa de elementos químicos de folhas coletadas em fevereiro e julho de 2007, núcleo Itatinga-Pilões. As = *Alsophila sternbergii*, Ba = *Bathysa australis*, Ee = *Euterpe edulis*, Gg = *Garcinia gardneriana*, Vb = *Virola bicuhyba*. P = Pilões, PA = Pilões (Anchieta), Q = Quilombo, SB = São Bernardo

Os resultados de composição química elementar de folhas das áreas de estudo do núcleo Itutinga Pilões, ou seja, Pilões (P), Pilões(Anchieta), Quilombo (Q) e São Bernardo (SB), foram juntamente avaliadas pela análise estatística. No entanto, conforme a Figura 16, a área SB apresentou comportamento diferenciado das demais áreas do núcleo para Br, Na, Fe, Th e, principalmente, Zn. Os maiores valores foram observados para as plantas da área SB em fevereiro de 2007, ao contrário dos resultados das demais árvores dos demais pontos. Para Zn, o teste estatístico não foi significativo em nível de 95% de confiança, corroborando a hipótese de igualdade entre os dois períodos de coleta do núcleo Itutinga-Pilões. Como se observou acúmulo diferenciado para as espécies de SB (Figura 16), o resultado do teste estatístico passaria a ser significativo, caso SB seja analisado separadamente.

Pelas diferenças encontradas para os elementos terrígenos como Ce, La, Sm, Sc e Th para ambos os núcleos, evidenciou-se a contribuição da deposição atmosférica, principalmente particulado de terra, para o enriquecimento desses elementos nas folhas. Escândio e tório são amplamente empregados como traçadores de poeira mineral devido à baixa absorção radicular (FERNANDES, 1997; WYTENBACH; TOBLER, 2002; FRANÇA, 2006; FERRARI et al., 2006). Entretanto, a fração de massa endógena de Sc, um dos elementos mais utilizados para a indicação de contaminação de material biológico com terra (FERNANDES, 1993), pode ser elevada como aconteceu para *Alsophila sternbergii*, quando as folhas foram lavadas com EDTA (FERRARI et al., 2006) e Alconox (FRANÇA, 2006). Desse modo, torna-se necessário estudo de correlações para a escolha de elementos traçadores, dependendo da espécie a ser estudada. No caso dessa espécie de samambaia, tório já foi utilizado satisfatoriamente como indicador da deposição de terra na superfície das folhas (FRANÇA, 2006).

Um outro fator a ser discutido é a relevância ecológica da deposição atmosférica e seu efeito sobre a vegetação. Por exemplo, espécies da família Clusiaceae como *Garcinia gardneriana* são comumente adaptadas a solos arenosos e oligotróficos próximos a regiões costeiras, apresentando estrutura foliar escleromórfica devido à adversidade das condições ambientais nesse tipo de habitats (BOEGER; WISNIEWSKI,

2002). Essa característica pode dificultar a absorção direta de elementos químicos provenientes de particulado atmosférico aderido às folhas.

As variações sazonais nas frações de elementos químicos podem ser indicativas do grau de sustentabilidade do ecossistema florestal tropical (FRANÇA, 2006). Diante dos resultados, tornou-se evidente o papel da deposição atmosférica para as frações de elementos químicos em folhas. Consequentemente, o núcleo Itutinga-Pilões está sujeito a maiores oscilações para a maioria dos elementos químicos estudados, principalmente para o período de menor pluviosidade, que pode alterar significativamente a acumulação de elementos químicos pelas plantas.



5 CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou a potencialidade do emprego de espécies arbóreas nativas e do conhecimento da composição química elementar do solo para a avaliação da qualidade ambiental na Mata Atlântica. Além disso, pôde-se estudar a complexidade do processo de acumulação de elementos químicos e sua relevância para ecossistemas do Parque Estadual da Serra do Mar (PESM) sujeitos a diversos níveis de impactos antrópicos. Os estudos realizados permitiram concluir que:

- 🌿 Os solos dos Núcleos Itutinga-Pilões e Picinguaba do PESM foram discriminados pela composição química elementar. As áreas de amostragem do núcleo Itutinga-Pilões também foram agrupadas de acordo com o grau de impacto como ocorreu para São Bernardo - SB e Pilões (Anchieta) - PA, áreas mais próximas do sistema rodoviário Anchieta-Imigrantes;
- 🌿 No núcleo Itutinga-Pilões, as frações de massa de As e Sb nos solos apresentaram correlação negativa com a distância da rodovia mais próxima ao local de coleta. Também foram observados menores valores de fração de massa do elemento alcalino-terroso Ba e os alcalinos Na e Rb nos solos mais próximos das rodovias;
- 🌿 Para os solos do núcleo Itutinga-Pilões, Ce, La, Sc e Sm apresentaram relação negativa com a altitude dos pontos amostrais, apresentando frações de massa desses elementos mais elevadas naqueles de menor altitude;
- 🌿 Bário, elemento tido como de relativa baixa toxicidade, embora seja considerado de importância ambiental, apresentou frações de massa nos solos da Mata Atlântica naturalmente maiores que o valor orientador de prevenção de contaminação sugerido pela CETESB (2005);
- 🌿 Os baixos coeficientes de variação obtidos a partir da análise de algumas amostras de folhas em triplicata por INAA foram evidências da qualidade

metrológica do método analítico empregado em estudos envolvendo matrizes complexas como folhas;

-  Considerando os resultados disponíveis para ecossistemas de Mata Atlântica, foram observados resultados de frações de massa de As superiores ao limite de detecção, principalmente nas espécies amostradas próximas ao sistema rodoviário Anchieta-Imigrantes. Contudo, baixa bioacumulação do elemento foi observada para essas plantas;
-  *Alsophila sternbergii*, espécie considerada acumuladora de Cs, lantanídeos e Sc, não seguiu o padrão esperado no núcleo Itutinga-Pilões em comparação com aquele obtido no núcleo Picinguaba. Aparentemente, *Alsophila sternbergii* foi apta a acumular estes elementos em áreas menos perturbadas;
-  *Garcinia gardneriana* apresentou maior bioacumulação de Co quando comparada com as demais espécies nas áreas do PESM. As frações de massa de Co nas folhas das árvores dessa espécie no núcleo Picinguaba foram bastante superiores às aquelas observadas em outras áreas de Mata Atlântica. Contudo, os índices de bioacumulação folha-solo (IBASF) foram semelhantes, indicando consistência na acumulação de Co independentemente das condições ambientais;
-  No núcleo Itutinga-Pilões, *Garcinia gardneriana* foi amostrada nas áreas PA e SB, mais próximas à rodovia (PA e SB), refletindo em elevadas frações de massa de Zn em suas folhas;
-  Com relação a Na, *Garcinia gardneriana* do núcleo Itutinga-Pilões foi a única espécie a apresentar maiores valores de Na quando comparados com as árvores do núcleo Picinguaba, possivelmente associado ao efeito compensatório pelos baixos teores de K;
-  As espécies do núcleo Picinguaba, com exceção de *Garcinia gardneriana*, apresentaram as maiores frações de massa de Na nas folhas, mesmo para menores frações de massa observadas no solo. *Guapira opposita* foi destacada como espécie acumuladora de Na com índices de bioacumulação cerca de duas vezes superior àqueles do núcleo Itutinga-Pilões;

-  As espécies *Virola bicuhyba* e *Bathysa australis* mostraram altas frações de massa de Ce, Fe, La, Sc, Sm e Th na área Quilombo – Q do núcleo Itutinga-Pilões, que podem estar relacionadas à proximidade das indústrias de fosfogesso e das siderúrgicas do complexo industrial de Cubatão;
-  Com relação à variação local, foi demonstrada a discriminação entre os núcleos Itutinga-Pilões e Picinguaba, empregando-se os elementos terrígenos, relativos a uma maior deposição atmosférica no núcleo Itutinga-Pilões;
-  Pela diferença entre valores de elementos traçadores de poeira mineral em folhas de acordo com as diferentes épocas de coleta, foi evidenciado o efeito da sazonalidade e a contribuição da deposição atmosférica para esse fenômeno nas folhas das árvores analisadas, com destaque para aquelas do núcleo Itutinga-Pilões,
-  No núcleo Itutinga-Pilões, Br, Na e Zn mostraram valores maiores de fração de massa nas folhas coletadas em fevereiro de 2007 na área SB, local de maior proximidade à região metropolitana de São Paulo, enquanto, para as demais áreas desse núcleo, os valores foram mais elevados nas folhas amostradas em julho deste mesmo ano e
-  Diante da complexidade dos padrões de acumulação observados para as espécies arbóreas da Mata Atlântica, foi notória a necessidade do emprego da biodiversidade inerente desse bioma para programas de biomonitoração da qualidade ambiental.



REFERÊNCIAS

- AGUIAR, O.T.; BAITELLO, J.B.; ARZOLLA, F.D.P.; CIELO, R.; FRANCO, G.D.C.; IVANAUSKAS, N.M.; SOUZA, F.M.; TONIATO, M.T.Z.; ARAUJO, C.O. **Plano de Manejo do Parque Estadual da Serra do Mar -Relatório Vegetação - Módulo Biodiversidade**. São Paulo: Instituto Florestal, 2005. 443p.
- ARAÚJO, A.L.L.; FERNANDES, E.A.N. ; FRANÇA, E.J. ; BACCHI, M.A. Status of chemical elements in Atlantic forest tree species near an industrial complex. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 278, p. 429-433, 2008a.
- ARAÚJO, A.L.L.; FERNANDES, E.A.N. ; FRANÇA, E.J. ; BACCHI, M.A. Contaminação ambiental por As e Sb em solos do núcleo Itutinga-Pilões, Parque Estadual da Serra do Mar, Cubatão, Brasil. 2008b. In: **SIMPÓSIO CIENTÍFICO DOS PÓS-GRADUANDOS NO CENA/USP**, 1, Piracicaba, CENA, 2008. Disponível em: <http://www.cena.usp.br/scpg/apresentacoes/Sessao_Tecnica_1_240908_Manha/Andre_Araujo.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2009.
- ARAÚJO, G.C.L.; LEMOS S.G.; NABAIS C. Nickel sorption capacity of ground xylem of *Quercus ilex* trees and effects of selected ligands present in the xylem sap. **Journal Of Plant Physiology**, Jena, v. 166, p. 270-777, 2009.
- BACCHI; M.A. **Avaliação de impurezas minerais e desgaste na indústria sucroalcooleira através de análise por ativação neutrônica**. 1993. 80p. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química na Agricultura e no Ambiente) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1993.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 257, n. 3, p. 577-582, 2003.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. Brazilian experience on k_0 -standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, n. 1, p. 217-222, 2000.
- BANÁSOVÁ, V.; OTHMAR, H.; ČIAMPOROVÁ, M.; NADUBINSKÁ, M.; LICHTSCHEIDL, I. Heavy metal content in *Thlaspi caerulescens* J. et C. Presl growing on metalliferous and non-metalliferous soils in Central Slovakia. **International Journal of Environment and Pollution**, Geneva, v. 33. p. 133-145, 2006.
- BARBOSA, C.T.P.; SOUZA NETO, J.A.; SILVA FILHO, C.A. Arsenic and antimony distribution in the stream sediments of the Canto do Amaro and Alto da Pedra oil fields, Northeastern Brazil. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, Natal, v. 1, p. 45-50, 2007.
- BARTHLOTT, W., MUTKE, J., RAFIQPOOR, M.D., KIER, G.; KREFT, H. Global centres of vascular plant diversity. **Nova Acta Leopoldina**, Leipzig, v. 92, p. 61-83, 2005.

BECKER, D.A. Reflections of 35 years of biological SRM production and analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 269, p. 365-369, 2006.

BODE, P.; FERNANDES, E.A.N.; GREENBERG, R.R. Metrology for chemical measurements and the position of INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 245, n. 1, p. 109-114, 2000.

BOEGER, M.R.T.; WISNIEWSKI, C. Comparação da morfologia foliar de espécies arbóreas de três estádios sucessionais distintos de floresta ombrófila densa (Floresta Atlântica) no Sul do Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 26, p.61-72, 2003.

BOHN, N. **A legislação ambiental e sua implementação frente a degradação da cobertura florestal do Vale do Itajaí**. 1990. 279p. (Mestrado em Ciências Humanas – Especialidade Direito) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1990.

BROOKS, R.R. Geobotany and hyperaccumulators, In: BROOKS R. R. (Ed.). **Plants that hyperaccumulate heavy metals**. New York: CAB International, 1998. p. 55–95.

BULBOVAS, P. **Efeitos da poluição atmosférica na germinação e crescimento de plântulas de *Euterpe edulis* Mart., na região de Cubatão, SP**. 2000. 115p. Dissertação (Mestrado em Botânica). - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

BUREAU INTERNATIONAL DES POIDS ET MEASURES – BIPM. Consultative committee for amount of substance: metrology in chemistry – CCQM. In: MEETING OF THE COMMITTEE FOR WEIGHTS AND MEASURES. v. 13. Sèvres:BIPM, 2007. p. 7-9.

CALADO, B.O. **Geoquímica elemental e isotópica (Sr e Nd) como traçadores de poluentes antrópicos, caso de estudo: fosfogesso de Cubatão (SP)**. 2008. 114p. Dissertação (Mestrado em Geoquímica dos Processos Exógenos) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CAMPOS, M.C.R. **Relação da composição e estrutura do componente arboreo com variáveis microtopográficas e edáficas da Floresta Ombrófila Densa do Núcleo Picinguaba/PESM, Ubatuba/SP**. 2008. 51p. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

CARNEIRO, R.M.A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde e para a comunidade**. 2004. 168p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

CLAUSET, L.R. **Paisagem paulista: áreas protegidas**. São Paulo: Empresa das Artes, São Paulo, 1999. 185p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2009.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Boletim de Qualidade do ar**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_boletim_mensal.asp>. Acesso em: 5 mar. 2009.

COCCARO, D.M.B.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 244, n. 1, p. 141-145, 2000.

CONTI, M.E.; CECCHETTI, G., Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment—a review. **Environmental Pollution**, London, v. 114, p. 471–492, 2001.

DE CORTE, F; SIMONITS, A; DE WISPELAERE, A; HOSTE, J. Accuracy and applicability of the k_0 -standardization method. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 113, p. 145–161, 1987.

DEAN, W. **A ferro e fogo: a história e a devastação da Mata Atlântica**. São Paulo: Cia. das Letras, 1996. 484p.

DEPARTMENT OF SUSTAINABLE NATURAL RESOURCES. **Soil survey standard test method electrical conductivity**. Disponível em: < <http://www.naturalresources.nsw.gov.au/>>. Acesso em: 10 mar. 2009.

DIAS, A.C. **Composição florística, fitossociologia, diversidade de espécies arbóreas e comparação de métodos de amostragem na floresta ombrófila densa do Parque Estadual Carlos Botelho/SP-Brasil**. 2005. 184p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

DUBBIN, W.E.; PENN, M.G.; HODSON, M.E. Edaphic influences on plant community adaptation in the Chiquibul forest of Belize. **Geoderma**, Amsterdam, v. 131, p. 76-88, 2006.

ELIAS, C. **Amostragem sustentável de bromélias nativas para estudos ambientais em unidades de conservação**. 2008. 173p. Dissertação (Mestrado em Ciências- Química na Agricultura e no Ambiente) - Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2008.

ELIAS, C. FERNANDES, E.A.N.; FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F. S. Native bromeliads as biomonitors of airborne chemical elements in a Brazilian Restinga forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 278, p. 423-427, 2008.

ERNST, W.H.O. Sampling of plant material for chemical analysis. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 176, p. 15-24, 1995.

EMSLEY, J. **The Elements of Murder: A history of poison**. Oxford: Oxford University Press, 2005. 421p.

FERMINO Jr., P.C.P. **Anatomia ecológica comparada de folhas de *Guapira opposita* (Vell.) Reitz (Nyctaginaceae) na vegetação de restinga e na Floresta Ombrófila Densa**. 2004. 69p. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FERNANDES, E.A.N. Scandium as tracer in the sugar and alcohol agroindustry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 168, n. 1, p. 41-46, 1993.

FERNANDES, E.A.N. Dirt in cane removal influenced by soil characteristics. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 216, n. 2, p. 285-288, 1997.

FERNANDES, E.A.N. ; BACCHI, F.A.M. Lanthanides in the study of lithologic discontinuity in soils from the Piracicaba River basin. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 275, n. 277, p.924-928, 1998.

FERNANDES, E.A.N. ; TAGLIAFERRO, F.S. ; BODE, P. ; SARRIÉS, G.A. . Characterization of waste piles of future uranium mining activities in Brazil using INAA and statistical data treatment. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 244, n. 3, p. 595-598, 2000.

FERNANDES, E.A.N.; FAVARO, P.C. ; FERRAZ, E.S.B. ; FALÓTICO, M.H.B. Time still to restore the polluted Piracicaba River basin. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 259, p. 217-221, 2004.

FERNANDEZ, J.A.; REY, A. CARBALLERA, A. An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 254, p. 31–44, 2000.

FERRARI, A.A., FRANCA, E.J., FERNANDES, E.A.N., BACCHI, M.A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 270, p. 69–73, 2006.

FERREIRA, J.R.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J.; TAVARES, G.A.; SILVA, N.C.; TADDEI, M.H.T. Rare earth elements in sediment profiles from marginal lagoons of the Moji-Guaçu River basin, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 270, n. 1, p. 15-20, 2006.

FERREIRA, L.G. **A gestão ambiental do pólo industrial de Cubatão a partir do programa de controle da poluição iniciado em 1983**: atores, instrumentos e indicadores. 2007. 289p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - FIESP. **Resultados dos 25 Anos de Recuperação Ambiental de Cubatão**. Disponível em: <http://www.fiesp.com.br/agencia_noticias/2008/07/25/25_anos_recuper_ambiental_cubatao.pdf>. Acesso em: 5 mar. 2009.

FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? BIOMONITORING OF ATMOSPHERIC POLLUTION WITH EMPHASIS ON TRACE ELEMENTS BIOMAP II, **IAEA Tecdoc**, Vienna, v. 1338, p. 308-316, 2003.

FRANÇA, E.J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. 2006. 362p. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) - Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2006.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 257, n. 1, p. 113-115, 2003.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, v. 49, p. 579-592, 2004.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical elements of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 102, p. 349-357, 2005.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. ; ELIAS, C. Atlantic Forest: a natural reservoir of chemical elements. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 276, p. 221-228, 2008.

FRÄNZLE, S.; MARKERT, B. The Biological System of the Elements (BSE). Part II: a theoretical model for establishing the essentiality of chemical elements. The application of stoichiometric network analysis to the Biological System of the Elements. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 249, p. 223-241, 2000.

FREITAS, M.D.; MARQUES, A.P.; REIS, M.A.; FARINHA, M.M. Atmospheric dispersion of pollutants in Sado estuary (Portugal) using biomonitors. **International Journal of Environment And Pollution**, Geneva, v. 32, p. 434-455, 2008.

FUNDAÇÃO SOS MATA ATLÂNTICA; INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Atlas dos remanescentes florestais da Mata Atlântica no período de 1995-2000: Relatório final**. São Paulo: Fundação SOS Mata Atlântica; INPE, 2002. 47p.

FURLAN, C.M. **Efeitos da poluição aérea de Cubatão sobre o conteúdo de nitrogênio, fibras, ligninas e substâncias fenólicas foliares e atividade herbívora em *Tibouchina pulchra* Cogn.** 1998. 101p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

FURLAN, C.M.; SALATINO, A.; DOMINGOS, M. Influence of air pollution on leaf chemistry, herbivore feeding and gall frequency on *Tibouchina pulchra* leaves in Cubatão (Brazil), **Biochemical Systematics and Ecology**, Elmsford, v. 32, p. 253-263, 2004.

FURLANI, P.R.; BATAGLIA, O.C.; FURLANI, A. M. C.; AZZINI, L. E.; SCHIMIDT, N. C. Composição química inorgânica de três cultivares de arroz. **Bragantia**, Campinas, v. 36, n. 8, p. 109-115, 1977

GALINDO-LEAL, C.; CÂMARA, I. G. Status do hotspot Mata Atlântica: uma síntese. In: GALINDO-LEAL, C.; CÂMARA, I. G. (Ed.). **Mata Atlântica : biodiversidade, ameaças e perspectivas**. São Paulo : Fundação SOS Mata Atlântica, 2005. p. 3-11.

GOLLEY, F.B.; MCGINNIS, J.G.; CLEMENTS, R.G.; CHILD, G.I.; DUEVER, M.J. **Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida**. São Paulo: EDUSP, 1978. 256p.

GUINN, V.P. Nuclear activation analysis 45 years after George Hevesy's discovery. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, Budapest, v. 59, p. 309-314, 1980.

HAYNES, R.J.; GOH, K.M. Review on physiological pathways of foliar absorption. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 7, p. 291-303, 1977.

HAMDAN, J.; BURNHAM, C.P. The contribution of nutrients from parent material in three deeply weathered soils of Peninsular Malaysia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 74, p. 219- 233, 1996.

HINTON, T.G.; KOPP, P.; IBRAHIM, S.; BUBRYAK, I.; SYOMOV, A.; TOBLER, L.; BELL, C. A comparison of techniques used to estimate the amount of resuspended soil on plant surfaces. **Health Physics**, New York, v. 98, n. 4, p. 523-531, 1995.

HIROCE, R., FURLANI, A.M.C., LIMA, M. **Extração de nutrientes na colheita por populações e híbridos de milho**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1989. 24p. (Boletim Científico, n. 17.)

HOSKER JR., R.P; LINDBERG, S.E. Review: Atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 16, p. 889 - 910, 1982.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. **Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas – CIIAGRO**. 2009. Disponível em: <<http://www.infoseca.sp.gov.br/>>. Acesso em: 10 mar. 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Mapas de solos**. Disponível em: <<http://mapas.ibge.gov.br/solos/viewer.htm>>. Acesso em 15 mar. 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE; INSTITUTO FLORESTAL. **Núcleos Administrativos do Parque Estadual da Serra do Mar**. Disponível em: <http://www.iflorestal.sp.gov.br/Plano_de_manejo/PE_SERRA_MAR/Mapas/M04_N%FAcleos%20Administrativos_A4.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **(ISO 10390) Soil quality – Determination of pH**. Genebra: ISO, 1994.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION - ISO. **(ISO 13528) Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. Genebra: ISO, 2005.

IVANAUSKAS, N.M. **Caracterização florística e fisionômica da Floresta Atlântica sobre a Formação Pariquera-Açu, na Zona da Morraria Costeira do Estado de São Paulo**. 1997. 217p. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

JOHNSCHERFORNASARO, G; ZAGATTO, PA. The use of the benthic community as a water-quality indicator in the Cubatão River Basin. **Water Science and Technology**, Oxford, v.19, p. 107-112, 1987.

JORDAN, C. **Nutrient cycling in tropical forest ecosystems**. New York: John Wiley, 1985. 190p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC, 2001. 413 p.

KLUMPP, A.; DOMINGOS, M.; DE MORAES, R.M.; KLUMPP, G. Effects of complex air pollution on tree species of the Atlantic Rain Forest near Cubatao, Brazil. **Chemosphere**, Oxford, v. 36, p. 989-994, 1998.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. Plants as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. **Environmental Pollution**, London, v. 85, p.109–116, 1994.

KLUMPP, G.; KLUMPP, A.; DOMINGOS, M.; GUDERIAN, R. Hemerocallis as bioindicator of fluoride pollution in tropical countries. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 35, p. 27-42. 1995.

KÖPPEN, W. **Climatologia: con un estudio de los climas de la tierra**. México: Fondo de Cultura Económica, 1948. 479p.

LAHDENPERÄ, A.; TAMMINEN, P.; TARVAINEN, T. Relationships between geochemistry of basal till and chemistry of surface soil at forested sites in Finland. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 16, p. 123-136, 2001.

LAMBAIS, M.R.; CROWLEY, D.E.; CURY, J.C.; BULL, R.C.; RODRIGUES, R.R. Bacterial diversity in tree canopies of the Atlantic Forest. **Science**, Washington, v. 312, n. 5782, p. 1917, 2006.

LEITÃO-FILHO, H.F. **Ecologia da Mata Atlântica em Cubatão, SP**. São Paulo: Editora UNESP, 1993. 183p.

LEMOS, M.C.M. The politics of pollution control in Brazil: State actors and social movements cleaning up Cubatão. **World Development**, London, v. 26, n. 1, p. 75-87, 1998.

LINDSTROM, R.M.; BYRNE, A.R.; BECKER, D.A.; SMODIS, B.; GARRITY, K.M. Characterization of the mineral fraction in botanical reference materials and its influence on homogeneity and analytical results, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v.338, p. 569-571, 1990.

LOPES, M.I.M.S. **Fluxo de água, balanço químico e alterações no solo da Floresta Atlântica atingida pela poluição aérea de Cubatão, SP, Brasil**. 2001. 188p. Tese (Doutorado em Ciências – Ecologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MADEJÓN, P.; LEPP, N.W. Arsenic in soils and plants of woodland regenerated on an arsenic-contaminated substrate: A sustainable natural remediation? **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 379, p. 256-262, 2007.

MADEJÓN, P.; MARAÑÓN, T.; MURILLO, J.M.; ROBINSON, B. In defense of plants as biomonitors of soil quality. **Environmental Pollution**, London, v. 143, n. 1, p. 1-3, 2005.

MACACINI, J.F.; FERNANDES, E.A.N.; TADDEI, M.H.T. Translocation studies of ^{137}Cs and ^{90}Sr in bean plants (*Phaseolus vulgaris*): simulation of fallout. **Environmental Pollution**, London, v.120, n. 1, p. 151-155, 2002.

MARIA, S.; FIGUEIREDO, A.M.G.; CECCANTINI, G.. Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in *Solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brazil by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.112, n. 2, p. 489-506, 2000.

MARKERT, B. **Plants as Biomonitors**. Indicators for heavy metals in the terrestrial environments. New York: VCH Publishers, 1993. p. 644.

MARKERT, B.; KYSER, G; KORHAMMER, S.; OEHLMANN, O. 2000; Distribution and effects of trace substances in soils, plants and animals. In: MARKERT, B.; FRIESE, K. (Ed.) **Trace elements – Their distribution and effects in the environment**. Amsterdam: Elsevier, 2000. p. 3-31.

MELO, M.M.R.F. **Composição florística e estrutura de trecho da Mata Atlântica de Encosta, na Ilha do Cardoso (Cananéia, SP, Brasil)**. 1993. 104p. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

MERTENS, J.; LUYSSAERT, S.; VERHEYEN, K. Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction. **Environmental Pollution**, London, v. 138, p. 1-4, 2005.

MILLER, H.G. Dynamics of nutrient cycling in plantation ecosystems. In: BOWEN, G.D.; NAMBIAR, E.K.S. (Ed.) **Nutrition of plantation forests**. London: Academic Press, 1984. 532p.

MORAES, R.M.; KLUMPP, A.; FURLAN, C.M.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M.; RINALDI, M.C.S.; MODESTO I.F. Tropical fruit trees as bioindicators of industrial air pollution in Southeast Brazil. **Environment International**, New York, v. 28, p. 367-374, 2002.

MORAES R.M., DELITTI W.B.C., MORAES J. Gas exchange, growth, and chemical parameters in a native Atlantic forest tree species in polluted areas of Cubatao, Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 54, p. 339-345, 2003.

MOTA-FILHO, F.O; PEREIRA, E.C.; SILVA, R.A; XAVIER-FILHO, L. **Líquens: Bioindicadores ou Biomonitorios?** 2004. Disponível em: <http://biomonitor.ist.utl.pt/biomonitor/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=9>. Acesso em: 13 fev. 2009.

MYERS, N.; MITTERMEIER, R.A.; MITTERMEIER, C.G.; DA FONSECA, G.A.B.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, London, v. 403, p. 853-858, 2000.

NASCIMENTO, S.C. **Comportamento de íons e sua associação a resíduos de indústria siderúrgica em manguezal do sistema estuarino de Santos - Cubatão/SP**. 2007. 112p. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL - NRC. **Atmosphere-Biosphere Interactions: Toward a Better Understanding of the Ecological Consequences of Fossil Fuel Combustion**. Washington, National Academy Press, 1981. 263p. Disponível em: <<http://www.nap.edu/catalog/135.html>>. Acesso em: 09. Mar. 2009.

OLIVEIRA, H.; FERNANDES, E.A.N. FERRAZ, E. S.B. Determination of trace elements in tree rings of Pinus by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Oxford, v. 217, n. 1, p. 125-129, 1997.

OLIVEIRA, S.M.B.; SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, B.P.; FAVARO, D.I.T.; SAUEIA, C.H.R. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in Santos estuary, southern Brazil. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 22, p. 837-850, 2007.

POGGIANI, F.; SCHUMACHER, M.V. Ciclagem de nutrientes em florestas nativas. In: GONÇALVES, J.L.M.; BENEDETTI, V. (Ed.) **Nutrição e fertilização florestal**. Piracicaba: IPEF, 2000. p. 288-308.

POMPÉIA, S.L. Resposta das plantas nativas brasileiras à poluição. In: LARCHER, W. **Ecofisiologia Vegetal** (Ed.). São Carlos: Editora Rima, 2000. p.449-454.

POMPÉIA, S.L. **Sucessão secundária da Mata Atlântica em áreas afetadas pela poluição atmosférica Cubatão, SP**. 1997. 193p. Tese (Doutorado em Botânica) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

PRIMACK, R.B.; RODRIGUES, E. **Biologia da conservação**. Londrina: Ed. Vozes. 2001. 328p.

PRITCHETT, W.L.; FISHER, R.F. **Properties and management of forest soils**. New York: John Wiley, 1987. 494p.

REVEL, G.; AYRAULT, S. Comparative use of INAA and ICP-MS methods for environmental studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest. v. 244, p. 73-80, 2000.

RICKLEFS, R.E. **A Economia da Natureza**. 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1996. 470p.

RODRIGUES, R.R. RELATÓRIO CIENTÍFICO DO PROJETO “DIVERSIDADE, DINÂMICA E CONSERVAÇÃO DE FLORESTAS DO ESTADO DE SÃO PAULO: 40 HA DE PARCELAS PERMANENTES”, 3., 2004. Piracicaba: ESALQ, 2004. 327 p.

ROSSI, M.; PFEIFER, R.M. Pedologia do Parque Estadual da Serra do Mar. **Revista do Instituto Florestal**, São Paulo, v. 3, p. 1-126, 1991.

SAIKI, M.; CHAPARRO, C.G.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Determination of trace elements in lichens by instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 217, n. 1, p. 111-115, 1997.

SANCHEZ, M.; PEDRONI, F.; LEITÃO-FILHO, H.F.; CESAR, O. Composição florística de um trecho de floresta ripária na Mata Atlântica em Picinguaba, Ubatuba, SP, Brasil. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 31-42, 1999.

SANTOS, J.G.; SILVA, P.S.C.; MAZZILLI, B.P.; FAVARO, D.I.T. Radiological characterization of disposed phosphogypsum in Brazil: evaluation of the occupational exposure and environmental impact. **Radiation, Protection and Dosimetry**, Oxford, v. 121, p. 179–185, 2006.

SARRIÉS, G.A. **Controle estatístico da qualidade para impurezas minerais em carregamentos de cana-de-açúcar**. 1997. 88p. Tese (Doutorado em Ciências – Energia Nuclear na Agricultura). Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers**. 6th ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028p.

SCHÜÜRMAN, G.; MARKERT, B. **Ecotoxicology**. Amsterdam: John Wiley, 1998. 900p.

SHOTYK, W.; KRACHLER, M.; CHEN, B. Antimony in recent, ombrotrophic peat from Switzerland and Scotland: Comparison with natural background values (5,320 to 8,020 ¹⁴C yr BP) and implications for the global atmospheric Sb cycle. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 18, p. GB1016, 2004.

STATSOFT, INC. **Statistica for Windows: computer program manual**. Tulsa, 1996. 1 CD-ROM

SUBBARAO, G.V.; ITO, O.; BERRY, W.L.; WHEELER, R.M. Sodium – a functional plant nutrient. **Critical Reviews in Plant Sciences**, Boca Raton, v. 22, n. 5., p. 391-416, 2003.

SWAIN, R.E.; HARKINS, W.D. Papers on smelter smoke. Arsenic in vegetation exposed to smelter smoke. **Journal of American Chemical Society**, Easton, v. 30, p. 915-928, 1908.

SWAINE, D.J. Why trace elements are important? **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 65-66, p. 21-33, 2000.

SWITZER, G.L.; NELSON, L.E.; SMITH, W.H. The mineral cycle in forest stands. In: SWITZER, G. (Ed.). **Forest fertilization: theory and practice**. Tennessee Valley: Authority, 1976. p. 1-9.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3 ed. Porto Alegre: Artmed, 2004. 722p.

TARGA, H.J.; KLOCKOW, D.E.; DOMINGOS, M. Impactos da poluição atmosférica na biodiversidade da Vegetação da Mata Atlântica na Serra do Mar, Cubatão. In: GARAY, I.E.; DIAS, B. (Org.) **Conservação da biodiversidade em ecossistemas tropicais**. Petrópolis: Editora Vozes. 2001. p. 140-145.

UNESCO. **World Heritage Nomination - IUCN Technical Evaluation Atlantic Forests (Southeast) (Brazil)**. Disponível em: <http://whc.unesco.org/archive/advisory_body_evaluation/893-894.pdf>. Acesso em: 09 mar.2009

VELOSO, H.P.; RANGEL FILHO, A.L.R.; LIMA, J.C.A. **Classificação da vegetação brasileira, adaptada a um sistema universal**. Rio de Janeiro: IBGE, Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais, 1991. 124p.

VIEIRA, S.A. **Efeito de plantações florestais (*Eucalyptus* sp.) sobre a dinâmica de nutrientes em região de cerrado do Estado de São Paulo**. 1998. 73p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

VITOUSEK, P.M.; REINERS, W.A. Ecosystem succession and nutrient retention: a hypothesis. **Bioscience**, Washington, v. 25, n. 6, p. 376-381, 1975.

WAGNER, G. Variability of elements concentrations in tree leaves depending on sampling parameters. In: LIETH, H.; MARKERT, B. (Ed.) **Element concentration cadasters in ecosystems**. Weinheim: VCH-Publisher, 1990. p. 41-54.

WALKER, C.H., HOPKIN, S.P., SIBLEY, R.M. PEAKALL, D. B. **Principles of ecotoxicology**. 2nd ed. London: Taylor & Francis, 2001. 309p.

WEDEPOHL, K.H. **Handbook of geochemistry II**. Berlin: Springer-Verlag, 1970. 667p.

WEISS, P.; OFFENTHALER, I.; OHLINGER, R.; WIMMER, J. Higher plants as accumulative bioindicators In: MARKERT, B.A.; BREURE, A.M.; ZECHMEISTER, H.G. **Bioindicators & Biomonitoring** : Principles, Concepts, and Applications. Oxford: Elsevier, 2003. p. 465-500.

WOLTERBEEK, B. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. **Environmental Pollution**, London, v. 120, p. 11-21, 2002.

WYTENBACH, A.; TOBLER, L. Soil contamination in plant samples and in botanical reference materials: signature, quantification and consequences. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 254, n. 1, p. 165-174, 2002.

YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y.; DVORNIK, A.M.; ZHUCHENKO, T.A.; LINKOV, I. Equilibrium of radiocesium with stable cesium within the biological cycle of contaminated forest ecosystems. **Journal of Environmental Radioactivity**, Barking, v. 75, p. 301-313, 2004.

ZAGATTO, P.A.; GHERARDIGOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; LOMBARDI, C.C.; MARTINS, M.H.R.B.; RAMOS, M.L.L.C. Bioassays with aquatic organisms - Toxicity of water and sediment from Cubatao River Basin. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 19, p. 95-106, 1987.