



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química



1150057292



IQ

T/UNICAMP C325d

Dissertação de Mestrado

848348

**“DEPOSIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM
SOLO DE FLORESTA DE MATA
ATLÂNTICA VIA SERAPILHEIRA”**

Aluno: Kleber Cecon

Orientadora: Prof^a Dr^a Anne H el ene Fostier

Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aur elio Zezzi Arruda

Campinas - SP

Junho de 2003

UNIDADE IC
 Nº CHAMADA 11/11/10/CPM
C325d
 EX
 OMBO BCI 57393
 ROC 16/11/104
 D 4
 REÇO 11.100
 ATA 03/10 3/104
 CPD

abud 311520

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP

C325d Cecon, Kleber.
 Deposição de elementos traço em solo de floresta de mata atlântica via serrapilheira / Kleber Cecon. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientadora: Anne Hélène Fostier
 Co-orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Elementos traço. 2. Serrapilheira.
 3. Florestas úmidas . I. Fostier, Anne Hélène.
 II. Arruda, Marco Aurélio Zezzi. III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

**“UM POUCO DE CIÊNCIA NOS AFASTA DE DEUS,
MUITO DELA NOS TRAZ DE VOLTA”**

(Louis Pasteur)

Dedico essa Dissertação a Deus, aos meus pais Aristides Cecon e Maria Rosa Cecon, que sempre me apoiaram de todas as formas e em tudo que precisei. Dedico a toda minha família; meus irmãos Elton e Berenice, meu cunhado Marcelo, meus sobrinhos Murilo e Mateus e a família Antônio dos Santos.

Dedico também à minha esposa Ana, por sempre me acompanhar e por ter sido o meu apoio durante todo o meu mestrado.

AGRADECIMENTOS

- À Anne H el ene Fostier, pela sua orientação e apoio.
- Ao Marco Aur elio Zezzi Arruda pela sua co-orientação assim como pelas sugestões dadas que me foram muito úteis.
- Ao Instituto Florestal e ao Instituto Agronômico e Geofísico da USP (IAG) pelo suporte oferecido no trabalho de campo.
- Ao Professor Luis Manoel Aleixo pelas ótimas conversas e amizade e   professora Susane Rath pela boa convivência.
- Aos técnicos: Helena, Fontana, Mário, Débora e ao pessoal da mecânica e marcenaria pela ajuda e apoio técnico.
- Aos meus companheiros do Laboratório de análise de traço e Química Ambiental.
- A Araceli, Madson e Geraldo pelas análises no Laboratório de Absorção Atômica e pela boa companhia.
- Aos amigos Renato, Ricardo, Rogério, Tada e Monica por todos os bons momentos compartilhados.
-   CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro.
- A todos que, de uma maneira ou de outra, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Título da obra: Deposição de elementos traço em solo de Floresta de Mata Atlântica via serapilheira.

Autor: Kleber Cecon

Orientador: Anne Hélène Fostier

Co-orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da transferência de elementos traço (Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr e Hg) da atmosfera para o solo, via serapilheira. Para atingir esse objetivo foi estabelecido um programa integrado de amostragem em duas pequenas bacias hidrográficas localizadas na Mata Atlântica, sendo uma em área sob influência antrópica da região metropolitana de São Paulo, no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga e outra em área natural, na Serra do Mar, núcleo de Cunha do Instituto Florestal. Em ambas, as coletas de amostras da serapilheira foram efetuadas mensalmente e as amostras de solo semestralmente.

As amostras foram digeridas em meio ácido e a concentração dos metais foi determinada por Espectrometria de Absorção e Emissão Atômica.

A quantificação desses elementos químicos nos diferentes pontos de amostragem permitiu estabelecer relações entre as transferências dessas espécies nas interfaces atmosfera-vegetação-solo, assim como a sua variação sazonal. A comparação entre as duas áreas de contraste permitiu avaliar a influência antrópica sobre esses fluxos e comparar as deposições com o estoque de elementos presentes no solo superficial.

ABSTRACT

Title: Trace elements deposition in Atlantic Rain Forest soil by litterfall.

Author: Kleber Cecon

Supervisor: Anne Hélène Fostier

Co-supervisor: Marco Aurélio Zezzi Arruda

The main objective of this work was the study of trace elements transfer (Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr e Hg) from the atmosphere to the soil, through litterfall. To achieve this objective an integrated sampling program was established in two small hydrografic regions located in the Atlantic rain forest, one being in an area under antropogenic influences from the metropolitan region of São Paulo in the Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) and the other in a natural area, in the Serra do Mar, near Cunha. In both, the litterfall sampling were done monthly and the soil sampling semestrally.

The samples were digested with acid and the metal concentrations were determinated by Atomic Absorption Spectrometry and Atomic Emission Spectrometry.

The quantification of these chemical elements at diferent sampling points allowed to establish a relationship between the transfers of these species in the interfaces atmosphere-vegetation-soil and their seasonal variation. The comparation between the two contrasting areas allowed to evaluated the antropogenic influence under these fluxes, and to compare the depositions with the reserve of elements present in the superficial soil.

Curriculum Vitae

Rua Padre Vieira, nº 600, apto 52
Bosque
Campinas – SP
kcecon@cliente.caixa.com.br

Brasileira
Casado
Data Nasc. 18/05/1978
Telefone: (19) 3231-3816
Celular : (19) 9613-1314

ESCOLARIDADE

Mestre em Química Ambiental

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 2003

Licenciado em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 2001

Bacharel em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 2000

CONGRESSOS

- 1º Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria – 09 a 13/04/2000 – Poços de Caldas – MG.
Título do trabalho – *“Ação quelante de sílica modificada com grupos aminados sobre íons de cobre e cobalto – Dados termoquímicos”*
(APRESENTADO NA FORMA DE POSTER E ORAL)
- 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 23 a 26/05/2000– Poços de Caldas - MG.
Título do trabalho – *“Interação de sulfatos de cobre e de cobalto com crisotila lixiviada contendo grupos aminados imobilizados”*
(APRESENTADO NA FORMA DE POSTER)
- 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 23 a 26/05/2000– Poços de Caldas - MG.
Título do trabalho – *“Reação de crisotila lixiviada com organossilanos”*
(APRESENTADO NA FORMA DE POSTER)
- 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 20 a 23/05/2002– Poços de Caldas - MG.
Título do trabalho – *“Forno de Microondas ou Blocodigestor? Comparação na eficiência de digestão para determinação de metais pesados em material vegetal”*
(APRESENTADO NA FORMA DE POSTER)

- 12th International Conference on Heavy Metals in the Environment – 26 a 30/05/2003 – Grenoble – França.

Título do trabalho – “Urban Influence on litterfall trace metals fluxes in the Atlantic forest of São Paulo (Brazil)”

(APRESENTADO NA FORMA ORAL)

PUBLICAÇÃO

Fostier A.H., Cecon K., Forti M.C. (2003). Urban Influence on litterfall trace metals fluxes in the Atlantic forest of São Paulo (Brazil). *Journal de Physique IV*, France, 107: 491- 494, Part 1, May.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO	01
2.0 OBJETIVOS	07
3.0 ÁREAS DE ESTUDO	08
3.1 <i>PEFI</i>	08
3.2 <i>Cunha</i>	12
4.0 COLETA	15
4.1 Escolha do número de amostras	15
4.2 Amostragem	19
4.2.1 Amostragem de serapilheira	19
4.2.2 Amostragem de solo	20
5.0 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	21
5.1 Pré-tratamento das amostras	21
5.2 Digestão de amostras	22
5.2.1 Digestão de amostras vegetais	22
5.2.2 Digestão de amostras de solo	23
5.3 Descontaminação do material utilizado	24
6.0 ANÁLISES QUÍMICAS	25
6.1 Determinação da concentração de metais	25
6.2 Determinação da exatidão e repetibilidade do método analítico	25
7.0 RESULTADOS	27
7.1 Serapilheira depositada	27
7.2 Determinação da exatidão dos métodos analíticos	31
7.2.1 Determinação da exatidão do método de determinação de metais pesados em material vegetal	31
7.2.2 Determinação da exatidão do método de determinação de metais pesados em solos	32
7.3 Determinação da repetibilidade do método de determinação de metais pesados em material vegetal	33
7.4 Concentração dos metais na serapilheira	38
7.5 Determinação do fluxo dos metais via serapilheira	46
7.6 Concentração dos metais em solos	52
7.7 Estoque dos elementos presentes no solo superficial	55
7.8 Balanço de massa para Fe, Cu, Zn e Mn	57
8.0 INTEGRAÇÃO DE RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
9.0 CONCLUSÃO	69
10.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1.0 INTRODUÇÃO

Os metais pesados, conhecidos pelo seu alto potencial tóxico, quando em concentrações anômalas, ficam em segundo lugar em importância ambiental, perdendo apenas para os pesticidas (Wang, 1985).

Alguns metais, necessários para os seres vivos em micro quantidades, são chamados micro-nutrientes sendo os principais o Fe, Mn, Sn, Zn, B, Cu, Mo. Porém, eles podem ser tóxicos em altas concentrações. Os metais traço de maior potencial tóxico são Pb, Cd, Cr, Ta e Hg. Alguns têm sido ligados a graves problemas de saúde humana tais como o câncer, problemas cardíacos, distúrbios neurológicos etc...

Metais micro-nutrientes essenciais como Cu, Zn e Sn podem exercer um caráter tão tóxico quanto Pb ou Cd, dependendo das suas concentrações.

Uma característica que justifica o estudo da mobilidade e acúmulo de metais dentro de um ecossistema é o fato de que alguns deles se concentram em organismos vivos (bioacumulação) e exercem progressivo aumento da sua ação tóxica (Wang, 1985). Esta contaminação constitui um grande perigo para os ecossistemas e a saúde humana, uma vez que a dinâmica destes elementos ainda não pode ser controlada na prática, fazendo com que, muitas vezes, as intoxicações se processem lentamente, somente sendo identificadas de forma clara após anos ou décadas (Nriagu, 1988).

Os metais presentes nos solos de floresta têm principalmente origem natural endógena e deposição atmosférica. Quando presentes na atmosfera, seja como partículas ou como vapores, eles podem ser de origem natural ou antrópica. Entre as fontes antrópicas de metais para a atmosfera destacam-se, principalmente, as atividades de mineração, a queima de combustíveis fósseis, a produção de cimento, as indústrias metalúrgicas e a combustão de resíduos sólidos. A atmosfera é atualmente

reconhecida como sendo um compartimento chave no transporte dos elementos traço até os ecossistemas mais remotos. Segundo Forstner (1995), a atmosfera é uma fonte de contaminação dos solos particularmente importante para Cd, Cu, Hg, Pb e Zn.

Para avaliar os efeitos destes metais sobre os ecossistemas florestais é importante obter informações sobre a concentração dos elementos e os fluxos pelos quais eles transitam no sistema atmosfera/vegetação/solo. É de suma importância também, distinguir as fontes externas (atmosfera) e internas (solo), bem como os mecanismos de transferência (deposição, absorção).

A deposição atmosférica pode se dar por via úmida (chuva, neblina) ou por via seca (gases, aerossóis). Em florestas, a superfície foliar (também conhecida como dossel) atua como concentrador de deposição seca em razão da ampla área de interceptação e pode, desta maneira, ser enriquecida com elementos de origem atmosférica. Os fluxos de entrada dos elementos nos solos de florestas têm como origem, entre outros: a água de transprecipitação (água de chuva que chega até o solo após ter atravessado o dossel) geralmente enriquecida em elementos, e a serapilheira.

A serapilheira consiste em todo material vegetal que se desprende da vegetação e se desloca para o solo. É composto majoritariamente por folhas e galhos e constitui uma importante fonte de nutrientes para o solo, representando a quase totalidade da fonte de matéria orgânica para o mesmo.

Além de matéria orgânica, a serapilheira também é importante fonte de elementos como Cálcio, Potássio, Magnésio, Fósforo e Sódio, tomando-se assim uma fonte de macronutrientes para o solo (Hoenig, 1995).

Muitos autores já apontaram também, a importância da serapilheira no fluxo de metais pesados. Lindberg (1996), por exemplo, estimou que 80% da deposição total de

Mercúrio de uma floresta do Tennessee (EUA) se dava por via de serapilheira. Em uma remota região da Finlândia, Ukonmaanaho e Starr (2000), estimaram que 16% do Cu, 17% do Cd, 23% do Pb, 42% do Ni e 61% do Zn foram depositados num solo de floresta por via de serapilheira.

Após sua decomposição e mineralização, os compostos dissolvidos entram na fase líquida do solo, podendo então, ser reincorporados à vegetação por via radicular, adsorvidos na fase mineral ou orgânica (húmus) do solo, ou ainda transportados até as camadas mais profundas do solo, podendo inclusive atingir lençóis freáticos. O componente do fluxo oriundo da serapilheira corresponde, então, a um fluxo interno ligado à ciclagem de elementos no sistema solo/vegetação. Porém, inclui também uma parte da deposição atmosférica seca, a qual pode representar uma porcentagem importante do fluxo total de entrada de um determinado elemento para o solo da floresta. A serapilheira constitui, assim, um importante compartimento de transferência dos elementos entre atmosfera e solo e entre solo e vegetação (Ukonmaanaho *et alii*, 2001).

Por todos os argumentos acima descritos é fácil entender porque a Mata Atlântica é uma forte candidata a ter o seu fluxo de metais pesados estudado. É um ecossistema ameaçado, e que, constituído por diversos rios (assim como suas nascentes), possui uma alta pressão demográfica.

A Mata Atlântica abriga as nascentes dos rios Paraná, Tietê, São Francisco, Ribeira de Iguape e Jequitinhonha, todos abastecendo cidades com milhares de habitantes. Somente a região de Mata Atlântica abriga mais de 120 milhões de habitantes das grandes metrópoles e de comunidades indígenas, caiçaras, ribeirinhas e quilombolas. Juntamente com a Amazônia representa um terço das florestas tropicais

remanescentes do planeta e possui 10 mil plantas, sendo 50% delas endêmicas (ou seja, só ocorrem nesse bioma). Registra o maior número de espécies de árvores por hectare, recorde obtido pelo sul da Bahia onde foram catalogadas 450 espécies em um hectare, uma diversidade de madeiras maior do que a floresta amazônica. Isso coloca as Florestas úmidas da Costa do Descobrimento (BA) como uma das vegetações mais ricas da Mata Atlântica em biodiversidade (Fundação SOS Mata Atlântica).

Ela também é constituída por diferentes tipos de formações florestais, ilhas costeiras e oceânicas, ecossistemas associados, como a restinga e os manguezais e é a terceira floresta tropical mais ameaçada do planeta, depois da Nova Caledônia (Oceania) e Madagascar (África). Dentre as 202 espécies de animais sob o risco de extinção no Brasil, 171 vivem na Mata Atlântica. Possui uma fauna altamente diversificada, com várias espécies sob cuidados especiais de conservação que incluem 120 mamíferos, como a onça pintada, jaquaticara, cachorro-do-mato-vinagre, lontra, mono-carvoeiro e Guariba, provavelmente o maior número do Brasil.

Outrora a Mata Atlântica já cobriu 15 % de todo território nacional, desde o sudeste de Santa Catarina até o sudeste do Rio Grande do Norte e hoje devido à ação antrópica está reduzida à cerca de 7% da mata original (Tirapeli, 2000). A figura 1 mostra regiões de remanescentes florestais da Mata Atlântica.

Curiosamente, a grande exceção de Mata Atlântica continuada ocorre hoje, exatamente no litoral dos três Estados de maior desenvolvimento, no trecho entre Rio de Janeiro, passando por São Paulo até o Paraná. A Serra do Mar foi totalmente tombada, assim como todos os remanescentes de Mata Atlântica do Estado de São Paulo (Ab'Saber, 1987).

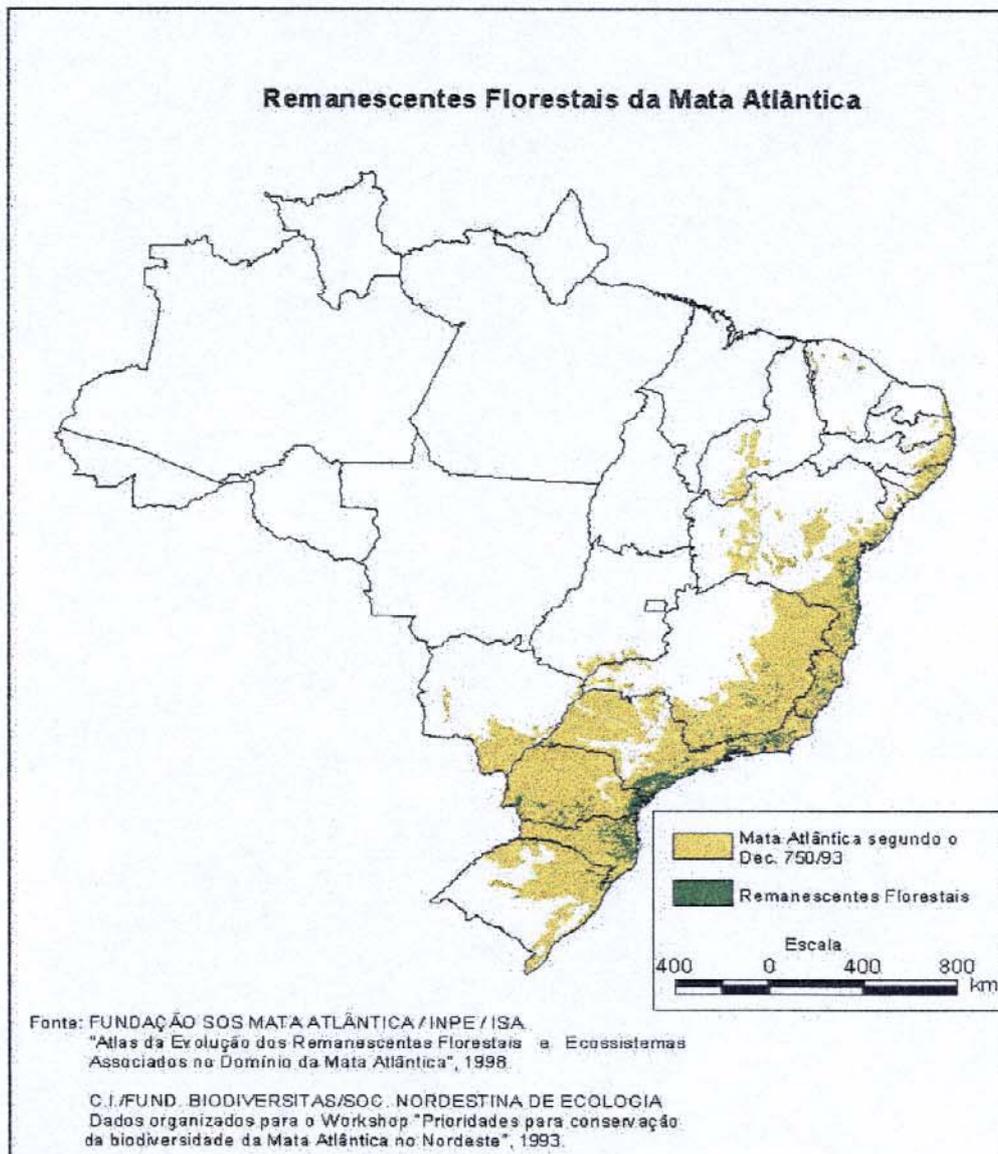


Figura 1: Mata Atlântica depois de 500 anos de desmatamento.

As reservas de Mata Atlântica no Sudeste Brasileiro foram consideradas Patrimônio da Humanidade em 1991. De todas as formações vegetais encontradas no Brasil a Mata Atlântica vem sendo a mais afetada pelas emissões veiculares e

industriais, pois os grandes aglomerados urbanos do país localizam-se próximos à região costeira, na área de ocorrência desse bioma (Pompéia, 1998).

2.0 OBJETIVOS

- 1- Determinar as concentrações de elementos traço (Fe, Mn, Zn, Cu, Cr, Pb, Cd e Hg) na serapilheira em duas áreas de Mata Atlântica: uma sob influência antrópica da região metropolitana de São Paulo (PEFI) e uma área de referência (Cunha). A partir da concentração dos elementos e da quantificação da biomassa depositada, quantificar os fluxos destes elementos nos solos e suas variações sazonais.
- 2- Avaliar a influência antrópica sobre estes fluxos, comparando os resultados obtidos entre os dois sítios de estudo.
- 3- Avaliar a participação da serapilheira no fluxo total dos elementos traço.

3.0 ÁREAS DE ESTUDO

As áreas escolhidas para a implantação do programa de coleta deste trabalho encontram-se, respectivamente, no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e no Parque Estadual da Serra do Mar/Núcleo Cunha (Cunha). A primeira sofre influência antrópica enquanto que em Cunha, estudos mostraram que ela não pode ser evidenciada, o que permite considerar essa última como natural (Bourotte *et alii*, 2001).

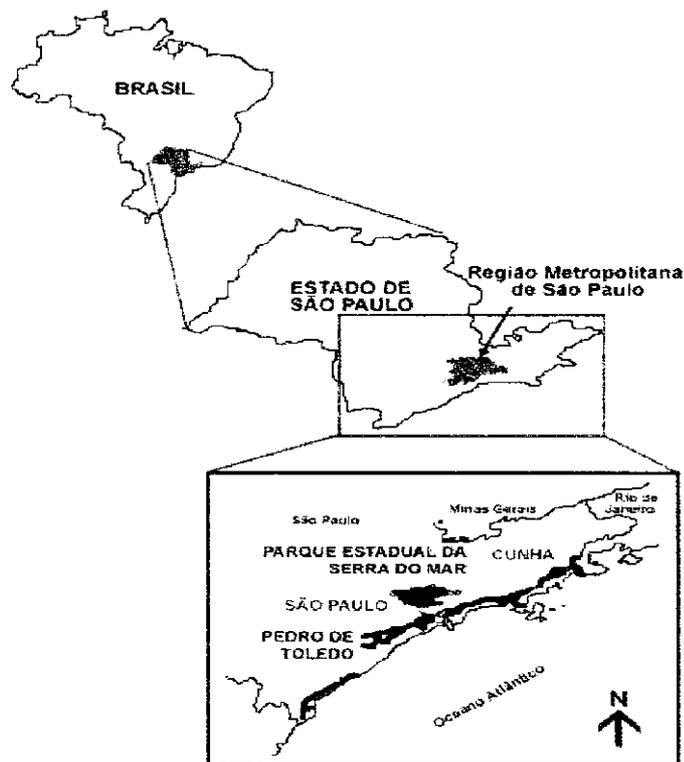


Figura 2: Locais de coleta de serapilheira e solo dentro do Brasil (Bourotte *et alii*, 2001).

3.1 PEFI

A área da reserva biológica do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), localizada na borda sudeste da bacia sedimentar de São Paulo, na altura das coordenadas $23^{\circ}39'S$ e $46^{\circ}37'W$, apresenta altitude média de 798 m e área total de

549,31 ha, distando cerca de 50 km do mar. Situa-se sobre rochas cristalinas contendo basicamente gnaisses e secundariamente micaxistos o/ou metarenitos de médio grau metamórfico. Sobre essas rochas cristalinas ocorrem, predominantemente no PEFI, argilas, areias e cascalhos, pertencentes à Formação São Paulo (Forti, 2002).

O relevo apresenta forma ondulada, altitudes entre 770 m e 825 m e topografia pouco movimentada, fazendo parte das colinas dos rebordos do espigão central da cidade de São Paulo. Os solos são do tipo latossolo vermelho-amarelo fase rara e provêm de filitos, xistos e rochas granito-gnáissicas. As análises químicas de amostras de solo coletadas em duas áreas florestadas demonstraram tratar-se de solos pobres em termos de fertilidade química, fortemente ácidos e que apresentam elevada saturação por alumínio (solos álicos). O fósforo apresenta valores baixos em todos os horizontes, esse fato mostra que o mesmo é um fator limitante para a vegetação local, já que o fornecimento deste elemento pelo material de origem é baixíssimo (Forti, 2002).

O clima sofre influência tanto de sistemas extratropicais quanto tropicais. A precipitação anual considerada normal na área é da ordem de 1318 mm. A temperatura média do mês mais frio é 18^oC e a do mais quente é 22^oC.

Por meio do déficit hídrico de uma região é possível definir o período de seca e de chuva da mesma. Medidas de precipitação mensais de junho de 1999 até julho de 2002 foram realizadas no PEFI pela estação meteorológica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP (IAG/USP). Por meio desses resultados foi possível definir os meses representativos para a época de chuva e época de seca.

Durante a época de estudo a precipitação variou conforme mostrado na figura 3.

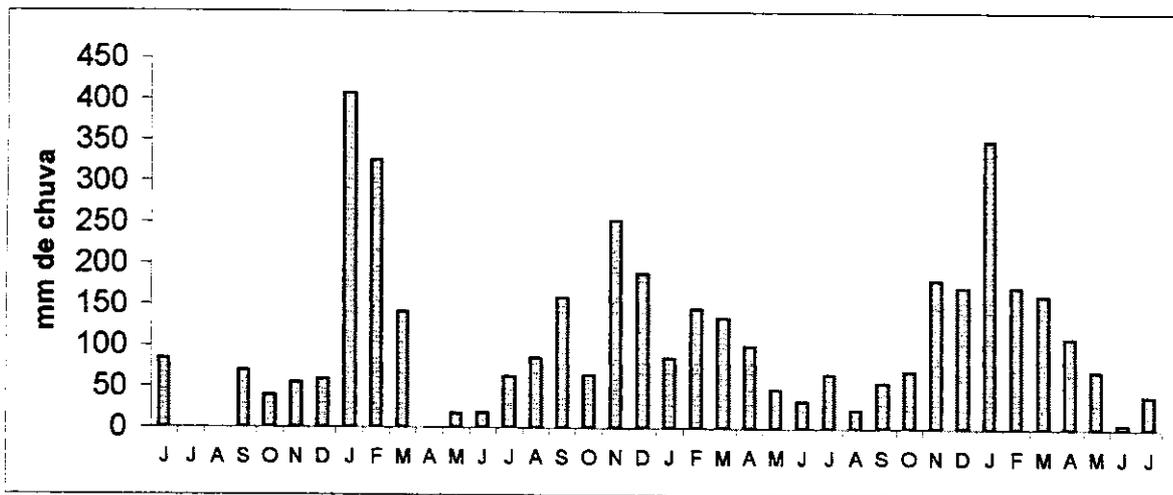


Figura 3: Precipitação obtida no PEFI de junho de 1999 até julho de 2002.

Os meses com maior altura pluviométrica estão entre novembro e abril e os meses de maior quantidade de seca estão entre maio e outubro. Baseado na altura pluviométrica do período analisado na figura 2 foram definidos os respectivos períodos de chuva e de seca no PEFI considerados nesse trabalho.

Estudos fitossociológicos realizados por Struffaldi-De-Vuono (1985) demonstraram que a floresta encontra-se em estágio de sucessão da formação florestal climática da encosta atlântica, em que não há predomínio de qualquer família, onde cada espécie tem importância reduzida e, dessa maneira, alto índice de diversidade. Estes estudos indicaram ainda que a vegetação está em estágio de subclímax retrógrado, onde a redução da vitalidade dos indivíduos arbóreos vem permitindo a proliferação de plantas mais agressivas e menos exigentes, como cipós e bambus, muito provavelmente, pela constante emissão de poluentes atmosféricos oriundos das atividades urbanas e industriais circundantes. Na figura 4 é possível ver um mapa do PEFI mostrando a distribuição da vegetação e a localização do sítio de estudo.

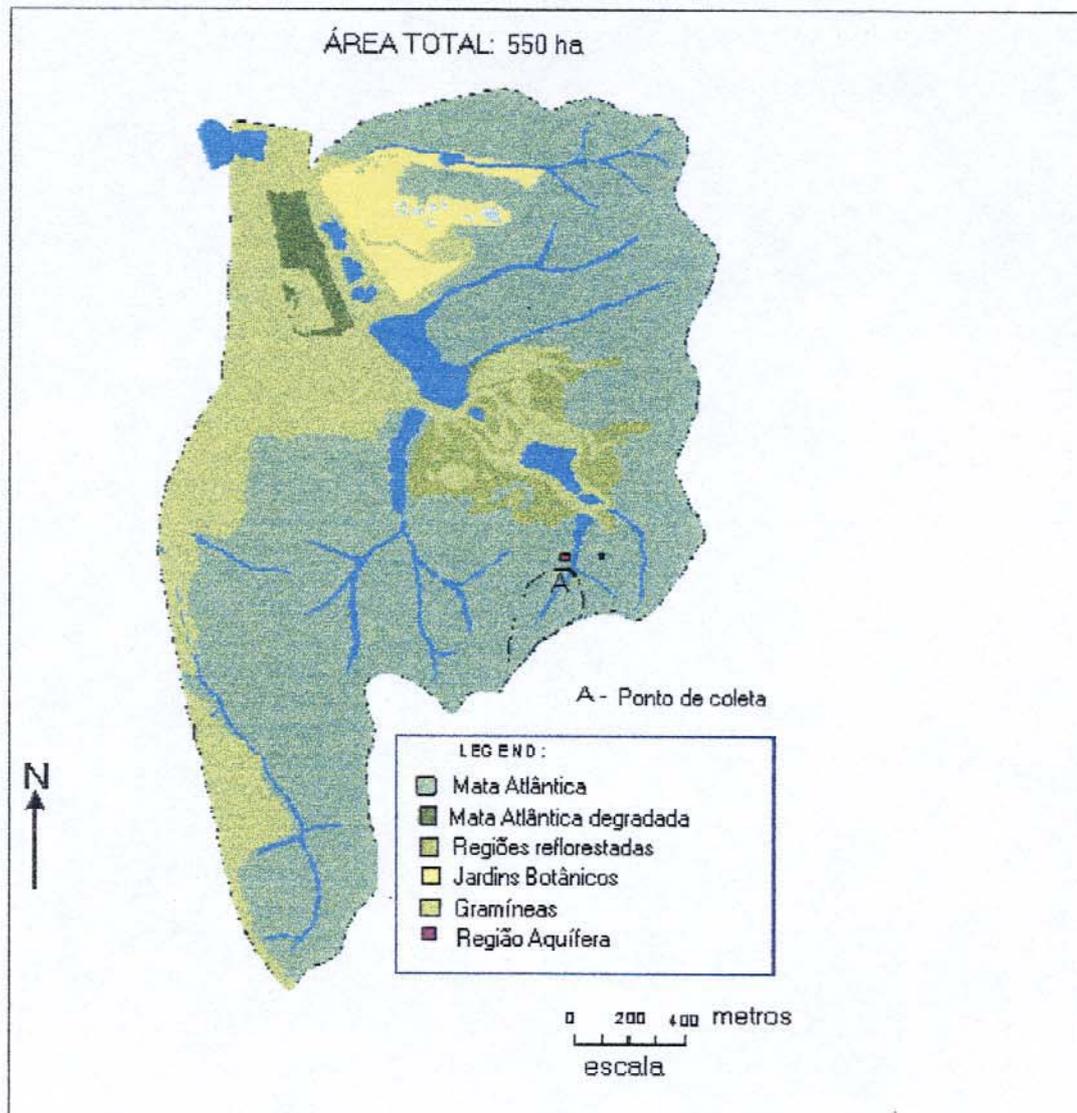


Figura 4: Distribuição vegetal e dos corpos d'água do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga e localização do sítio de estudo (Reis, 1998).

A área do PEFI engloba quatro sub-bacias do riacho do Ipiranga que deságuam no rio Tamandateí que, por sua vez é afluente do rio Tietê, fazendo parte, portanto, da grande sub-bacia do alto rio Tietê. As nascentes alimentam nove reservatórios antes de formar o curso principal sob a Rodovia dos Imigrantes, o qual percorre cerca de 7 km sob duas avenidas, até aflorar na parte frontal do museu do Ipiranga (Forti, 2002).

3.2 Cunha

A área do Núcleo Cunha encontra-se a nordeste do estado de São Paulo, na Serra do Mar a cerca de 2000 m de altitude, localizando-se na região das cabeceiras do rio Paraibuna e na margem direita do rio Paraitinga, entre os paralelos 23°13'28" e 23°16'10" S e os meridianos 45°02'53" e 45°05'15" W estando cerca de 15 km da costa.

A formação geológica encontrada nessa região pertence ao complexo cristalino brasileiro de idade Pré-Cambriana contendo granitos, gnaisses, xistos cristalinos e diabásicos da era mesozóica. Na região do vale do rio Paraíba (bacia do Taubaté), encontra-se a formação Taubaté composta por sedimentos arenosos de lagos e rios. Na planície de inundação ao longo do rio são encontrados sedimentos aluvionares.

A topografia da região alta compreende montanhas baixas com inclinação acentuada e picos arredondados; na parte intermediária e ao nível dos sopés, as inclinações têm gradiente baixo, da ordem de 10 a 20 graus; a densidade de drenagem é baixa e a aparência da paisagem é ondulada (Forti, 2002).

Os solos encontrados na região têm profundidade de até 2 m com coloração desde o marron amarelado ao avermelhado, bem intemperizados e contendo grãos de quartzo. Esses solos são do tipo massapê, sendo um tipo intermediário entre o Latossolo ácido e o Podzol vermelho-amarelo, este dominante nas partes altas (Reis, 1998).

A bacia de estudo tem 36,7 ha de área de drenagem, com declividade média de 6,6% no canal e 25,8% na bacia. O comprimento do rio principal é 920 m e a altitude varia entre 1050 e 1170 m em relação ao nível do mar. Essa bacia foi descrita e estudada por Arcova *et alii* (1993).

A temperatura média máxima é de 26°C e a mínima é de 16°C. A precipitação média anual é de 1500 mm. Essa região pode ser classificada como de clima tropical úmido.

Medidas de precipitação mensais de maio de 2000 até outubro de 2002 foram obtidas em Cunha através de uma estação meteorológica automática. A partir desses resultados foram classificados os meses que são mais representativos da época de chuva e da época de seca.

Durante o período descrito a precipitação variou conforme mostrado na figura 5.

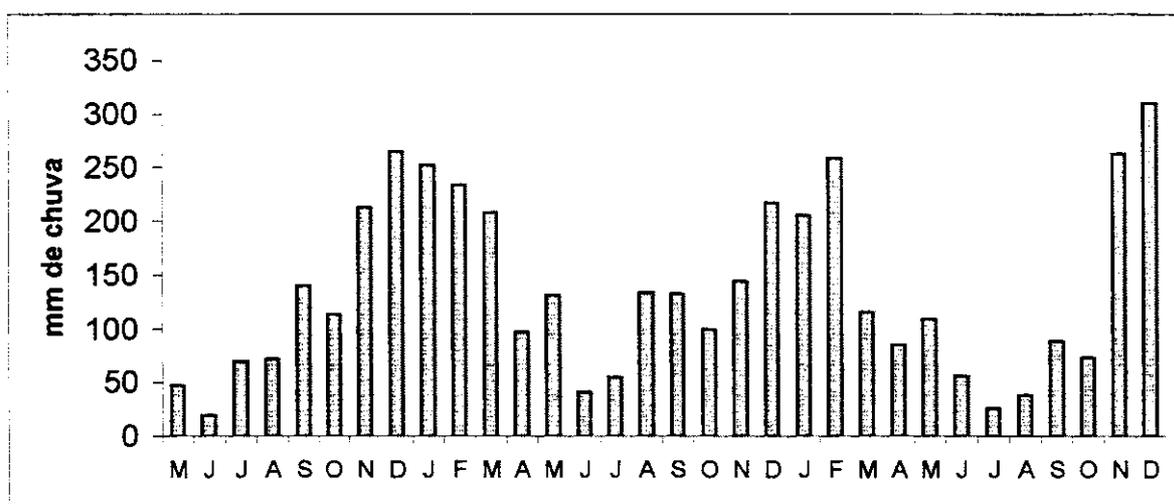


Figura 5: Precipitação obtida em Cunha de maio de 2000 até dezembro de 2002.

Ocorreu uma relativa concordância entre os períodos de precipitação de Cunha e PEFI, ambos possuem a variação sazonal de um ano hidrológico típico. Pode-se então estimar que os meses de maio a outubro são representativos da época de seca e que os meses de novembro a abril são representativos da época de chuva. Esses meses

serão considerados, nesse trabalho, como os respectivos períodos de seca e chuva, também para Cunha.

A vegetação é composta por floresta natural secundária resultante da exploração madeireira ocorrida há aproximadamente 50 anos. Na região, em geral nos topos das montanhas, são encontradas florestas de araucárias (regiões altas, acima de 1200 m) e a média altitude encontram-se capoeiras (vegetação secundária) e, também, algumas áreas de reflorestamento. Entretanto, nessa bacia, ainda não existe um levantamento florístico que permita caracterizar a cobertura vegetal (Forti, 2002).

4.0 COLETA

4.1 Escolha do número de amostras

Em um trabalho analítico é muito importante definir o número de amostras necessárias para se obter um valor representativo da população de interesse, já que muitas análises demandariam muito trabalho, tempo e recursos financeiros. Por outro lado, ele também não pode ser muito pequeno já que isso poderia comprometer a sua representatividade. É comum esse tipo de problema na determinação de metais pesados em solos (Keith, 1990).

O solo é uma complexa mistura de sólidos, líquidos e gases, muito conhecido por ser uma matriz ambiental de alta heterogeneidade (Sparks, 1995). Os metais pesados presentes no solo estão ao nível de traço, o que aumenta ainda mais a variação dos resultados, já que quanto menor a concentração do analito, existe uma maior variabilidade analítica (Maynard, 1990).

A porcentagem de erro aceitável nesses casos depende da faixa de concentração na qual o analito se encontra. De acordo com Maynard (1990) elementos como o Ferro que possuem uma concentração no solo de 1-3% têm um coeficiente de variação aceitável de 4%. Elementos que estão presentes na ordem de ppm, como Mn, Cu, Zn, Pb e Cr possuem um erro aceitável de 20%. Já elementos como Cádmio e Mercúrio que podem atingir concentrações da ordem de ppb teriam um erro aceitável de 40% (Maynard, 1990).

Para calcular o número necessário de amostras para se obter os coeficientes de variação aceitáveis nos solos de Cunha e PEFI, foram necessárias as medidas realizadas na época de seca (coleta 1) como medidas preliminares. Um fato que deve ser mencionado é que foram feitas amostras compostas, misturando partes das 12

amostras em uma única amostra. Os valores de concentração das amostras compostas são muito próximos da média dos valores das 12 amostras, indicando que é possível obter uma amostra composta perfeitamente representativa de todas as amostras que a compõe.

O cálculo do tamanho do espaço amostral necessário foi realizado através da fórmula descrita por Neto *et alii* (2001):

$$N \geq [(t \cdot cv) / \Delta]^2$$

Onde:

N = Número mínimo de amostras necessárias.

t = Valor de t (95%) dependente de N preliminar.

Δ = Coeficiente de variação desejado.

cv = Coeficiente de variação obtido com N preliminar.

O valor de N preliminar é 12, pois foi o número de amostras analisadas na primeira amostragem de solo. Sendo assim, o valor utilizado para t foi o valor de t para 11 graus de liberdade: 2,20. O coeficiente de variação obtido (cv) para cada elemento em cada sítio de estudo está presente na tabela 15, com exceção do Cd, cuja concentração se encontrava abaixo do limite de detecção. O valor de Δ depende da faixa de concentração do elemento analisado. A tabela 1 mostra os valores de N calculados para obter os coeficientes de variação aceitáveis conforme Maynard (1990).

Tabela 1: Número de amostras (N) mínimo para se obter os coeficientes de variação (cv) aceitáveis por Maynard (1990) nos dois sítios de estudo.

Elementos	cv Cunha	cv Pefi	Δ	N (CUNHA)	N (PEFI)
Fe	39%	24%	4%	456	168
Mn	70%	39%	20%	59	18
Zn	98%	98%	20%	116	116
Cu	26%	12%	20%	8	3
Pb	25%	12%	20%	8	3
Cr	28%	15%	20%	10	3
Hg	18%	20%	40%	3	3

Como o solo do PEFI possui um menor coeficiente de variação para a maioria dos metais, era esperado que fosse necessário um menor número de amostras. É importante lembrar que o número de amostras indicado na tabela 1 é o número mínimo necessário para se obter o Δ especificado, ou seja, o valor deveria ser igual ou maior ao valor de N encontrado.

Elementos como o Ferro que possuem um Δ pequeno (4%) necessitam de um grande número de amostras, enquanto que elementos com um alto Δ (Hg, 40%) tiveram um número reduzido de amostras necessárias. O menor valor indicado na tabela foi 3, pois é o menor valor possível para se obter um desvio padrão.

O Zn foi o elemento de maior coeficiente de variação. Para se atingir um coeficiente de variação de 20% seriam necessárias cerca de 120 amostras. Essa situação se repete em ambos os sítios, e é ainda mais crítica no período de chuva (Tabela 15) onde o coeficiente de variação pode chegar a quase 140%. Essa alta heterogeneidade do elemento Zn é, aparentemente, uma característica natural dos solos dos sítios analisados.

Alguns elementos precisaram de um número menor do que 12 amostras, mesmo possuindo um desvio acima do indicado por Maynard (1990). Isso ocorre porque o cálculo descrito por Neto *et alii* (2001) não inclui o valor de N preliminar, uma vez que considera somente o coeficiente de variação envolvido como se fosse um valor intrínseco da amostra, porém, estatisticamente, o coeficiente de variação deverá ser próximo do valor desejado se forem coletados o número de amostras mínimo indicados na tabela 1.

Apesar de alguns metais necessitarem de um número menor do que 12 amostras, como é o caso do Cu, Pb, Cr e Hg, os demais elementos necessitam de um número muito grande de amostras para se obter a variação aceitável por Maynard (1990). Isso ocorre com o Fe, Mn e Zn. Devido a isso, decidiu-se manter o número de coletas igual a 12 na análise de solo, pois um maior número de amostras seria inviável. Assim, os coeficientes de variação do Fe, Mn e Zn não iriam aumentar e os do Cu, Pb, Cr e Hg iriam seguramente ter um erro próximo aos limites aceitáveis por Maynard (1990).

4.2 Amostragem

4.2.1 Amostragem de serapilheira

Em cada área de estudo foram instalados quatro coletores de folhas. Os coletores foram colocados numa área onde também foram coletadas amostras de água de chuva e transprecipitação por Forti (2002). Esses coletores possuem lados de madeira de 30 cm de altura e fundo de nylon com área de 1 m², com malha de 1,5 mm. Eles foram colocados a 20 cm da superfície do solo e foram confeccionados no Instituto de Química da Unicamp. Uma foto de um dos recipientes coletores está apresentada na figura 6. No total, foram instalados oito coletores, sendo quatro no PEFI e quatro em Cunha, e a instalação ocorreu em abril de 2001. As coletas foram iniciadas em maio de 2001 e finalizadas em abril de 2002. Uma vez por mês o material retido nos coletores foi coletado em sacos plásticos ("zip-lock") utilizando-se luvas descartáveis.



Figura 6: Recipiente coletor de serapilheira.

4.2.2 Amostragem de solo

Para a caracterização dos solos foram realizadas duas coletas: uma em época de seca (29/10/2001) e a segunda em época de chuva (30/04/2002). As coletas foram realizadas na área onde se encontravam os coletores de folhas. O solo é reconhecido por ser uma das matrizes ambientais de maior heterogeneidade, por essa razão 12 amostras foram coletadas em cada área, seguindo um procedimento de coleta sistemático mostrado na figura 7. O solo superficial (0-10 cm) foi coletado em saco plástico "zip-lock" utilizando-se luvas descartáveis e uma pá de plástico. As amostras foram, então, levadas para o laboratório e armazenadas a 4°C até o pré-tratamento.

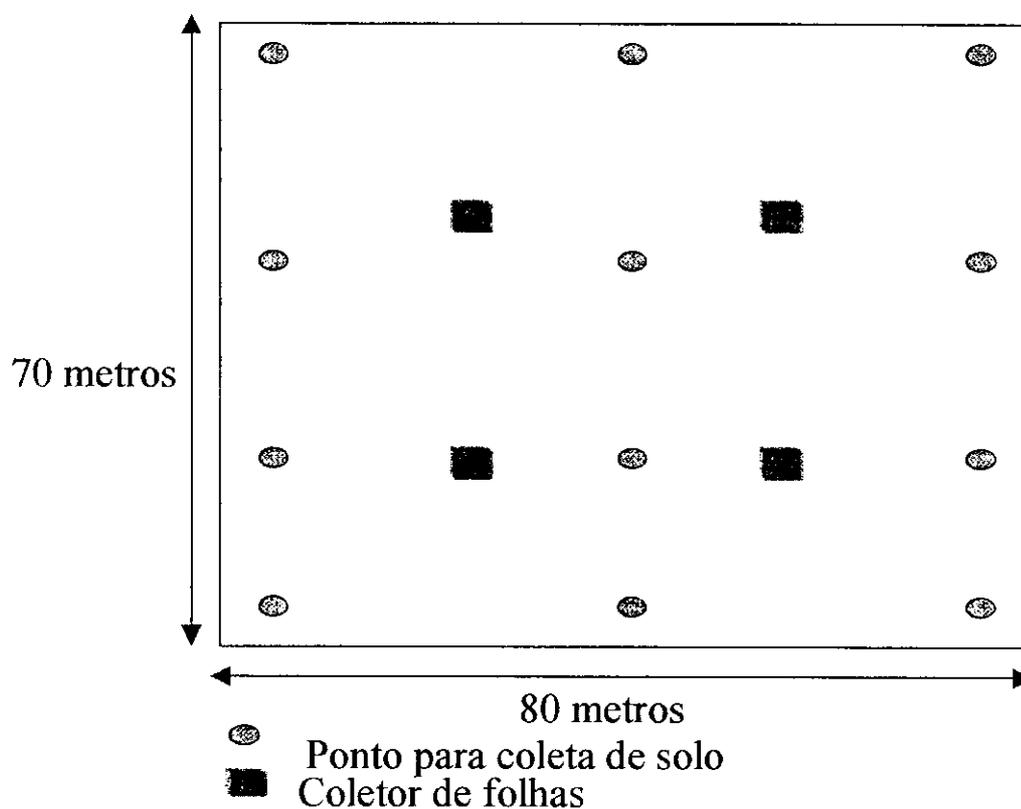


Figura 7: Esquema da distribuição dos pontos de coleta de solos.

5.0 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1 Pré-Tratamento das amostras

O pré-tratamento da amostra de serapilheira consistiu em retirar o material coletado do saco plástico e colocá-lo em uma bandeja de vidro específica para cada ponto de amostragem. Esse material foi então pesado em uma balança semi-analítica AM 5500 e, em seguida, seco em estufa a 60^oC durante 24 horas. Segundo Markert (1995) à pressão atmosférica normal e em uma temperatura entre 50-60^o C não ocorre perda de elementos voláteis na matriz, como Hg em folhas, por exemplo.

Depois de seco, o material foi pesado novamente para se obter tanto a umidade da amostra em cada ponto quanto o total de matéria seca depositada. Logo em seguida, o material vegetal da serapilheira foi separado em três partes: folhas, galhos e miscelânea. A miscelânea é uma mistura de flores, casca, insetos e material biológico não identificado. Cada parte foi pesada e a contribuição de cada uma foi calculada em porcentagem da massa total de serapilheira depositada. Depois da secagem e discriminação do material cada sub-amostra foi moída em moinho de Bolas TE-350 Tecnal com Câmara de Teflon ou Nylon.

Como as amostras de solos foram digeridas úmidas, não houve a necessidade de pré-tratamento destas amostras. O teor de umidade foi determinado sobre quatro alíquotas de 5 gramas, secas em estufa a 110^oC , durante 24 horas.

5.2 Digestão das amostras

5.2.1 Digestão de Amostras vegetais

Para permitir a subsequente determinação dos metais, exceto o Hg, as amostras foram decompostas em forno de microondas industrial *Provecto* com frasco fechado de Teflon de acordo com o método adaptado de Rodushkin *et alii* (1999). Foram adicionados cerca de 0,3 gramas de amostra em um frasco de Teflon, no qual adicionaram-se, também, 5 mL de ácido nítrico concentrado, 0,5 mL de água deionizada pelo sistema MilliQ e 0,2 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v). Depois de 20 minutos o vaso foi submetido a um programa do forno de microondas tipo cavidade: 5 min @ 400 W, 2 min @ 790 W, 4 min @ 320 W e 3 min @ 0 W (adaptado de Kingston e Jassie, 1988). Após esse procedimento, o frasco foi resfriado a temperatura ambiente, aberto e a solução foi aquecida a 90°C durante 2 horas em uma chapa para diminuir o volume. Após esse tempo o material foi transferido para um balão de 25 mL e seu volume completado com água deionizada pelo sistema MilliQ e transferido para um frasco de polietileno onde foi estocado em geladeira até a análise.

Para a determinação do Hg, as amostras foram digeridas seguindo um método adaptado de Rodushkin *et alii* (1999). No método adaptado 1 g de material vegetal foi adicionado em um frasco aberto de Teflon; em seguida, 10 mL de ácido nítrico concentrado e 1 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v) foram adicionados no frasco. Depois de 30 min este frasco foi colocado no blocodigestor, e a mistura aquecida a 75°C, durante 2 horas. Após resfriado o material foi colocado em um balão de 50 mL e o volume completado com água deionizada pelo sistema MilliQ.

5.2.2 Digestão de Amostras de solos

Os solos coletados foram descongelados e, então, digeridos segundo o método adaptado da EPA 3050B para análise por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma (ICP-OES). O método consiste em adicionar num frasco de decomposição aproximadamente 1,5 g de amostra úmida, 5 mL de água deionizada pelo sistema MilliQ, 5 mL de ácido nítrico concentrado, aquecer a amostra a 95°C por 15 min (sem ferver), adicionar mais 5 mL de ácido nítrico concentrado e, logo em seguida, aquecer novamente durante mais 30 min. Esse procedimento foi repetido até não se observar mais a emissão de fumos marrons ao se adicionar ácido nítrico na amostra. O aquecimento continuou durante duas horas ou até a redução do volume de amostra em 5 mL. Logo em seguida, foram adicionados 3 mL de água deionizada pelo sistema MilliQ e 2 mL de peróxido de hidrogênio (30% v/v). A adição de peróxido persistiu até que não fosse mais observada efervescência ou até que a amostra mudasse de aparência (não podem ser adicionados mais do que 10 mL). Depois, mais 10 mL de ácido clorídrico foram adicionados e, novamente, o volume final foi reduzido para 5 mL. Logo em seguida, a amostra foi filtrada em um balão de 50 mL, o volume completado com água deionizada pelo sistema MilliQ e transferido para um frasco de polietileno onde foi estocado em geladeira até a análise.

Para a determinação de mercúrio as amostras de solo foram digeridas segundo o método adaptado da EPA 3050B. Esse método consiste em adicionar a 1,5 g da amostra úmida, 10 mL de água deionizada pelo sistema MilliQ, 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado e 10 mL de permanganato de potássio (7,5% m/v). Após 15 min, adicionaram-se 5 mL de uma solução de persulfato de potássio (8% m/v). A mistura foi então aquecida durante duas horas, a 95°C, e os

frascos tampados com vidros de relógio durante o aquecimento. Após a solução esfriar, o excesso de oxidante foi eliminado com a adição de 5 mL de cloridrato de hidroxilamina (15% m/v). As análises foram efetuadas em um sistema de absorção atômica de vapor frio, adaptado para análise por injeção em fluxo. Como os resultados foram expressos em base seca, tomou-se o cuidado de secar, à parte, uma porção da amostra a 110° C e, então, corrigir o resultado obtido para a amostra "in natura".

5.3 Descontaminação do material utilizado

Todo material utilizado (câmara de moagem, vidrarias, frascos plásticos, digestores, etc...) para o preparo das amostras foi previamente descontaminado antes de ser usado. A descontaminação dos frascos de decomposição foi feita a quente no forno de microondas com HNO₃ (10% v/v); o restante do material foi descontaminado em banho de ácido nítrico (10% v/v) durante, no mínimo, 24 horas. Depois, esse material foi lavado seis vezes com água deionizada pelo sistema MilliQ (com 18,2 MΩ.cm) e seco em capela de fluxo laminar.

6.0 ANÁLISES QUÍMICAS

6.1 Determinação da concentração de metais

Em amostras de solo a concentração de todos os metais de interesse, exceto a do Hg, foi determinada pela técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma (ICP-OES), utilizando um equipamento Perkin Elmer-3000 DV. Em amostras vegetais, metais de menor concentração como Cr, Pb e Cd foram determinados pela técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS) utilizando um equipamento Perkin Elmer (AAAnalyst 600). Os fornos utilizados possuíam plataforma, e foram utilizados 10 µL de modificador, juntamente com 20 µL de amostra em cada análise. A composição do modificador era de 0,5% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e 0,03% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

A concentração de Hg foi determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com geração de Vapor a Frio (CVAAS, Buck Scientific-Mercury Analyser Vapor 400-A), utilizando SnCl_2 (10% m/v) como redutor e N_2 como gás de purga.

A calibração dos equipamentos foi feita com curvas analíticas de calibração preparadas a partir de soluções padrões de Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Cd, Pb e Hg Tec-Lab 1000 mg L⁻¹, com diluições sucessivas em ácido nítrico (2% v/v).

6.2 Determinação da exatidão e da repetibilidade do método analítico

A exatidão dos métodos analíticos foi verificada analisando-se as amostras certificadas de folhas NIST 1515 "Apple Leaves" e NIST 1547 "Peach Leaves" (apenas mercúrio) e a amostra certificada de solo NIST 2709 "San Joaquin Soil". Cada amostra certificada foi analisada no mínimo em triplicata.

Com a finalidade de verificar a repetibilidade dos métodos uma amostra de folhas foi analisada juntamente com as amostras certificadas e essa amostra foi considerada como um material de referência secundário (MRS). Esse material de referência secundário foi analisado em duplicata juntamente com cada conjunto de amostras.

7.0 RESULTADOS

7.1 Serapilheira depositada

A partir das coletas realizadas foi possível calcular uma média mensal da deposição de serapilheira em massa seca. Essa média mensal variou entre 26 e 156 gramas de matéria seca por metro quadrado (g m^{-2}) em Cunha, e entre 27 e 151 g m^{-2} no PEFI. Os valores de deposição durante o ano em Cunha e no PEFI foram de 875 e 802 g m^{-2} , respectivamente. Nos dois sítios observou-se uma grande heterogeneidade de deposição entre os 4 pontos de amostragem, levando a valores de desvio padrão relativo de até 89% como mostrado na figura 8. Embora tenha-se observado uma ligeira diminuição da deposição na época de seca (Tabela 2), esta diferença não foi significativa (teste t, $p > 0,05$). Da mesma maneira a análise estatística não revelou nenhuma diferença significativa entre os valores de deposição para os dois sítios de estudo.

Tabela 2: Média da deposição mensal (\pm desvio padrão), semestral e anual da serapilheira em Cunha e no PEFI (g m^{-2}).

	Cunha	PEFI
Deposição mensal na seca	66 \pm 47	61 \pm 44
Deposição mensal na chuva	79 \pm 28	72 \pm 43
Deposição mensal no ano	73 \pm 38	67 \pm 42
Deposição total na seca (6 meses)	399	368
Deposição total na chuva (6 meses)	476	434
Deposição total no ano	875	802

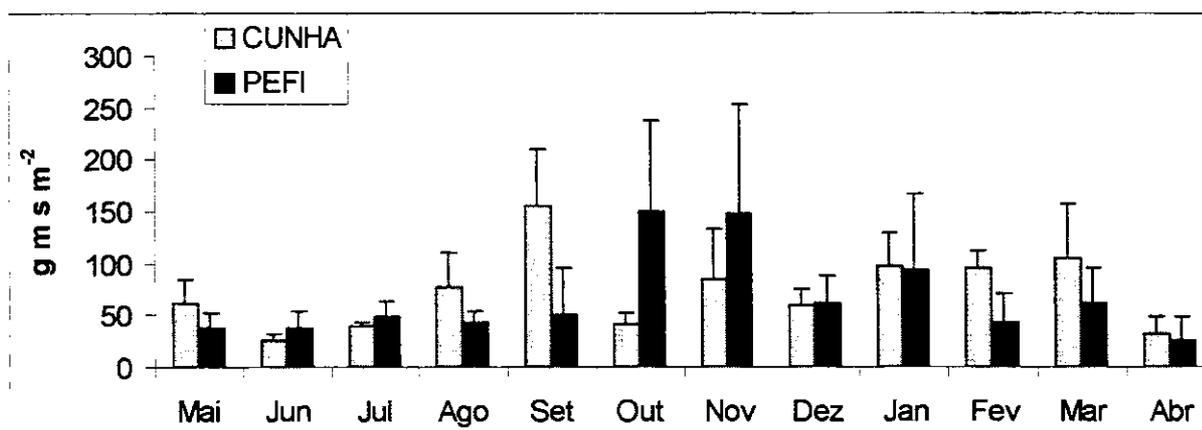


Figura 8: Média mensal da massa de serapilheira depositada em Cunha e no PEFI.

O pico de produção ocorreu em setembro em Cunha e em outubro/novembro no PEFI. Por meio da tabela 3 é possível comparar as médias anuais de PEFI e Cunha com os valores encontrados por FILHO *et alii* (1997) para Cunha.

Tabela 3: Valores de médias anuais de serapilheira depositada para Cunha e PEFI.

	PEFI	Cunha	Cunha (Filho <i>et alii</i> , 1997)
FOLHAS	54%	64%	67%
GALHOS	33%	22%	20%
MISCELÂNEA	13%	14%	13%
UMIDADE	43%	53%	—
PRODUÇÃO ANUAL	802 g m s m ⁻²	875 g m s m ⁻²	644 g m s m ⁻²

Os valores da porcentagem de folhas, galhos e miscelânea que foram encontrados por FILHO *et alii* (1997), concordam com os valores encontrados neste trabalho. Porém, para FILHO *et alii* (1997) o pico de produção em Cunha ocorreu em

junho e dezembro, e não em setembro. Aliás, para FILHO *et alii* (1997) setembro foi o mês de menor produção. Entretanto, estes autores também observaram uma ligeira diminuição na produção da serapilheira no período de seca.

O valor da produção anual de serapilheira foi maior do que o encontrado por FILHO *et alii* (1997), contudo, os autores admitem que seus valores estão abaixo dos padrões de produção encontrados em florestas tropicais.

A tabela 4 mostra uma comparação entre os valores de médias anuais de deposição (massa seca) de serapilheira, em diferentes tipos de florestas úmidas.

Tabela 4: Médias anuais de deposição (massa seca) de serapilheira em florestas úmidas (g m s m⁻² ano).

LOCAL	VALOR DE DEPOSIÇÃO	REFERÊNCIA
KENIA	916	Slim <i>et alii</i> (1996)
AUSTRÁLIA	848	Clarke e Allaway (1996)
COLOMBIA	703	Veneklaas (1991)
CUNHA	644	Filho <i>et alii</i> (1997)
CUNHA	875	Este Estudo
PEFI	802	Este Estudo

O valor de serapilheira depositada encontrada nesse trabalho está perfeitamente de acordo com valores de outras florestas úmidas encontrados por outros autores. Os valores de deposição de serapilheira numa mesma floresta podem variar de acordo com diversos fatores não periódicos. A serapilheira não é toda uniforme em sua superfície, pode variar dependendo da densidade da vegetação (Carnevale e Lewis, 2001), da

altura na qual a serapilheira é coletada (Veneklaas, 1991) e do tipo de espécie dominante no local (Slim *et alii*, 1996) de coleta. Desta forma é possível explicar a diferença no valor de deposição da serapilheira em uma mesma vegetação por dois autores.

7.2 Determinação da exatidão dos métodos analíticos

7.2.1 Determinação da exatidão do método de determinação de metais pesados em material vegetal

Para a determinação da exatidão do método analítico utilizado para vegetação, foi feita a análise do material certificado NIST 1515 (Apple Leaves), utilizando os métodos descritos na parte experimental para determinação de metais pesados em material vegetal. O mercúrio também foi determinado utilizando-se do material certificado NIST 1543 (Peach Leaves). Na tabela 5 os valores encontrados foram comparados com os valores certificados.

Tabela 5: Comparação entre valores certificados e valores encontrados ($\mu\text{g g}^{-1}$) para determinação de metais pesados em material de referência certificado (NIST 1515).

ELEMENTOS	Valor Certificado	Valor Encontrado
Ferro	80 ± 3	83 ± 5
Manganês	54 ± 3	52 ± 2
Zinco	$12,0 \pm 0,3$	$12,5 \pm 0,3$
Cobre	$5,9 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,2$
Cromo	$0,3 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,1$
Chumbo	$0,45 \pm 0,06$	$0,47 \pm 0,02$
* Mercúrio	44 ± 4	43 ± 3
^Φ * Mercúrio	31 ± 7	30 ± 5
* Cádmio	< 20	13 ± 2

^Φ Elemento determinado em NIST 1543

* Elemento com valores em ng g^{-1}

Todas as concentrações encontradas possuem valores dentro do esperado, indicando assim uma boa exatidão do método analítico proposto.

7.2.2 Determinação da exatidão do método de determinação de metais pesados em solos

Para a determinação da exatidão do método analítico em solos, foi feita a análise do material de referência certificado NIST 2709 (San Joaquin Soil), utilizando os métodos descritos na parte experimental para determinação de metais pesados em solos. Os valores encontrados foram comparados com os valores indicados para o material de referência certificado NIST 2709 na tabela 6.

Tabela 6: Comparação entre valores estimados e valores encontrados ($\mu\text{g g}^{-1}$) para determinação de metais pesados em solo certificado (NIST 2709), [N = 4].

ELEMENTOS	Valor Indicado	Valor Encontrado
** Ferro	2,5 – 3,3	$3,2 \pm 0,3 \%$
Manganês	360 – 600	386 ± 46
Zinco	87 – 120	89 ± 9
Cobre	26 – 40	26 ± 4
Cromo	60 – 115	66 ± 9
Chumbo	12 – 18	16 ± 3
Mercúrio	$1,40 \pm 0,08$ *	$1,5 \pm 0,1$
Cádmio	< 1	< 1

* Valor Certificado

** Elemento com valor em porcentagem (%)

Todas as concentrações encontradas possuem valores dentro do esperado, indicando assim uma boa exatidão do método analítico proposto. Os valores da tabela 6 não são valores certificados de decomposição total, mas valores estimados de decomposição parcial. O único valor certificado da tabela 6 é o Hg, os outros valores são da concentração dos elementos lábeis e não dos elementos fixos.

7.3 Determinação da repetibilidade do método de determinação de metais pesados em material vegetal

Para verificar a repetibilidade dos métodos utilizados ao longo do tempo, a amostra de folhas MRS foi analisada em 5 replicatas juntamente com as amostras certificadas. A concentração de metais pesados no material vegetal de referência secundária está na tabela 7.

Tabela 7: Concentração de metais pesados no material vegetal de referência secundário MRS (Média \pm Desvio Padrão. [N=5]).

Metal	Concentração MRS
Fe	1,97 \pm 0,06 (mg g ⁻¹)
Mn	0,31 \pm 0,01 (mg g ⁻¹)
Zn	29,1 \pm 0,9 (μ g g ⁻¹)
Cu	6,7 \pm 0,3 (μ g g ⁻¹)
Cr	2,3 \pm 0,2 (μ g g ⁻¹)
Pb	1,7 \pm 0,2 (μ g g ⁻¹)
Hg	150 \pm 5 (ng g ⁻¹)
Cd	50 \pm 9 (ng g ⁻¹)

A amostra de material vegetal foi feita com folhas coletadas no Instituto de Química da Unicamp e com as coletadas em 1999 na região de Cunha. Esta amostra foi assim considerada como material de referência secundária (MRS) e analisada em duplicata juntamente com cada conjunto de amostras.

Esses valores são oriundos de uma determinação realizada juntamente com o material certificado Apple Leaves, portanto são confiáveis e a repetição desses valores em análises posteriores confere repetibilidade ao método.

Como cada conjunto de amostras foi analisado juntamente com uma duplicata do MRS, foi possível fazer um acompanhamento da qualidade e repetibilidade dos dados (Figuras 9-16).

Os valores encontrados mostraram que ocorreu uma boa repetibilidade dos valores do MRS ao longo de todas as análises, conferindo assim uma maior credibilidade aos valores de concentração de metais pesados em folhas obtidos juntamente com os valores de MRS.

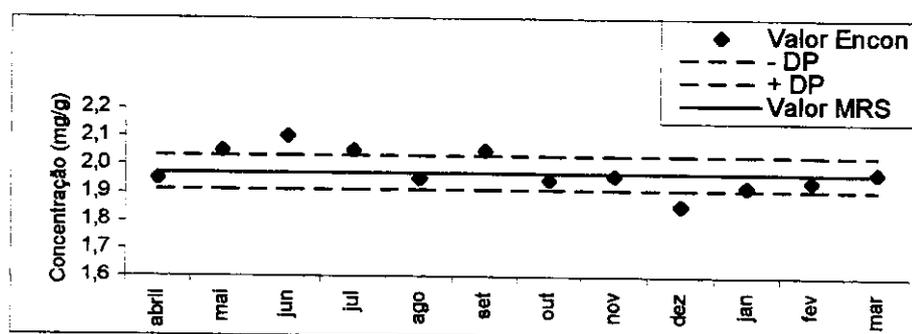


Figura 9: Valores de MRS para o Ferro. Cada ponto é uma média de duas medidas. Essas médias são comparadas com o valor MRS (+/- Desvio Padrão).

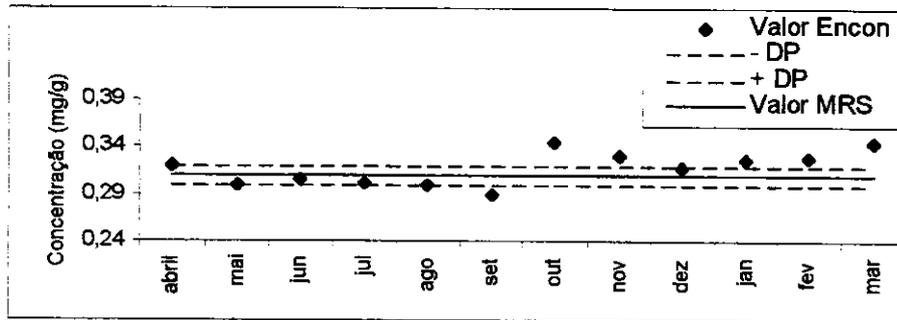


Figura 10: Valores de MRS para o Manganês. Cada ponto é uma média de duas medidas. Essas médias são comparadas com o valor MRS (+/- Desvio Padrão).

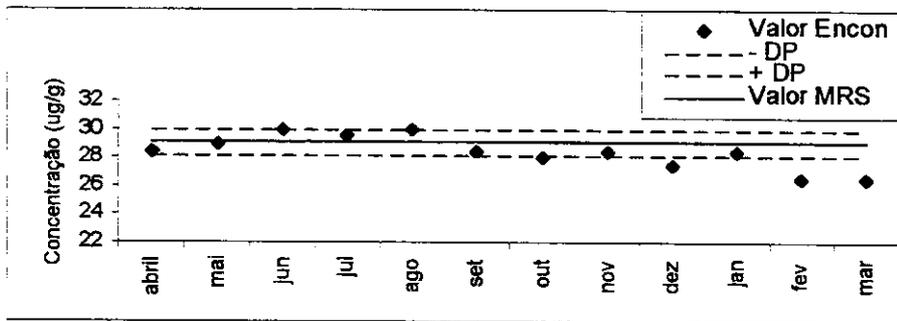


Figura 11: Valores de MRS para o Zinco. Cada ponto é uma média de duas medidas. Essas médias são comparadas com o valor MRS (+/- Desvio Padrão).

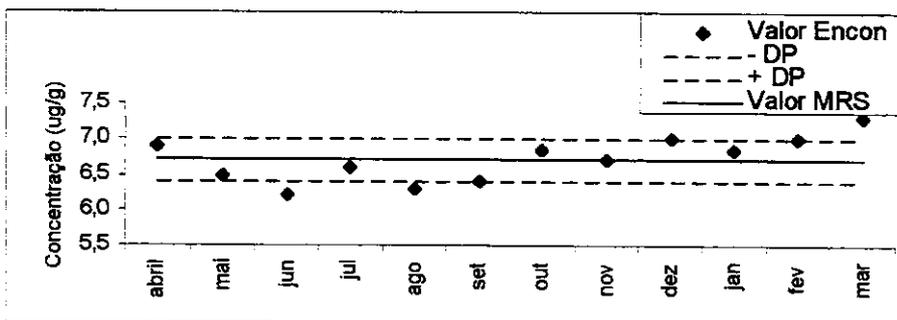


Figura 12: Valores de MRS para o Cobre. Cada ponto é uma média de duas medidas. Essas médias são comparadas com o valor MRS (+/- Desvio Padrão).

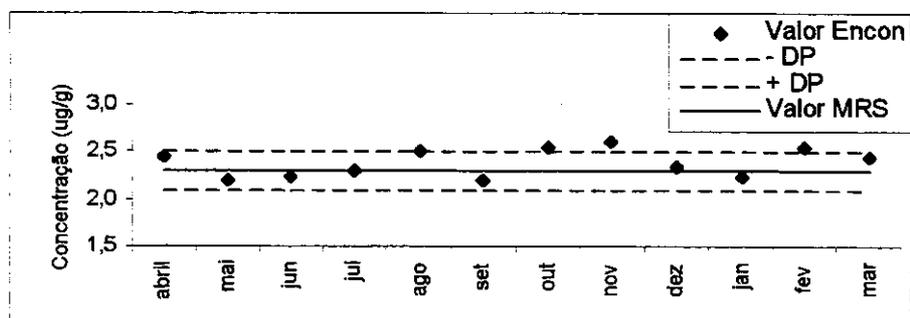


Figura 13: Valores de MRS para o Crômio. Cada ponto é uma média de duas medidas. Essas médias são comparadas com o valor MRS (+/- Desvio Padrão).

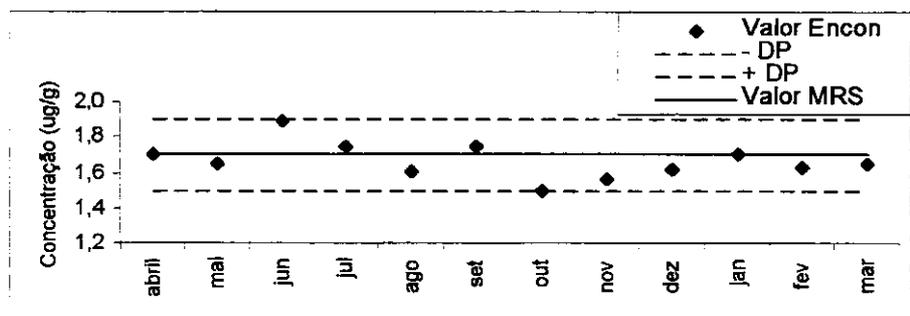


Figura 14: Valores de MRS para o Chumbo. Cada ponto é uma média de duas medidas. Essas médias são comparadas com o valor MRS (+/- Desvio Padrão).

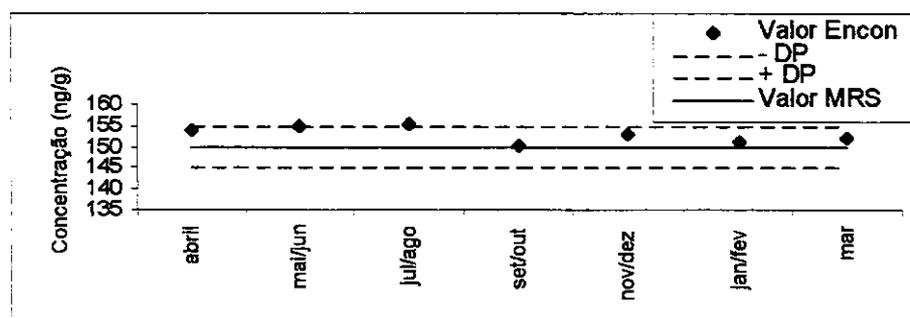


Figura 15: Valores de MRS para o Mercúrio. Cada ponto é uma média de duas medidas. Essas médias são comparadas com o valor MRS (+/- Desvio Padrão).

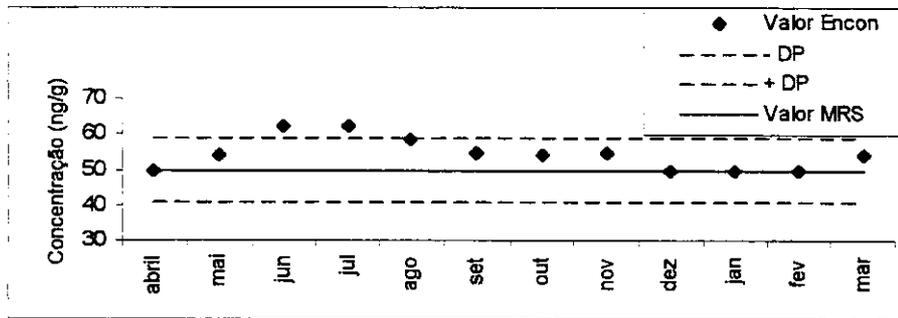


Figura 16: Valores de MRS para o Cádmio. Cada ponto é uma média de duas medidas. Essas médias são comparadas com o valor MRS (+/- Desvio Padrão).

7.4 Concentração dos metais na serapilheira

Como a serapilheira é principalmente constituída de folhas (~60%), considerou-se num primeiro tempo, que a concentração de metais na serapilheira pode ser estimada a partir da concentração nas folhas depositadas. Para a maioria dos metais as amostras coletadas no mês de maio tiveram concentrações geralmente mais baixas que para as amostras coletadas durante os outros meses e, para todos os elementos nota-se tendência de maior concentração de metais pesados no PEFI (Figuras 17-24).

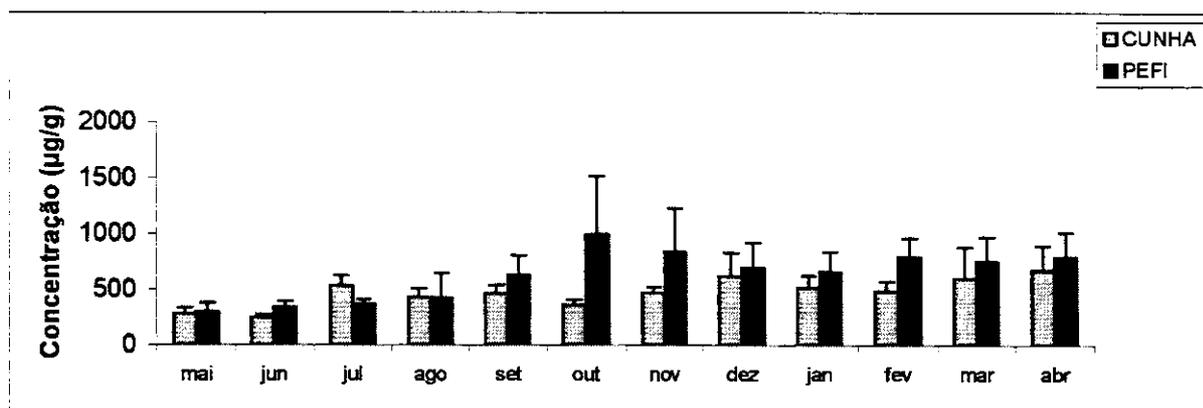


Figura 17: Concentração de Manganês nas amostras de serapilheira entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

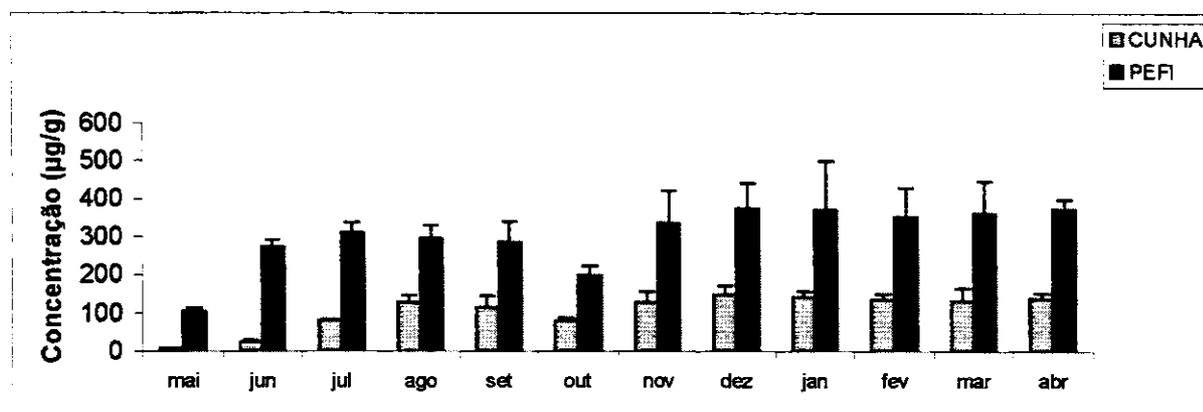


Figura 18: Concentração de Ferro nas amostras de serapilheira entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

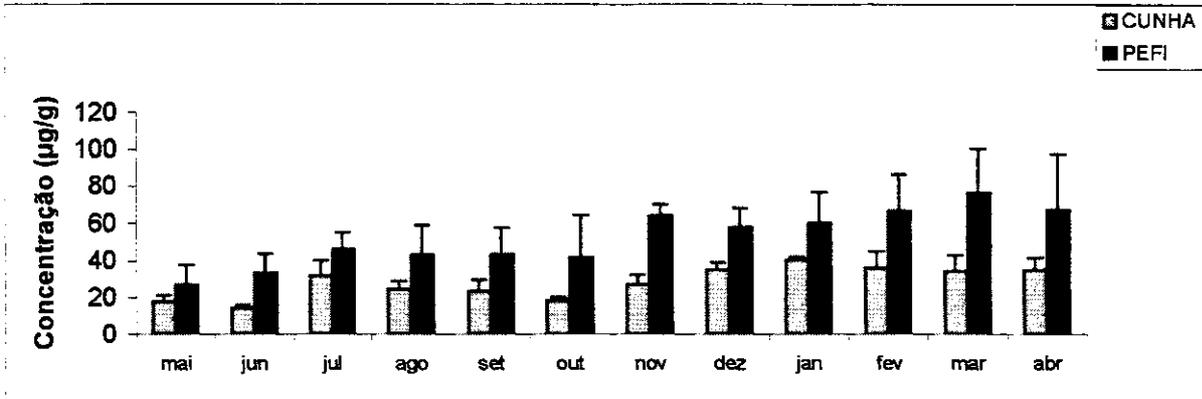


Figura 19: Concentração de Zinco nas amostras de serapilheira entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

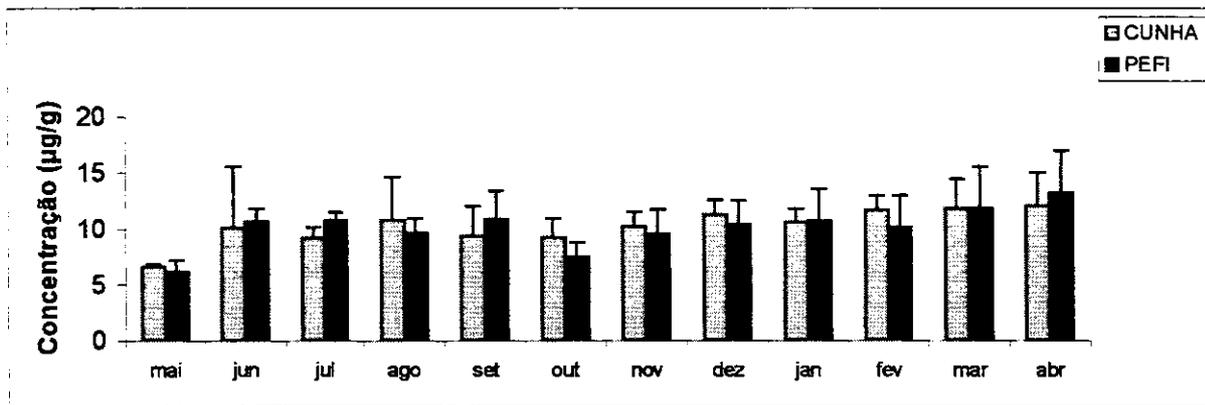


Figura 20: Concentração de Cobre nas amostras de serapilheira entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

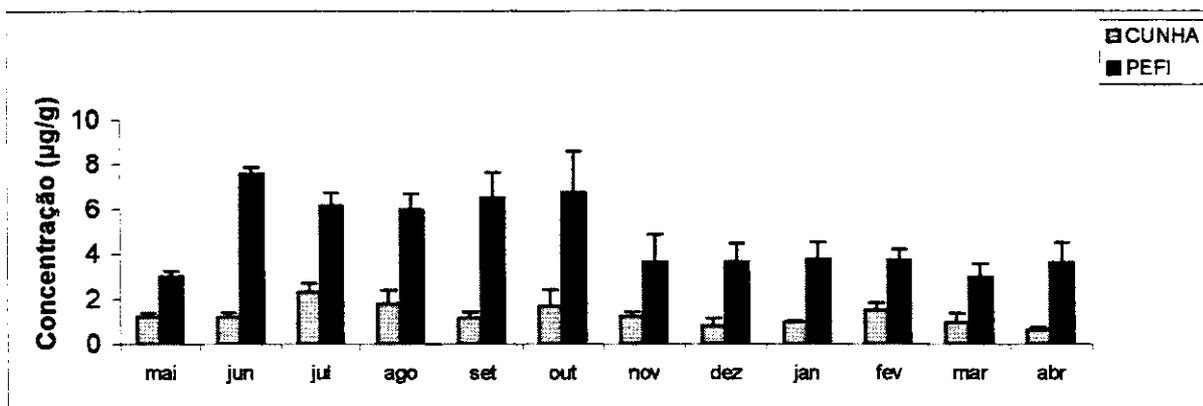


Figura 21: Concentração de Chumbo nas amostras de serapilheira entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

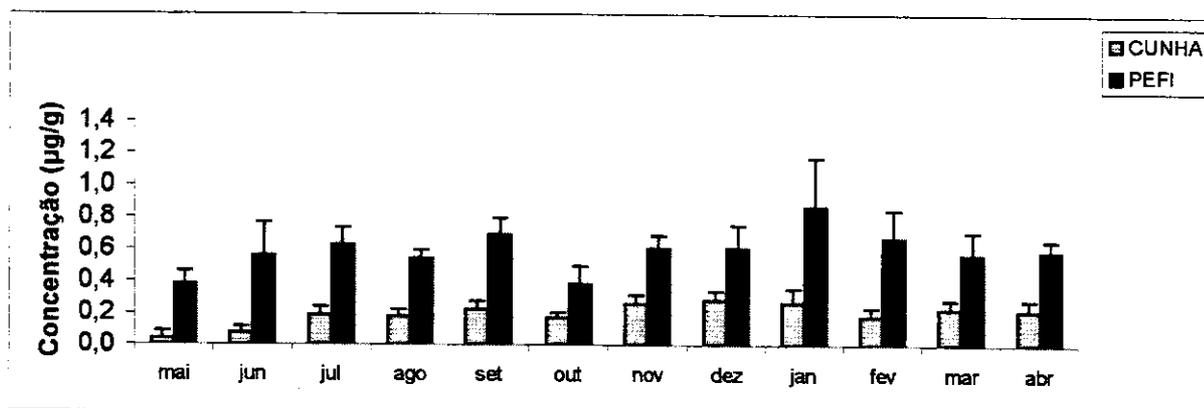


Figura 22: Concentração de Crômio nas amostras de serapilheira entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

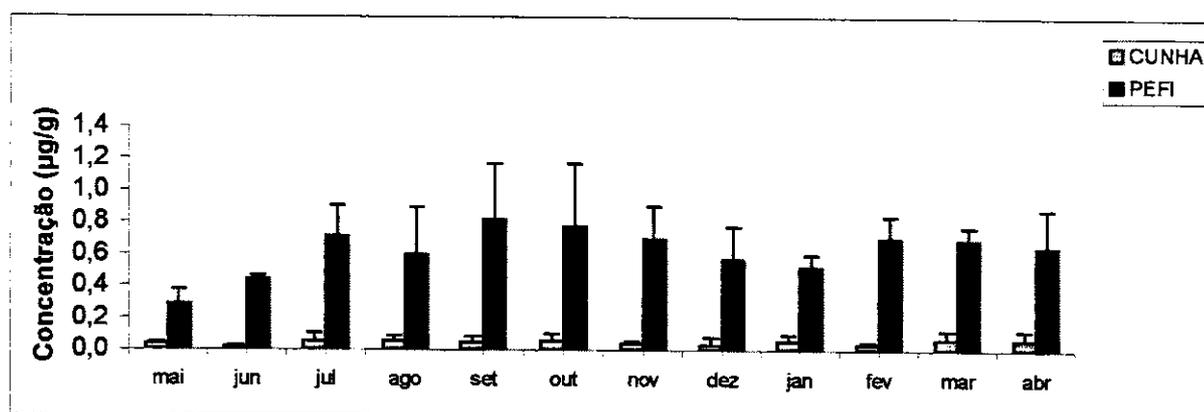


Figura 23: Concentração de Cádmiu nas amostras de serapilheira entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

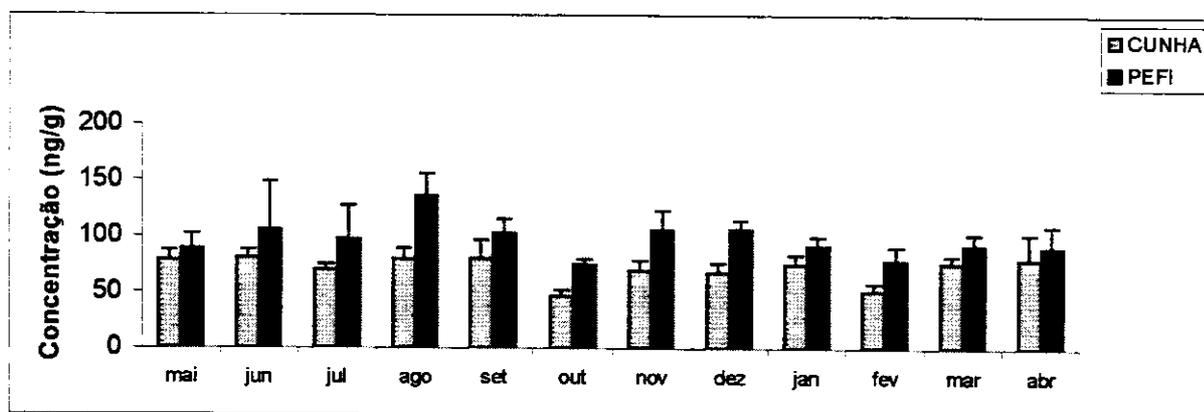


Figura 24: Concentração de Mercúriu nas amostras de serapilheira entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

Utilizando o teste estatístico t-student com 95% de probabilidade, presumindo valores equivalentes e considerando a distribuição bi-caudal, foi possível verificar que Fe, Zn, Pb, Cr, Cd e Hg possuem uma diferença significativa de um sítio para outro. Isso evidencia que apenas Cu e Mn não possuem uma diferença de concentração significativamente maior no PEFI do que em Cunha. Isso também está evidenciado na tabela 8.

Tabela 8: Média (\pm desvio padrão) da concentração dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de serapilheira coletadas em Cunha e no PEFI durante todo o ano.

	Cunha	PEFI
Mn *	471 \pm 130	628 \pm 227
Fe	105 \pm 47	302 \pm 81
Zn	28 \pm 9	52 \pm 15
Cu *	10 \pm 2	10 \pm 2
Pb	1,3 \pm 0,5	5 \pm 2
Cr	0,19 \pm 0,07	0,6 \pm 0,1
Cd	0,05 \pm 0,01	0,6 \pm 0,1
Hg	0,07 \pm 0,01	0,1 \pm 0,02

* Não existe diferença significativa ao nível de 95% de probabilidade nesses elementos.

Na região de Cunha elementos como Fe, Mn, Cu, Zn e Cr possuem concentrações significativamente maiores durante o período chuvoso, como pode ser observado na tabela 9. Entretanto o Pb apresenta uma concentração significativamente

maior na época de seca, enquanto Cd e Hg não possuem diferença significativa entre os dois períodos.

Tabela 9: Comparação da Média (\pm desvio padrão) das concentrações dos metais ($\mu\text{g g}^{-1}$) nas amostras de serapilheira coletadas em Cunha e no PEFI entre a época de chuva e a época seca.

	Cunha		PEFI	
	SECA	CHUVA	SECA	CHUVA
Fe	72 \pm 48	137 \pm 8	244 \pm 79	361 \pm 14
Mn	384 \pm 110	558 \pm 84	505 \pm 267	752 \pm 70
Zn	22 \pm 6	35 \pm 4	39 \pm 7	66 \pm 6
Cu	9 \pm 1	11,3 \pm 0,7	9 \pm 2	11 \pm 1
Pb	1,5 \pm 0,5	1,0 \pm 0,3	6 \pm 2	3,5 \pm 0,3
Cr	0,15 \pm 0,07	0,24 \pm 0,04	0,5 \pm 0,1	0,6 \pm 0,1
Cd	0,04 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,6 \pm 0,2	0,63 \pm 0,08
Hg *	72 \pm 13	69 \pm 10	100 \pm 20	93 \pm 11

* Elemento com valores em ng g^{-1}

Na região do PEFI também foi observada uma tendência de maior concentração na época de chuva para Fe, Mn, Cu e Zn, porém somente Fe e Zn possuem uma diferença de concentração significativamente maior na época de chuva. O Pb foi o elemento que apresentou diferença de concentração significativamente maior na época de seca. Para os outros metais a diferença não é significativa de um período para outro.

Para contextualizar os dados obtidos nesse trabalho seria interessante uma comparação dos valores obtidos com os valores de uma média global da concentração

de cada elemento em material vegetal. O problema é que essa média não existe. Não é possível fazer uma comparação global como geralmente se faz com solos. A complexidade da concentração de metais em material vegetal é imensa, e não permite a realização desse tipo de procedimento. Essa complexidade é evidenciada na tabela 10 (Bargagli, 1995), onde estão presentes concentrações de elementos traço em diversos tipos de vegetação e em diferentes países.

Tabela 10: Valores naturais (Background) da concentração de metais pesados (valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ para todos os metais, exceto para o Hg que está em ng g^{-1}) de várias partes do mundo e em diferentes tipos de vegetação.

Área	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Hg	Referência:
Japão	—	—	33	7,6	—	1,0	0,18	—	Harada (1998) *
Alemanha	920	37	84	16,5	2,8	44	0,29	—	Herzig (1993)
Itália	720	46	51	9,7	2,1	15	0,42	—	Bargagli (1989)
USA	2700	72	95	24	7,3	26	—	—	Gough <i>et alii</i> (1988)
Alasca	2000	120	18	4,0	5,4	1,6	—	—	Wiersma <i>et alii</i> (1986)
Suíça	480	—	44	4,3	1,7	28	0,22	—	Herzig <i>et alii</i> (1989)
Finlândia	129	22	45	1,0	—	8,0	—	—	Kortesharju (1989)
Coníferas	233	29	63	3,0	—	10,0	—	—	Kortesharju (1989)
Tundra	3900	360	46	14,0	35	1,7	—	—	Wiersma (1986)
Amazônia	—	—	—	—	—	—	—	99	Roulet <i>et alii</i> (1999) *
Tennessee	—	—	—	—	—	—	—	52	Lindberg (1996) *
Calabria	1720	40	43	16,4	2,2	10,5	0,26	100	Bargagli (1995)
Vermout	—	—	—	—	—	—	—	53	Rea <i>et alii</i> (1996) *
Vermout	—	—	—	—	—	—	—	36	Rea <i>et alii</i> (2002) *

* Não está presente na tabela original de Bargagli (1995).

A variedade da concentração de elementos traço em material vegetal presente na tabela 10 pode ser explicada devido à enorme gama de fatores que alteram essa concentração. A concentração de elementos em plantas depende de diversos fatores como espécies de plantas presentes na vegetação, tipo de vegetação, disponibilidade ambiental do elemento em questão, concentração do mesmo no solo, parte da planta a ser analisada (Emst, 1995), a idade dessa parte da planta, condições climáticas da região e tipo de solo (Quevauviller, 1995). Portanto, seria razoável supor que, uma comparação da concentração de metais pesados em diferentes tipos de vegetação e em diversas partes do mundo, só poderia gerar uma gama de resultados diversos sem relação aparente. No entanto, uma comparação mais adequada pode ser realizada comparando-se os dados obtidos neste trabalho com dados da literatura do mesmo tipo de vegetação.

Estudos analisando a concentração de metais pesados em vegetação de Mata Atlântica já foram realizados por Mayer *et alii* (2000). Eles determinaram os valores médios de deposição mensais via serapilheira para os elementos Fe, Mn, Cu e Zn em uma região de Mata Atlântica na Serra do Mar, 23^o latitude sul (trópico de Capricórnio), nas vizinhanças do complexo industrial de Cubatão. Foram investigadas três regiões: Pilões (área de referência), Mogi (Vale do Mogi, possivelmente impactado) e Paranapiacaba (reserva natural). A descrição dos locais de estudo por Mayer *et alii* (2000) é de grandes áreas verdes e de proteção ambiental.

Estudos realizados por Villela *et alii* (2000) determinaram a concentração de Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Pb, Cd e Hg em vegetação de Floresta de Mata Atlântica no norte do Rio de Janeiro, na Floresta do Tabuleiro, Mata do Carvão (21^o24'S, 41^o04'N). Essa determinação ocorreu em dois pontos, uma em região com alta densidade de grandes

árvores (A) e outra em uma região com baixa densidade de grandes árvores (B). A descrição dos locais de estudo por Villela *et alii* (2000) é de uma floresta de 1000 ha rodeada por uma plantação de cana de açúcar.

Na tabela 11 estão apresentados os dados obtidos nesse trabalho comparados com a concentração de metais pesados em serapilheira de Mata Atlântica no Brasil.

Tabela 11: Concentração de metais pesados ($\mu\text{g g}^{-1}$ para todos os metais, exceto para Hg que está em ng g^{-1}) na serapilheira de floresta tropical de Mata Atlântica.

Área	Fe	Mn	Zn	Cu	Cr	Pb	Cd	Hg	Referência:
Pilões	68	46	4,2	1,7	---	---	---	---	Mayer <i>et alii</i> (2000)
Mogi	226	13	3,3	0,8	---	---	---	---	Mayer <i>et alii</i> (2000)
Paranapiacaba	174	30	4,2	1,7	---	---	---	---	Mayer <i>et alii</i> (2000)
Rio de Jan. ^A	342	76	18	1,8	0,5	0,7	0,12	30	Villela <i>et alii</i> (2000)
Rio de Jan. ^B	287	82	21	2,4	0,16	1,2	0,15	40	Villela <i>et alii</i> (2000)
Cunha	105	471	28	10	0,19	1,3	0,05	70	Este estudo
PEFI	302	628	52	10	0,6	5	0,6	97	Este estudo

É possível perceber que, limitando o tipo de vegetação e o país, a variabilidade da concentração de metais pesados no material vegetal é menor. A tabela 11 possui valores mais concordantes entre si do que a tabela 10, porém, ainda assim alguns valores são razoavelmente diferentes. Existe também a tendência de uma maior concentração dos metais no PEFI do que nos outros sítios estudados na tabela 11. Elementos como Zn, Cr, Pb, Cd e Hg estão em maior concentração no PEFI. O Fe se encontra de acordo com os outros sítios, enquanto que, elementos como Cu e Mn estão claramente em maior concentração em Cunha e no PEFI, e em Cunha a concentração de Cádmio é a mais baixa da tabela.

7.5 Determinação do Fluxo dos metais via serapilheira

A partir dos valores de concentração dos metais na serapilheira e da deposição de massa seca encontrada mensalmente foi possível calcular o fluxo mensal dos elementos traço via serapilheira: $F = C \times M$, onde:

F = fluxo mensal de metais (mg ou $\mu\text{g m}^{-2} \text{mês}^{-1}$)

C = concentração média do metal na serapilheira no mês considerado (mg ou $\mu\text{g g}^{-1}$)

M = massa seca de serapilheira depositada durante um mês ($\text{g m}^{-2} \text{mês}^{-1}$)

Os gráficos que mostram o fluxo dos metais pesados, via serapilheira, em Mata Atlântica estão na seqüência das figuras 25 até 32. Os meses de outubro e novembro tiveram um fluxo de metais via serapilheira acima da média no PEFI, porém isso não foi devido a um aumento na concentração dos metais na serapilheira durante o período e, sim, ao fato de que esses foram os meses com maior quantidade de biomassa depositada no PEFI (Figura 8).

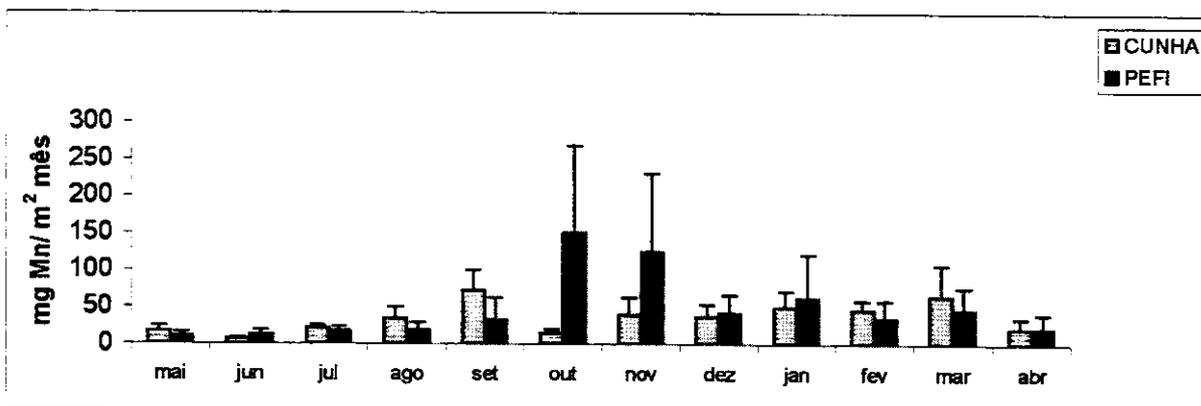


Figura 25: Fluxos de Manganês via serapilheira em Cunha e no PEFI entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

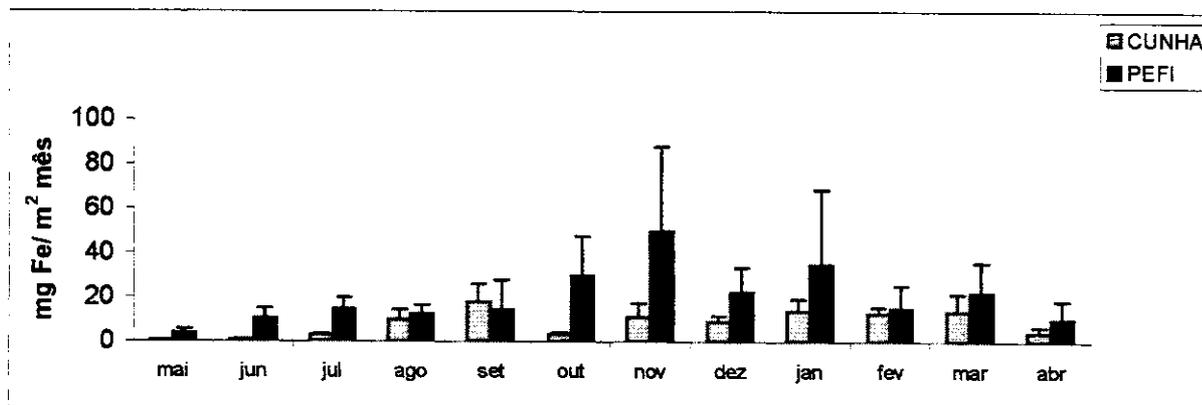


Figura 26: Fluxos de Ferro via serapilheira em Cunha e no PEFI entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

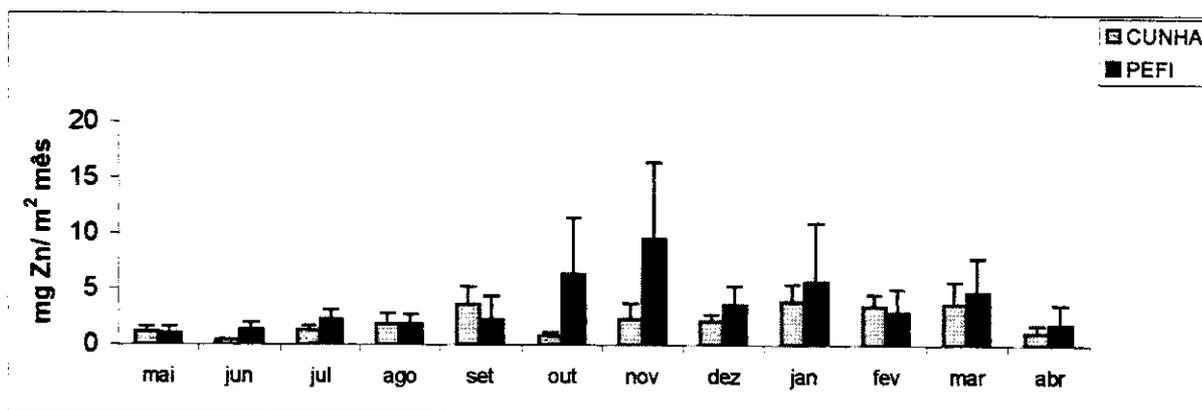


Figura 27: Fluxos de Zinco via serapilheira em Cunha e no PEFI entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

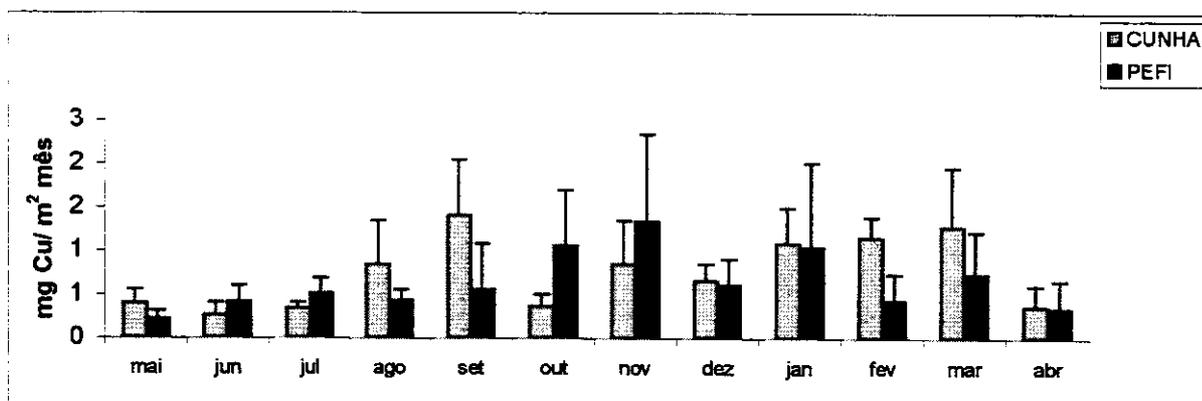


Figura 28: Fluxos de Cobre via serapilheira em Cunha e no PEFI entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

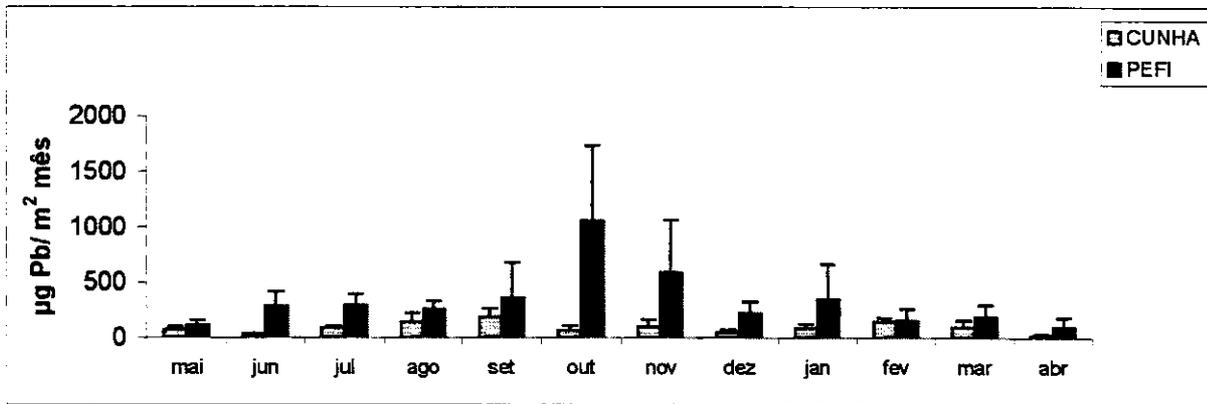


Figura 29: Fluxos de Chumbo via serapilheira em Cunha e no PEFI entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

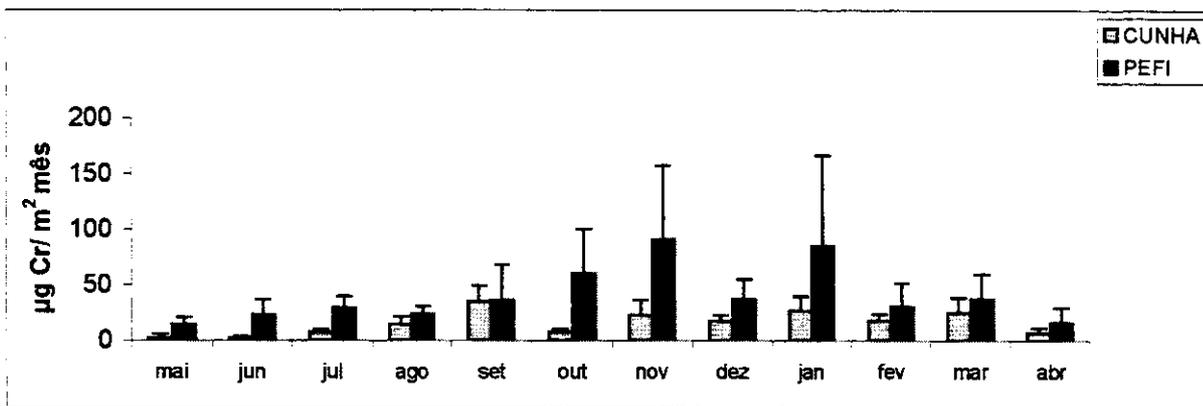


Figura 30: Fluxos de Crômio via serapilheira em Cunha e no PEFI entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

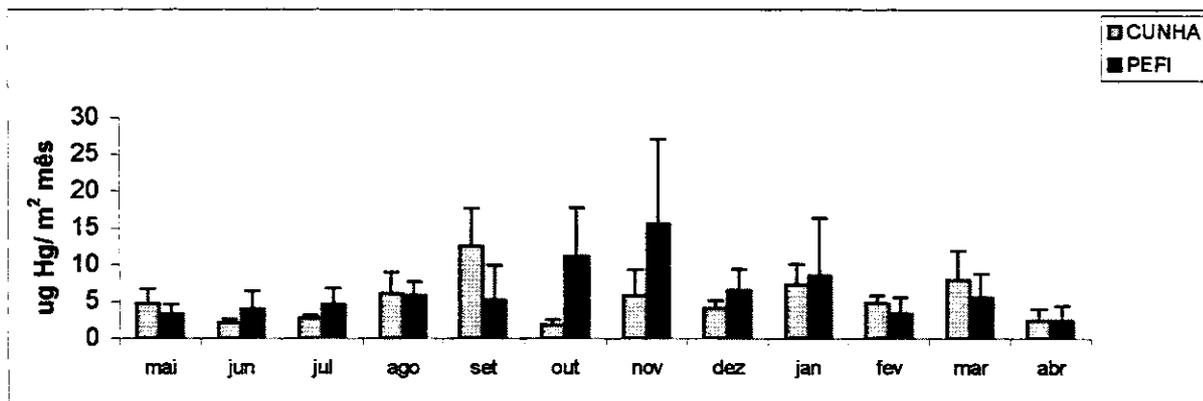


Figura 31: Fluxos de Mercúrio via serapilheira em Cunha e no PEFI entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

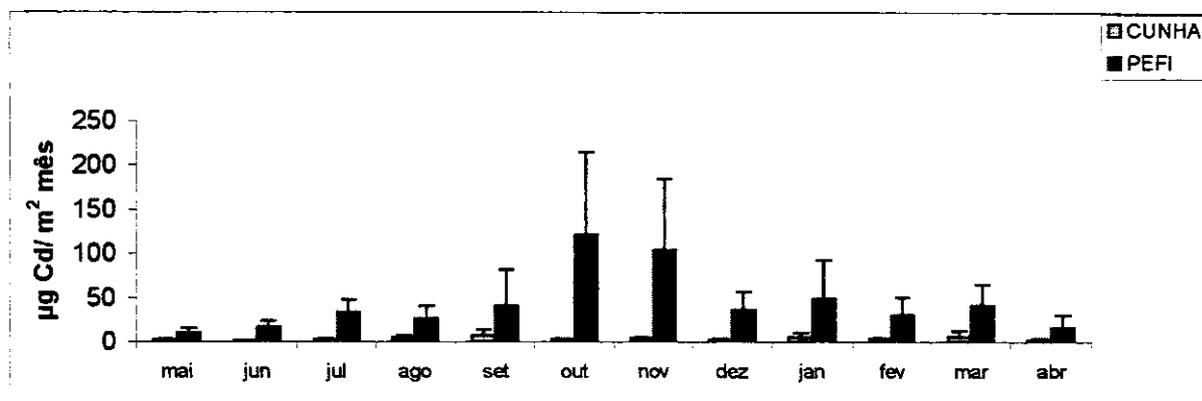


Figura 32: Fluxos de Cádmio via serapilheira em Cunha e no PEFI entre os meses de maio de 2001 a abril de 2002.

Tabela 12: Média da deposição mensal (\pm desvio padrão), semestral e total dos metais Fe, Mn, Zn e Cu por via de serapilheira em Cunha e no PEFI (mg Metal m⁻²).

Metal	Mn		Fe		Zn		Cu	
	Cunha	PEFI	Cunha	PEFI	Cunha	PEFI	Cunha	PEFI
Dep. mensal na seca	27 \pm 24	40 \pm 54	6 \pm 7	14 \pm 9	1 \pm 1	2 \pm 2	0,6 \pm 0,4	0,5 \pm 0,3
Dep. mensal na chuva	43 \pm 14	55 \pm 33	11 \pm 4	26 \pm 14	3 \pm 1	5 \pm 3	0,9 \pm 0,3	0,7 \pm 0,4
Dep. mensal no ano	35 \pm 20	47 \pm 45	8 \pm 6	20 \pm 13	2 \pm 1	4 \pm 3	0,8 \pm 0,4	0,6 \pm 0,3
Dep. total na seca	164	241	35	86	9	15	3,6	3,2
Dep. total na chuva	257	328	65	154	16	28	5,4	4,5
Dep. total no ano	421	569	100	241	25	43	9,0	7,7

Tabela 13: Média da deposição mensal (\pm desvio padrão), semestral e total dos metais Pb, Cr, Cd e Hg por via de serapilheira em Cunha e no PEFI (mg Metal m⁻²).

Metal	Pb		Cr		Cd		Hg	
	Cunha	PEFI	Cunha	PEFI	Cunha	PEFI	Cunha	PEFI
Dep. mensal na seca	98 \pm 56	394 \pm 335	11 \pm 12	31 \pm 16	3 \pm 3	41 \pm 40	5 \pm 4	6 \pm 3
Dep. mensal na chuva	83 \pm 44	266 \pm 180	19 \pm 7	49 \pm 31	4 \pm 2	46 \pm 30	5 \pm 2	7 \pm 5
Dep. mensal no ano	90 \pm 49	330 \pm 265	15 \pm 10	40 \pm 25	4 \pm 2	44 \pm 34	5 \pm 3	6 \pm 4
Dep. total na seca	590	2365	67	185	19	248	30	34
Dep. total na chuva	496	1599	114	294	23	277	32	42
Dep. total no ano	1086	3964	181	489	42	525	62	76

Comparando-se as duas áreas de estudo, nota-se que em todos os casos, existe a tendência de um maior fluxo no PEFI do que em Cunha. Utilizando o teste t-student com 95% de probabilidade observou-se que os metais que possuem um fluxo significativamente maior no PEFI do que em Cunha são: Fe, Pb, Cd e Cr.

O valor do fluxo anual de mercúrio via serapilheira em uma área de referência encontrado por Guentzel *et alii* (1998) na Flórida, corresponde a valores de até 40 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$. Isso indica que, em relação ao trabalho de Guentzel *et alii* (1998), os valores de deposição de mercúrio, tanto em Cunha quanto no PEFI, são relativamente altos. Lindberg (1996), encontrou um fluxo anual de Hg, via serapilheira, de 30 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ numa floresta do Tennessee (Estados Unidos) e estimou que corresponde a 80% do fluxo

total de Hg no solo da floresta. No caso do Hg é importante notar que os estudos realizados até agora tenderam a mostrar que a absorção radicular deste elemento é extremamente limitada e que, portanto, o Hg encontrado na vegetação deve ser atribuído à deposição atmosférica na superfície foliar ou à absorção do Hg atmosférico gasoso (Hg^0) por via estomatal (Lindberg, 1996). Isso implica que um maior fluxo não pode ser atribuído a absorção radicular e sim a uma maior deposição atmosférica.

Na tabela 14 estão presentes os fluxos de elementos traço via serapilheira em floresta tropical de Mata Atlântica encontrados por Mayer *et alii* (2000). Eles avaliaram a deposição de Fe, Mn, Zn e Cu. Esses valores podem ser comparados com os encontrados nesse trabalho.

Tabela 14: Comparação dos valores do fluxo médio mensal de metais pesados via serapilheira em várias localidades.

	Pilões	Paranapiacaba	Mogi	Cunha	PEFI
Fe ($mg\ m^2\ mês^{-1}$)	5,3	11,2	16,7	6 ± 7	14 ± 9
Mn ($mg\ m^2\ mês^{-1}$)	3,5	1,9	0,9	27 ± 24	40 ± 54
Zn ($mg\ m^2\ mês^{-1}$)	0,3	0,3	0,3	1 ± 1	2 ± 2
Cu ($mg\ m^2\ mês^{-1}$)	0,07	0,07	0,07	$0,6 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,3$

Com exceção do Ferro, todos os outros elementos apresentam um fluxo médio mensal muito inferior àquele encontrado em Cunha e PEFI. Isso ocorre devido a uma menor concentração desses mesmos elementos na serapilheira encontrados por Mayer *et alii* (2000), como pode ser visto na tabela 11.

7.6 Concentração dos metais em solos

A partir dos dados da tabela 15, observa-se que a concentração dos metais foi geralmente maior no solo do PEFI do que no solo de Cunha. As concentrações de todos os metais foram significativamente maiores ($p < 0,05$) no solo do PEFI do que no solo de Cunha também para a época de chuva.

Tabela 15: Concentração de metais traço, Carbono Orgânico, pH e umidade em amostras de solo coletadas em época de seca e de chuva nas duas áreas de estudo. (Média e Coeficiente de Variação(%) - [N=12]), {L.D = Limite de Detecção}.

	SECA		CHUVA	
	Cunha	PEFI	Cunha	PEFI
Fe (mg g^{-1})	17 (39)	14 (24)	12 (40)	16 (15)
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	56 (70)	31 (39)	18 (44)	25 (12)
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	22 (98)	22 (98)	2 (139)	15 (24)
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	6 (26)	19 (12)	3 (24)	14 (08)
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	11 (25)	28 (12)	8 (23)	28 (07)
Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	12 (28)	18 (15)	8 (22)	18 (10)
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	<0,6 (LD)	<0,6 (LD)	<0,6 (LD)	<0,6 (LD)
Hg (ng g^{-1})	87 (18)	116 (20)	136 (22)	197 (18)
Umidade (%)	25 (12)	23 (22)	20 (15)	27 (22)
C. org. (%)	4 (45)	5 (44)	3 (41)	6 (37)
M. org. (mg g^{-1})	56	134	43	249
pH	4,2	3,7	4,0	3,5

Para a época de seca, somente as concentrações de Cu, Pb, Cr e Hg foram significativamente maiores no solo do PEFI. Por outro lado, durante a época de seca, a concentração de Mn foi significativamente maior no solo de Cunha.

Comparando a variação sazonal da concentração dos metais em cada área, observou-se que em Cunha as concentrações de Mn, Cu, Pb e Cr diminuíram significativamente entre época de seca e a época de chuva, enquanto que a concentração de Hg aumentou. No solo do PEFI, as concentrações não mudaram significativamente entre a época de seca e de chuva; só foram observados um decréscimo significativo da concentração de Cu e um aumento da concentração de Hg.

Entre os vários fatores que podem influenciar a variação sazonal da concentração dos metais nos solos é possível citar: fluxo dos elementos, eficiência de transferência na interface serapilheira/solo e lixiviação, sendo que estes dois fatores são diretamente dependentes da pluviometria. A variação da concentração dos metais em solos é também diretamente ligada à sua mobilidade, a qual depende da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e do pH; estes dois fatores são também diretamente ligados à concentração de matéria orgânica nos solos (Mcbride, 1994, Blake e Goulding, 2002).

Existe uma tendência da porcentagem de carbono orgânico e a quantidade de matéria orgânica da tabela 15 serem maiores no PEFI do que em Cunha, porém essa diferença só é realmente significativa durante a época de chuva, pois as altas precipitações e as altas temperaturas favorecem a decomposição da serapilheira e a acumulação de matéria orgânica no solo (Ladislau *et alii*, 1998). Maiores concentrações de matéria orgânica podem estar retendo metais traço e limitando sua

mobilidade. Essa menor mobilidade poderia explicar maiores concentrações de Hg no solo durante a época de chuva.

Para fins de comparação a tabela 16 indica as concentrações médias dos metais na crosta terrestre (Sparks, 1995) e os valores orientadores (Referência e Alerta) para solos no Estado de São Paulo determinados pela CETESB (Cassarini *et alii*, 2001). O valor de Referência indica o nível de qualidade para um solo limpo e foi obtido considerando a média de várias localidades tidas como livres de influência antrópica. O valor de Alerta indica apenas uma possível alteração da qualidade natural dos solos, possui caráter preventivo e, quando excedido, requer monitoramento, identificação das fontes de poluição e seu controle.

Tabela 16: Concentração de metais em solos.

	Referência Cassarini <i>et alii</i> (2001)	Alerta Cassarini <i>et alii</i> (2001)	Média global (Sparks, 1995)
Fe (mg g ⁻¹)	-----	-----	41
Mn (µg g ⁻¹)	-----	-----	950
Cu (µg g ⁻¹)	35	60	50
Zn (µg g ⁻¹)	60	300	75
Cr (µg g ⁻¹)	40	75	100
Pb (µg g ⁻¹)	17	100	14
Cd (µg g ⁻¹)	<0,5	3	0,11
Hg (µg g ⁻¹)	0,05	0,5	0,05

Para elementos que são largamente tolerados em solos, como ferro e manganês, não existem valores orientadores. A grande maioria dos elementos se encontra bem abaixo dos valores de referência e da média global, o que indica que são valores baixos. Apenas os valores de chumbo no PEFI se encontram um pouco acima do valor de referência.

A única exceção é o mercúrio, pois possui valores consideravelmente maiores do que o seu valor de referência e da média global, especialmente no segundo semestre. Porém, fica ainda assim bem abaixo do limite de Alerta.

7.7 Estoque de Elementos presentes no solo superficial

O cálculo do estoque de elementos presentes no solo superficial (0-10 cm) foi feito através da seguinte equação: $E = V \times D \times C$, onde:

E = Estoque de elementos presentes no solo (g)

V = Volume de solo considerado (m^3)

D = Densidade do solo ($g\ m^{-3}$)

C = Concentração do elemento no solo ($\mu g\ g^{-1}$)

Considerando uma área correspondente a 1 ha de solo nos sítios de estudo e o solo superficial analisado que corresponde a uma profundidade de 10 cm, isso corresponde a um volume de $1000\ m^3$. Utilizando as densidades superficiais médias de $0,89\ g\ cm^{-3}$ para Cunha e $1,28\ g\ cm^{-3}$ para PEFI (Forti, 2002), e as concentrações de metais pesados presente no solo superficial apresentados na tabela 15 foi possível calcular o estoque de elementos presentes no solo superficial de Cunha e PEFI,

durante a época de chuva e a época de seca, considerando que a densidade do solo permanece constante durante esse período. Esses valores estão na tabela 17.

Exceto para o Mn, durante a época de seca, o estoque dos metais é maior no PEFI.

Exceto para o Hg, observou-se uma diminuição do estoque de todos os metais durante a época de chuva em Cunha. Já no PEFI esta diminuição do estoque durante a época de chuva só foi observada para Mn, Zn e Cu.

Tabela 17: Estoque dos elementos presentes em solo superficial (0-10 cm) do PEFI e de Cunha durante a época de chuva e a época de seca.

	SECA		CHUVA	
	Cunha	PEFI	Cunha	PEFI
Fe (ton ha ⁻¹)	15	18	11	20
Mn (kg ha ⁻¹)	50	40	16	32
Zn (kg ha ⁻¹)	20	28	2	19
Cu (kg ha ⁻¹)	5	24	3	18
Pb (kg ha ⁻¹)	10	36	7	36
Cr (kg ha ⁻¹)	11	23	7	23
Hg (g ha ⁻¹)	77	148	121	252

7.8 Balanço de massa para Fe, Cu, Zn e Mn

As concentrações dos micronutrientes determinadas na água de chuva (utilizando coletores do tipo *Wet-only*), na deposição atmosférica total (chuva + deposição seca utilizando coletores do tipo *Bulk*) e na água de transprecipitação obtidas por Forti (2002) para os meses de maio até setembro de 2001, foram utilizadas para calcular a deposição atmosférica dos metais e, assim, foi estabelecido um balanço de massa entre os fluxos via atmosfera e via serapilheira (Tabela 18 e 19, Figuras 33 e 34). Deve-se notar que a concentração dos metais na deposição atmosférica foi determinada por cromatografia líquida de íons (DIONEX DX-500 com detector UV/Vis [$\lambda = 530 \text{ nm}$] e coluna separadora CS5A) que só permite detectar a forma iônica desses metais. Pode-se considerar, então, que os valores encontrados podem estar subestimados.

Tabela 18: Deposição (mg m^{-2}) dos metais (Fe, Cu, Zn e Mn) por via atmosférica e via serapilheira e o seu estoque no solo (Kg ha^{-1}) para o período seco (maio a setembro de 2001), em Cunha.

	Fe	Cu	Zn	Mn
Bulk = wetonly	2	2	13	4
Deposição seca	~ 0	~ 0	~ 0	~ 0
Transprecipitação	2	2	13	24
Serapilheira	32	3	8	149
Solo (Kg ha^{-1})	15000	5	20	50

Tabela 19: Deposição (mg m^{-2}) dos metais (Fe, Cu, Zn e Mn) por via atmosférica e via serapilheira e o seu estoque no solo (Kg ha^{-1}) para o período seco (maio a setembro de 2001), no PEFI.

	Fe	Cu	Zn	Mn
Bulk	6	3	71	6
Wetonly	5	2	34	3
Deposição seca	1	1	37	3
Transprecipitação	5	3	37	50
Serapilheira	56	2	9	91
Solo (Kg ha^{-1})	18000	24	28	40

A partir dos dados da tabela 18, observa-se que em Cunha não houve diferença entre a deposição atmosférica *Bulk* e *Wetonly*, o que indica que nesta área a deposição atmosférica por via seca é insignificante.

Em Cunha, observou-se que a deposição atmosférica total (Bulk) e a deposição por via de transprecipitação foram iguais no caso do Fe, do Cu e do Zn. Já no caso do Mn, a deposição por via de transprecipitação foi maior que por via de deposição atmosférica. Na ausência de deposição seca significativa o enriquecimento da água de transprecipitação pelo Mn só pode ser proveniente de um processo de lixiviação foliar. Conforme Rea *et alii* (2000), o termo "lixiviação foliar" refere-se somente aos elementos (compostos) incorporados à planta por absorção radicular e removidos (lixiviados) pela água de chuva. Desta maneira, o balanço de massa do Mn em Cunha tende a demonstrar que, para o período considerado (maio-setembro), grande parte (83%) da

deposição de Mn por via de transprecipitação tem uma origem endógena (solo/vegetação/solo) deste elemento.

Na ausência de deposição atmosférica significativa na superfície foliar, pode ser considerado que a totalidade do fluxo do elemento por via de serapilheira é proveniente da sua ciclagem interna (solo/vegetação). Portanto, a partir dos balanços de massas de Cunha, foi também possível calcular a absorção solo/vegetação para cada um dos elementos considerados e para o período de maio a setembro. No caso do Fe, do Cu e do Zn, a absorção radicular foi assim considerada como sendo igual a deposição por via de serapilheira. No caso do Mn, a absorção radicular foi considerada como sendo igual a deposição por via de serapilheira (149 mg m^{-2}) mais a deposição por via de transprecipitação originário da lixiviação foliar (20 mg m^{-2}). Para o período considerado, foi observada uma baixa transferência solo/vegetação para o Cu e o Zn, 3 e 8 mg m^{-2} respectivamente, enquanto que o Manganês foi o elemento que apresentou maior deposição, 169 mg m^{-2} .

A deposição de Fe e Zn via água de chuva (wet-only) foram maiores no PEFI do que em Cunha. No PEFI foi também observada uma maior deposição dos elementos por via de deposição atmosférica (Bulk) em comparação com água de chuva (Wet-only). Esta diferença de fluxos corresponde à deposição seca, a qual foi principalmente significativa para Zn. Este resultado evidencia a influência antrópica da Região Metropolitana de São Paulo sobre a deposição atmosférica de Zn na área do PEFI. Deve ser notado que segundo Forstner (1995), o Zn, assim como Cd, Cu, Hg e Pb é um elemento facilmente transportado por via atmosférica.

No PEFI os balanços de massa (Figura 34) demonstraram algumas diferenças nos processos de transferência de Fe, Zn e Mn entre os compartimentos quando

comparado com Cunha. O Cu não apresentou nenhuma diferença significativa entre os dois sítios de estudo. Para o Manganês observou-se um maior enriquecimento das águas de transprecipitação por lixiviação foliar (44 mg m^{-2}) do que em Cunha (20 mg m^{-2}), o que poderia ser relacionado a maior acidez da água de chuva no PEFI (Forti, 2002). Para o Fe observou-se uma possível retenção deste elemento pela superfície foliar, uma vez que a deposição por via de transprecipitação foi menor do que a deposição atmosférica. Por outro lado, o fluxo de transferência solo/vegetação foi significativamente maior no PEFI (51 mg m^{-2}) do que em Cunha (32 mg m^{-2}), o que poderia ser ligado a uma maior biodisponibilidade deste elemento no solo do PEFI.

O Zn foi o elemento que apresentou as maiores diferenças de processo de transferências entre os dois sítios de estudo, pois no PEFI, observou-se uma forte retenção proveniente da deposição atmosférica pela superfície foliar. Resultados similares de retenção do Zn já foram reportados na literatura por Berthelsen *et alii* (1995) e Nieminen *et alii* (1999). Assim, a retenção pela superfície foliar poderia ser a origem das maiores concentrações de Zn observadas na serapilheira do PEFI durante o período considerado ($22 \mu\text{g g}^{-1}$ em Cunha e $39 \mu\text{g g}^{-1}$ no PEFI). Apesar dessa diferença de concentração, para o período maio-setembro, os fluxos de transferência vegetação/solo foram quase iguais no PEFI e em Cunha em razão de uma forte deposição de biomassa em setembro, em Cunha. Por outro lado, o baixo valor de deposição de Zn por via de serapilheira no PEFI não permitiu fechar o balanço de massa.

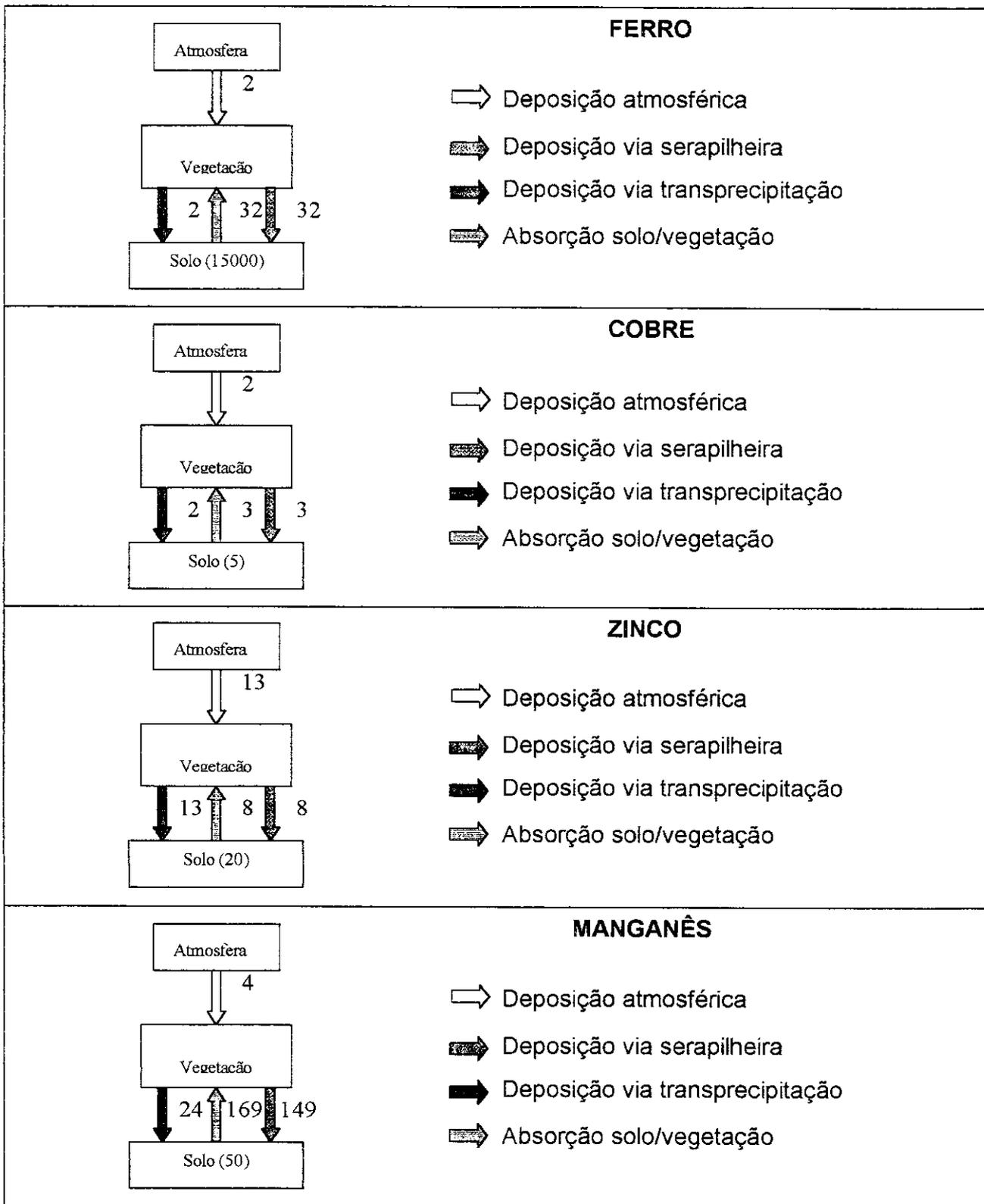


Figura 33: Balanço de massa entre deposição atmosférica e deposição via serapilheira em Cunha para a época de seca (mg m⁻²) e estoque no solo (Kg ha⁻¹).

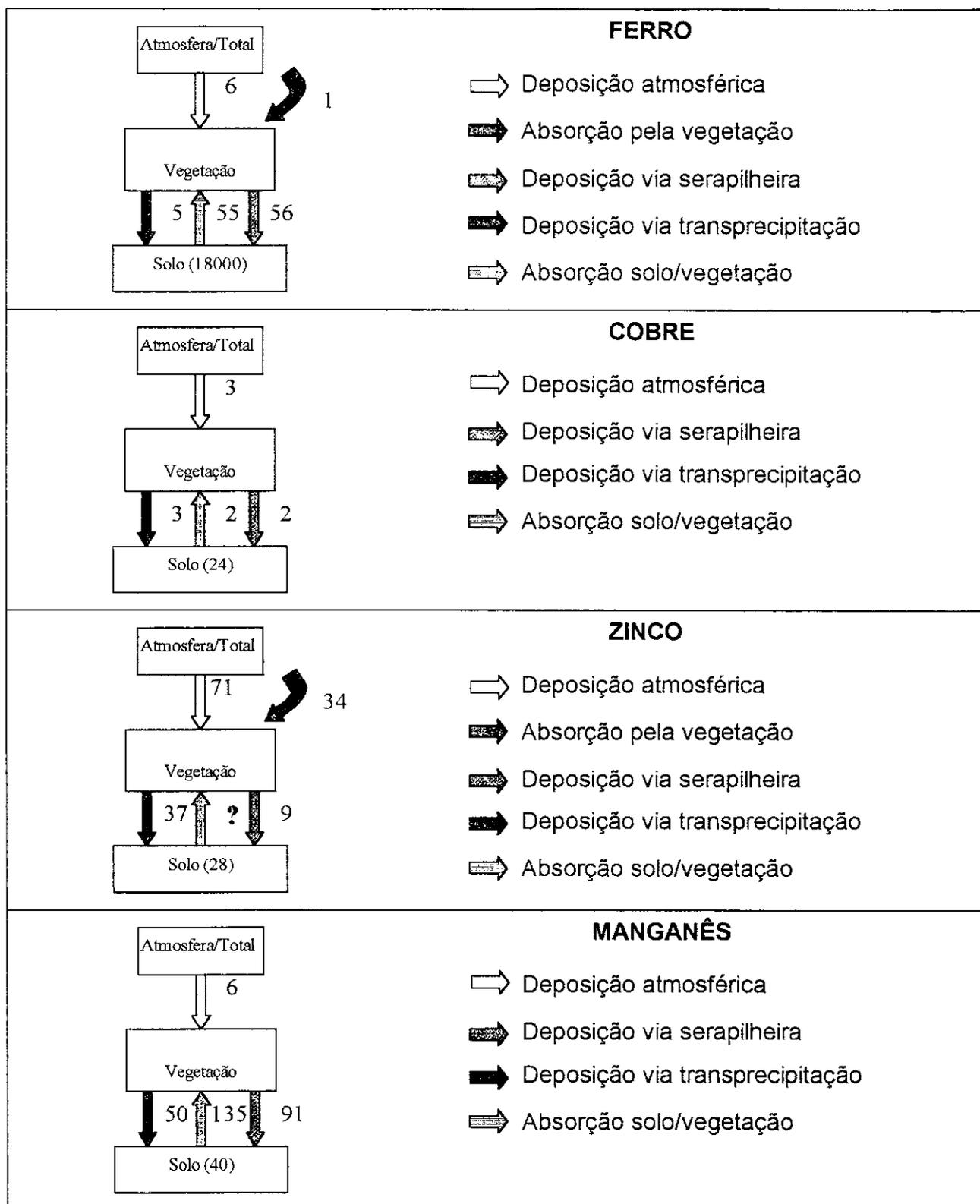


Figura 34: Balanço de massa entre deposição atmosférica e deposição via serapilheira no PEFI para a época de seca (mg m⁻²) e estoque no solo (Kg ha⁻¹).

8.0 INTEGRAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos resultados obtidos neste estudo permitiu evidenciar uma tendência geral de maiores concentrações dos metais tanto no solo, quanto na serapilheira no PEFI. As deposições de Fe, Pb, Cd e Cr por via de serapilheira foram também significativamente maiores em CUNHA que no PEFI.

Existem, *a priori*, várias hipóteses, susceptíveis de explicar esta tendência de maiores concentrações no PEFI:

- maior concentração natural (*background*) no solo
- menor taxa de lixiviação e/ou maior capacidade de retenção dos metais no solo
- maior taxa de transferência solo/vegetação
- maior taxa de deposição atmosférica

Embora não possa ser descartada a hipótese de maiores concentrações naturais de metais no solo do PEFI, os dados de Forti (2002) evidenciaram a influência da Região Metropolitana de São Paulo sobre o PEFI, onde foram encontrados pH característicos de chuvas ácidas (pH médio = 4,3), assim como maiores fluxos de espécies com fontes antrópicas marcantes, tais como Ca^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^- e metais (principalmente Zn). Deve ser notado que segundo Forstner (1995), o Zn, assim como Cd, Cu, Hg e Pb é um elemento facilmente transportado por via atmosférica. Portanto, apesar de não ter sido possível obter até o momento as concentrações de Cr, Pb, Cd e Hg na deposição atmosférica, esta poderia ser a origem das maiores concentrações destes metais nos compartimentos solos e vegetação do PEFI.

Dentre os vários fatores que podem influenciar a concentração dos metais nos solos é possível citar: fluxo dos elementos, eficiência de transferência na interface serapilheira/solo e lixiviação, sendo que estes dois fatores são diretamente dependentes da pluviometria. A variação da concentração dos metais em solos é também diretamente ligada a sua mobilidade, a qual depende da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) e do pH; estes dois fatores estão também diretamente ligados à concentração de matéria orgânica nos solo (Mcbride, 1994, Blake e Goulding, 2002).

As concentrações dos metais foram geralmente menores no solo de Cunha do que no solo do PEFI (Tabela 15). Por outro lado, exceto para o Hg, observou-se uma diminuição sistemática das concentrações dos metais no solo de Cunha, durante a época de chuva, enquanto que no PEFI esta diminuição só foi observada para Mn, Zn e Cu. Estes resultados concordam com as maiores concentrações de micronutrientes (Fe, Mn, Cu e Zn) encontrados na água de solo durante a época de chuva, em ambos os sítios de estudo (Forti, 2002). A diminuição da concentração desses metais no solo na época de chuva pode ser devida ao fato de que nesta época existe mais água presente no solo, e que os metais podem estar sendo lixiviados por essa água.

A maior parte dos metais pesados catiônicos tem baixa mobilidade em solos, devido a sua alta absorção em minerais e matéria orgânica. A precipitação também diminui a mobilidade, que é muito favorecida em pH alto. A maior acidez e o maior CTC observados no solo do PEFI devem, portanto, favorecer a mobilidade e a biodisponibilidade de parte dos metais. Foi também verificado que as concentrações das espécies em solução na água de solo do PEFI possuiu valores até 10 vezes maiores do que os valores encontrados em Cunha, principalmente para espécies acidificantes como NO_3^- , SO_4^{2-} e Al^{3+} , isso pode ser visto na tabela 20 (Forti, 2002).

Tabela 20: Concentrações de elementos traço e espécies acidificantes na água de solo de Cunha e do PEFI ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

	MAr	Min.	Max	MP	MAr	Min.	Max	MP
	Cunha				PEFI			
H ⁺	2,84	0,16	14,8	3,76	23,8	1,62	70,8	23,2
Na ⁺	17,4	6,43	26,4	17,5	42,8	18,1	103	43,0
K ⁺	23,6	4,41	137	14,8	53,3	12,4	122	53,9
Mg ²⁺	98,0	3,38	344	83,9	308	74,5	863	310
Ca ²⁺	7,80	2,24	29,7	6,73	118	46,4	226	118
NH ₄ ⁺	4,03	0,78	14,3	3,38	153	35,5	266	152
Cl ⁻	38,4	14,5	77,8	36,0	124	16,5	347	125
NO ₃ ⁻	24,8	9,39	48,0	25,1	322	12,3	747	320
SO ₄ ²⁻	13,8	0,56	34,5	10,8	246	37,4	582	245
Al ³⁺	2,64	0,00	5,97	2,67	50,7	1,05	110	51,0
Fe ³⁺	0,61	0,30	0,96	0,62	3,42	0,00	14,6	3,48
Cu ²⁺	0,60	0,34	2,02	0,67	0,20	0,00	0,36	0,20
Zn ²⁺	0,06	0,00	0,24	0,06	3,78	1,46	6,44	3,81
Mn ²⁺	2,84	0,16	14,8	3,76	14,7	5,08	30,5	14,8

 Tabela 21: Média ponderada das concentrações dos elementos traço e espécies acidificantes em águas de transprecipitação em Cunha e PEFI ($\mu\text{Eq.L}^{-1}$).

	PEFI			Cunha		
	TOTAL	SECO	CHUVOSO	TOTAL	SECO	CHUVOSO
H ⁺	6,03	10,2	4,10	0,41	0,20	0,58
Na ⁺	36,5	55,4	28,2	39,2	51,7	28,6
K ⁺	143	203	116	216	310	137
Mg ²⁺	44,0	66,0	34,4	28,6	36,2	22,2
Ca ²⁺	80,6	134	57,1	31,9	38,3	26,5
NH ₄ ⁺	77,9	70,0	80,8	16,3	11,5	20,4
Cl ⁻	79,9	147	52,2	131	195	76,8
NO ₃ ⁻	63,0	116	39,8	5,17	8,76	2,14
SO ₄ ²⁻	115	180	87,2	47,4	71,2	27,4
Al ³⁺	0,73	0,24	0,57	1,15	0,78	1,44
Fe ³⁺	0,48	0,60	0,31	0,32	0,35	0,29
Cu ²⁺	0,22	0,30	0,15	0,07	0,06	0,08
Zn ²⁺	1,92	2,18	1,46	0,80	0,80	0,79
Mn ²⁺	2,46	3,84	1,38	0,73	0,40	0,98

Da mesma maneira observou-se que as quantidades transferidas do solo para o rio no PEFI são sistematicamente mais elevadas do que em Cunha, entretanto, são

inferiores às da transprecipitação, permitindo assim a acumulação de parte das espécies oriundas da deposição atmosférica no solo do PEFI. Os valores de transprecipitação estão presentes na tabela 21 (Forti, 2002).

As altas concentrações de matéria orgânica observadas no solo do PEFI, principalmente durante a época de chuva (Tabela 7), podem contribuir para a retenção parcial dos metais no solo. Durante a época de chuva, altas precipitações e altas temperaturas favorecem a decomposição da serapilheira e a acumulação de matéria orgânica no solo (Ladislau *et alii*, 1998), a qual poderia estar retendo metais como Pb, Cr, Cd e Hg, limitando sua mobilidade. O aumento da concentração de Hg no solo durante a época de chuva poderia ter sua origem numa maior transferência deste elemento na interface serapilheira/solo durante este período, associada a uma alta retenção do Hg pela matéria orgânica do solo. A ausência de diferença significativa nos fluxos do Hg via serapilheira entre época de seca e de chuva tende a apoiar esta hipótese. Altas correlações entre teor de carbono orgânico e Hg, assim como a alta capacidade do Hg de ser complexado pela matéria orgânica, já foi evidenciada por Yin *et alii* (1997).

Exceto para Mn e Cu, as concentrações de metais na serapilheira de Cunha foram baixas e comparáveis com as encontradas na vegetação de outras áreas localizadas a longa distância de centros urbanos (Tabela 10). Por outro lado, as concentrações de Fe, Zn, Pb, Cr, Cd e Hg na serapilheira do PEFI foram significativamente maiores que em Cunha. Esses resultados concordam, portanto, com a hipótese inicial de que na área de Cunha não existe fonte atmosférica significativa de metais e que as emissões atmosféricas provenientes da atividade antrópica da Região

Metropolitana de São Paulo poderiam estar contribuindo para uma maior concentração dos metais de maior potencial tóxico na vegetação e no solo do PEFI.

É importante lembrar também que a concentração de metais pesados em plantas possui uma origem interna, devido à absorção radicular dos elementos presentes na água do solo, a qual pode ser um fator sazonal. A absorção radicular necessita que os elementos estejam em solução na água do solo e que estejam numa forma biodisponível. A extratibilidade dos elementos presentes no solo, pelas plantas, depende de propriedades como: tendência do elemento de complexar com matéria orgânica, de quimiosorver em minerais, de precipitar como sulfeto, carbonato, fosfato ou óxido insolúvel e de co-precipitar em outros minerais.

O processo de absorção radicular de metais em solos é dividido em três etapas. A primeira etapa é a dissolução do elemento, a segunda a difusão do elemento através do solo e a terceira, a absorção do elemento pela raiz (que pode ser ativa ou passiva); após a absorção radicular ocorre a translocação na planta, ou seja, o transporte do elemento da raiz para as outras partes da planta. Para que ocorra uma maior absorção dos metais pesados presentes no solo é importante que exista movimento de água pelo solo para auxiliar a absorção radicular (McBride, 1994).

Assim, na ausência de deposição seca significativa em Cunha, o aumento de concentração de Fe, Mn, Cu, Zn e Cr na serapilheira, durante a época de chuva, tende a mostrar a maior biodisponibilidade destes elementos e a capacidade da vegetação em absorver os mesmos por via radicular. A mesma tendência foi observada no PEFI, porém, somente Fe e Zn apresentaram concentrações na serapilheira significativamente maiores durante a época de chuva. O aumento de concentração na serapilheira, durante essa época, não foi observado para Cd, Pb e Hg, nem em Cunha

nem no PEFI, o que parece confirmar a baixa mobilidade e baixa biodisponibilidade destes elementos no solo. É importante lembrar que na presença de deposição atmosférica seca, o dossel atua como um concentrador da mesma, podendo desta forma levar a um enriquecimento da vegetação em elementos provenientes da deposição atmosférica seca. Considerando que os resultados de solos apontaram para uma baixa mobilidade/biodisponibilidade do Pb, Cr, Cd e Hg no solo do PEFI, chegamos a conclusão que a maior concentração destes elementos na serapilheira do PEFI pode ter sua principal origem na deposição atmosférica. No caso do Fe, apesar da existência de deposição atmosférica seca no PEFI, o enriquecimento da serapilheira parece estar principalmente ligada a uma maior absorção radicular deste elemento pela vegetação, sendo condizente com as maiores concentrações de Fe nas águas do solo encontradas no PEFI por Forti (2002).

Para o Zn, os resultados de deposição atmosférica de Forti (2002) mostraram a presença de deposição seca significativa no PEFI, assim como uma absorção deste elemento pela vegetação na interface vegetação/atmosfera. Estes resultados concordam, portanto, com o aumento de concentração do Zn observados na serapilheira do PEFI, mostrando que o dossel atua com um concentrador da deposição atmosférica do Zn. Entretanto, estes resultados não apareceram no nosso balanço de massa. Esta discordância deve-se muito provavelmente ao caráter parcial do balanço de massa no qual foram somente considerados os meses de maio a setembro. Enquanto que a maior deposição de biomassa no PEFI foi em outubro/novembro, em Cunha foi em setembro.

9.0 CONCLUSÃO

A tendência geral de maiores concentrações dos metais, tanto no solo quanto na serapilheira no PEFI, é possivelmente devida à influência antrópica da Região Metropolitana de São Paulo sobre o mesmo, onde foram encontrados pH característicos de chuvas ácidas, assim como uma maior deposição de espécies com fontes antrópicas marcantes.

O Cd, Pb, Cr e Hg são elementos de baixa mobilidade no solo do PEFI, sendo que o Hg praticamente não é absorvido pela raiz e os outros metais analisados podem estar sendo retidos pela matéria orgânica do solo. A maior concentração desses elementos na vegetação do PEFI pode ser também um indicativo de influência antrópica.

Apesar da tendência de maiores concentrações de metais no solo do PEFI, os valores encontrados não são perigosos e perfeitamente comparáveis com os valores orientadores. Apesar de não existirem valores orientadores para vegetação, uma constatação preocupante é a diferença na concentração de Cd na vegetação do PEFI, que chega a ser até 10 vezes maior do que em Cunha.

Existe a tendência de uma maior concentração dos micronutrientes na vegetação, em ambos os sítios, durante a época de chuva. Isso pode ser devido a uma maior biodisponibilidade desses elementos no solo, em decorrência de uma maior quantidade de água no mesmo durante o período.

A concentração de elementos traço em vegetação e no solo, assim como o fluxo dos elementos e a biomassa depositada possuem valores com altos desvios devido a

enorme gama de fatores que influenciam os resultados. Isso é característico de análises ambientais.

A serapilheira mostrou ter uma participação, na maioria dos casos, até maior do que as águas de transprecipitação na deposição total dos elementos. É um fator importante que sempre deve ser levado em consideração no estudo de ciclos biogeoquímicos de florestas.

10.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arcova F.C.S., Cesar S.F., Cicci V. (1998). Qualidade de água em microbacias recobertas por floresta de mata Atlântica, Cunha, SP. Revista Instituto Florestal, São Paulo, 10 (2): 185-196.
- Bargagli R. (1995). The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples. The Science of the Total Environment, 176: 121-128.
- Berthelsen B.O., Steiness E., Solberg W., Jørgensen L. (1995). Heavy metal concentrations in plants in relation to atmospheric heavy metal deposition. Journal of Environmental Quality, 24: 1018-1026.
- Blake L. e Goulding K.W.T. (2002). Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, U.K. Plant and Soil, 240:235-251.
- Bourotte C., Forti M.C., Melfi A.J., Lucas Y. (2001). Caracterização morfológica do material particulado atmosférico em regiões urbana e natural do estado de São Paulo, Brasil. VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa. XII Semana de Geoquímica, 421-424.

- Casarini D.C.P., Dias C.L., Lemos M.M.G. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. CETESB, São Paulo, 2001.
- Carnevale N.J., Lewis J.P. (2001). Litterfall and organic matter decomposition in a seasonal forest of the eastern Chaco, Argentina. *Revista de Biologia Marinha*, 49: (1) 203-212, March.
- Clarke P.J., Allaway W.G. (1996). Litterfall in *Casuarina glauca* coastal wetland forests. *Australian Journal of Botany*, 44: (4) 373-380.
- Dijkstra E.F. (1998). A micromorphological study on the development of humus profiles in heavy metal polluted and non-polluted forest soils under Scots pine. *Geoderma*, 82(4): 341-358.
- Ernst W.H.O. (1995). Sampling of plant material for chemical analysis. *The Science of the Total Environment*, 176: 15-24.
- Filho A.C., Franco G.A.D.C., Dias A.C. (1997). Produção de serapilheira em floresta pluvial atlântica secundária, Parque Estadual Serra do Mar (Cunha, SP, Brasil). *Revista do Instituto Florestal de São Paulo*, 9(2): 103-110.
- Forstner U. (1995). Land contamination by metals: Global scope and magnitude of problems. Metal speciation and contamination of soil. Eds. Lewis, 357.

- Forti, C.M. (2002). Ciclos biogeoquímicos e transferências de espécies químicas na interface de ecossistemas terrestres de Mata Atlântica: estudo de duas áreas contrastantes. Relatório final do projeto FAPESP 99/05204-4.
- Guentzel J.L., Landing W.M., Gill G.A., Pollman C.D. (1998). Mercury and major ions in rainfall, throughfall and foliage from the Florida Everglades. *The Science of the Total Environment*, 213 (1-3): 43-51.
- Harada H., Hatanaka T. (1998). Natural background levels of trace elements in wild plants. *Soil Science of Plant Nutrition*, 44(3): 443-452.
- Hoening M. (1995). Critical discussion of trace element analysis of plant matrices. *The Science of the Total Environment*, 176: 85-91.
- Keith L.H. (1990). Environmental Sampling: A summary. *Environmental Science Technology*, 24(5): 610-617.
- Kingston H.M., Jassie L.B. (1988). Introduction to microwave sample preparation. American Chemical Society, Washington DC.
- Ladislau M.N., Ramón R., Garrison S. (1998). Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma*, 81: 305-311.

- Lindberg S. (1996). Forests and the global biogeochemical cycle of mercury: The importance of understanding air/vegetation exchange processes. Global and Regional Mercury cycles: Sources, flux and mass balances. O. Ed. Kluwer Academic Pub, 563.
- Markert B. (1995). Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. *The Science of the Total Environment*, 176: 45-61.
- Mayer R., Sifgried L., Lopes M.I.M.S., Kreutzer K. (2000). Atmospheric pollution in a tropical rain forest: Effects of deposition upon biosphere and hydrosphere II: Concentrations of Chemicals. In *Water, Air and Soil Pollution*, 121: 59-78.
- Maynard A.W. (1990). Environmental testes: Are they valid? *CHEMTECH*, 20: (3) 151-156, March.
- McBride, M.B. (1994). *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- Neto B.B., Scarminio I.S., Bruns R. E. (2001). *Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas, SP: Editora da Unicamp.
- Niement.M., Derome J., Helmissari H.S. (1999). Interactions between precipitation and Scoys Pine canopies along a heavy-metal pollution gradiente. *Environmental Pollution*, 106: 129-137.

- Nriagu J.O. (1988). A silent epidemic of environmental metal poisoning. *Environmental Pollution*, 50: 139-161.
- Pompeia, S.L. (1998). Efeito da poluição atmosférica na floresta tropical e seus reflexos na conservação dos solos na Serra do Mar, Cubatão (SP). In: Dias L.E. e Mello J.W.V., *Recuperação de áreas degradadas*. Universidade Federal de Viçosa (MG, Brasil), 218-233.
- Quevauviller Ph. (1995). Conclusions of the workshop – improvements of trace element determination in plant matrices. *The Science of the Total Environment*, 176: 141-148.
- Rea A.W., Keeler G.J., Scherbatskoy T. (1996). The deposition of mercury in throughfall and litterfall in the lake champlain watershed: A short-term study. *Atmospheric Environment*, 30: (19) 3257-3263.
- Rea A.W., Lindberg S.E., Scherbatskoy T., Keeler G.J. (2002). Mercury accumulation in foliage over time in two northern mixed-hardwood Forest. *Water, Air and Soil Pollution*, 133: (1-4) 49-67.
- Rea A.W., Lindberg S.E., Keeler G.J. (2000). Assessment of dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements based on washed foliar and surrogate surfaces. *Environmental Science and Technology*, 34: 2418-2425.

Reis L.A.M. (1998). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga: Utilização e degradação. Trabalhos de Graduação, Departamento de Geografia, FFLCH/USP, 78 pp.

Rodushkin I., Ruth T., Huhtasaari A. (1999). Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques. *Analytical Chimica Acta*, 378: (1-3), 4: 191-200.

Roulet M., Lucotte M., Farella N., Serique G., Coelho H., Passos C.J.S., Silva E.J., Andrade P.S., Mergler D., Guimarães J.R.D., Amorim M. (1999). Effects of recent human colonization on the presence of mercury in amazon ecosystems. *Water, Air and Soil Pollution*, 112: 297-313.

Site da EPA : www.epa.gov/

Slim F.J., Gwada P.M., Kodjo M., Hemminga M.A. (1996). Biomass and litterfall of *Cerriops tagal* and *Rhizophora muronata* in the mangrove forest of Gazi Bay, Kenya. *Marine and Freshwater Research*, 47: (8) 999-1007.

Sparks D.L. (1995). Environmental soil chemistry. *Inorganic soil components*, Ed. Academic Press, 23-25.

Struffaldi-De-Vuono Y. (1985). Fitossociologia do estrato arbóreo da floresta da Reserva Biológica do Instituto de Botânica (São Paulo, SP). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 213.

- Tirapeli P. (2000). Patrimônios da Humanidade no Brasil. *Reservas de mata atlântica do sudeste*, Editora METALIVROS, 64-87.
- Ukonmaanaho L., Starr M. (2000). Heavy metal concentrations and fluxes in a remote boreal forest ecosystem in Finland. In: 11th Annual International Conference on Heavy Metals in the Environment (J. Nriagy, Ed). Contribution #1169. University of Michigan, School of Public Health, Ann Arbor, MI, USA. (CD-ROM).
- Ukonmaanaho L., Starr M., Mannio J., Ruoho-Airola T. (2001). Heavy metal budgets for two headwater forested catchments in background areas of Finland. *Environmental Pollution*, 114: 63-75.
- Veneklaas E.J. (1991). Litterfall and nutrient fluxes in 2 montane Tropical Rain Forests, Colombia. *Journal of Tropical Ecology*, 7: 319-336, Part 3, August.
- Villela D.M., Souza C.M.A.M., Nascimento M.T., Aragão L.E.O.C., Calasans C.F., Guedes L., Souza R.T.S. (2000). Heavy Metals in Soils and Vegetation of an Atlantic Forest in North of Rio de Janeiro State, Brasil. In International Conference on Heavy Metal in the Environment. University of Michigan, Ann Arbor, Michigan, USA. August 6-10, I-58.
- Wang J.(1985). Introduction. - Stripping Analysis- ICH Publishers, 1-2.

-
- Yin Y.J., Allen H.E., Huang C.P., Sanders P.F. (1997). Adsorption/desorption isotherms of Hg (II) by soil. *Soil Science*, 162(1): 35-45.