

ANA PAULA LOPES DIAS

**Aporte e remoção de hidrocarbonetos
policíclicos aromáticos em fragmentos florestais
na região metropolitana de Campinas – SP**

SÃO PAULO

2015

ANA PAULA LOPES DIAS

**Aporte e remoção de hidrocarbonetos
policíclicos aromáticos em fragmentos florestais
na região metropolitana de Campinas – SP**

Tese apresentada ao Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de DOUTOR em BIODIVERSIDADE VEGETAL E MEIO AMBIENTE, na Área de Concentração de Plantas Vasculares em Análises Ambientais.

ORIENTADORA: DRA. MARISA DOMINGOS

CO-ORIENTADORA: DRA. MIRIAN C.S. RINALDI

Ficha Catalográfica elaborada pelo NÚCLEO DE BIBLIOTECA E MEMÓRIA

Dias, Ana Paula Lopes

D541a Apore e remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fragmentos florestais na região metropolitana de Campinas - SP / Ana Paula Lopes Dias -- São Paulo, 2015.

192 p. il.

Tese (Doutorado) -- Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2015

Bibliografia.

1. Poluição atmosférica. 2. Florestas. 3. Solos tropicais. I. Título

CDU: 502.55

"Isto não é o fim. Não é sequer o princípio do fim.

Mas é, talvez, o fim do princípio."

(Winston Churchill)

Agradecimentos

Ao Programa SISBIOTA-BRASIL, e às Instituições:

(proc. CNPQ 563335/2010; proc. FAPESP 2010/52319-2) pelo apoio financeiro; FAPESP, pela bolsa de doutorado concedida (2011/01702-3); Instituto de Botânica SP, pelo apoio logístico e de infra-estrutura laboratorial para o desenvolvimento desta pesquisa; INPE, CETESB, IAC, FEAGRI, CEPAGRI e central climática da REPLAN por nos fornecer os dados climáticos, de poluentes e número de queimadas durante os anos de 2011 a 2013.

À Administração das:

Áreas de Relevante Interesse Ecológico “Mata da Santa Genebra” e “Matão de Cosmópolis”; e as Cooperativas: “Agropecuária Holambra” e “CEPE” por permitirem a coleta de solo, plantas, MP10, deposição seca e úmida, em suas propriedades e cederem tempo de seus funcionários para nosso auxílio.

Aos professores:

Marisa Domingos e Mirian C. S. Rinaldi, pela dedicação, interesse e carinho com que me ensinaram todos esses anos. Tenho muito orgulho de ter sido aluna de vocês duas!

Patrícia Bulbovas e Carla Z. S. Camargo que me ensinaram, na prática, como fazer um trabalho em grupo de excelência; Regina M. Moraes, pela atenção e o carinho nas diversas dúvidas e receios; Edenise Segala Alves, Marcia Inês Lopes, Eduardo P. C. Gomes pelo apoio a todo o grupo; e demais professores do Núcleo de Pesquisa em Ecologia.

Ao grupo “Paulínia”

Andressa, Cristiane, Leonardo, Marcela, Marcelle, Patrícia G., Solange e a todos os demais colegas que participaram do Projeto, pois não seria possível concluir este trabalho sozinha.

Às funcionárias da Seção de Ecologia,

Amariles, Dora, Marli e Valdenice pela ajuda diária e pela atenção em todos os momentos; Assim como aos funcionários e motoristas que nos acompanharam em tantas viagens.

Em especial aos amigos,

Após 10 anos “de Botânico”, extrai daqui muito mais do que conhecimento, ganhei amizades. Não poderia deixar de agradecer por todos os bons momentos, cafés e afins aos amigos Andrea, Andressa, Ane, Carla, Celle, Dai, Francine, Gi, Jéss, Jéssiquinha, Leo, Marcela, Maurício, Mari, Pati B., Pati Paoli, Pedro, Rics, Sol e Yu.

À minha família,

Meus pais Geni e Laércio, sem eles não chegaria nunca até aqui. E, em especial ao meu amor Eduardo, não só pelo auxílio nas planilhas e “macros sensacionais” mas principalmente pelo apoio e paciência que teve nessas horas e dias inteiros dedicados a este trabalho.

Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são poluentes orgânicos de difícil degradação, podendo permanecer acumulados por longos períodos em frações orgânicas dos ecossistemas, como vegetação e solo. Daí a importância de se avaliar o impacto destes nos diferentes compartimentos de ecossistemas antropizados. Há poucos estudos em florestas tropicais, impedindo uma melhor avaliação da distribuição global de poluição em ambientes naturais por estes poluentes orgânicos persistentes. Assim, este estudo se justifica ao contribuir para ampliar o conhecimento sobre o tema, dimensionando o “aporte”, ou seja, a entrada de destes em fragmentos de Floresta Semidecidual Atlântica na região metropolitana de Campinas e a “remoção” da atmosfera através do acúmulo destes compostos em espécies arbóreas e no solo. Portanto, objetivou-se, com este estudo: verificar se há variações espaciais e temporais no aporte de HPAs via deposição seca e úmida; identificar, entre as espécies arbóreas estudadas, qual a com maior potencial para biomonitoramento passivo desses compostos na região de estudo; avaliar se há variações espaciais e temporais no acúmulo de HPAs nos solos florestais; inferir sobre as possíveis fontes de emissão de material particulado, nas adjacências dos fragmentos florestais, com base nas concentrações e proporções de HPAs marcadores nas diferentes matrizes ambientais analisadas. As campanhas de coleta de material particulado (MP10), deposição seca e úmida foram realizadas em dois fragmentos florestais (Paulínia e Campinas) nos períodos: úmido/12, seco/12, úmido/13 e seco/13. Amostras de solo e folhas das espécies arbóreas foram coletadas nos 04 fragmentos florestais, durante os períodos: seco/11, úmido/12, seco/12 e úmido/13. Foi utilizada a extração por Soxhlet para as matrizes sólidas, utilizando uma mistura de solventes (diclorometano e hexano, 3:1). Para água de chuva, foi utilizada a extração por decantação, utilizando a mesma mistura de solventes. Após extração, todas as amostras foram analisadas em HPLC/FLUO para identificação de 14 HPAs divididos em duas categorias: HPAs-leves (2 ou 3 anéis aromáticos) = naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno; e HPAs-pesados (mais de 4 anéis) pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno. Em geral,

diferenças sazonais na concentração de HPAs foram evidentes em todas as matrizes amostradas nos diferentes fragmentos florestais. Nas amostras de MP10 e folhas de plantas, encontraram-se maiores concentrações de HPAs nos períodos secos, enquanto que nas amostras de solo e água de chuva nos períodos úmidos. Entretanto, não foi possível verificar diferenças significativas nas concentrações totais dos HPAs (Σ HPAs) entre os 4 fragmentos florestais, indicando que estes estão submetidos às mesmas fontes emissoras de HPAs. Entre as espécies avaliadas, *P. gonoachanta* foi a mais eficiente no acúmulo de HPAs na área de estudo e foi capaz de indicar possíveis fontes emissoras. Em todos os fragmentos florestais, houve maior proporção de HPAs-leves em relação aos HPAs-pesados, para os períodos secos e úmidos e para as quatro matrizes avaliadas; contudo, em Paulínia, obtiveram-se maiores concentrações de HPAs-leves do que nos demais locais. Em Paulínia, o aporte de HPAs aconteceu preponderantemente através do MP10, tanto durante os períodos úmidos como nos secos. O aporte de HPAs via MP10 ao fragmento de floresta de Campinas foi evidentemente menor do que o registrado no fragmento de Paulínia, mas o aporte via água de chuva pareceu mais importante em Campinas, pelo menos para alguns HPAs. Em ambas as florestas, a remoção de HPAs ocorreu principalmente através das plantas (folhas de *P. gonoacantha*) durante os períodos secos. Mas, nos períodos úmidos, estimaram-se valores médios de enriquecimento para a maioria dos HPAs similares nas plantas e no solo provenientes da floresta de Paulínia e maiores no solo do que nas plantas de Campinas, provavelmente devido a maior capacidade de retenção de umidade do solo desta floresta. Contudo, foi possível monitorar a magnitude do aporte e da remoção de HPAs, sendo que a *Piptadenia gonoacantha* foi a escolhida como espécie biomonitora. O mapeamento de fontes de emissão de material particulado nas adjacências dos fragmentos florestais pode ser evidenciado. O polo industrial petroquímico de Paulínia pareceu ser a mais importante fonte emissora de HPAs para a vegetação no seu entorno, principalmente HPAs-leves.

Palavras-chaves: Florestas brasileiras; HPAs nos trópicos; HPAs na vegetação; material particulado; água de chuva; solos tropicais.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are organic pollutants that are hardly degraded in the environment. As a consequence, they may remain accumulated in organic fractions in the ecosystems, such as vegetation and soil for long periods, highlighting the importance of evaluating their impacts on the different compartments of ecosystems disturbed by pollutants. Few studies are available in tropical forests, so that the description of the global environmental contamination by these persistent organic pollutants is still not possible. Thus, this study was proposed with the goal of enlarging the knowledge on the subject, by estimating the input, i.e. the entry of PAHs in Atlantic Forest fragments in the metropolitan region of Campinas and the removal from the atmosphere through the accumulation of these compounds in native tree species and soil. Therefore, we aimed with this study: to check for spatial and temporal variations in PAHs inputs via dry and wet deposition; to identify, among the tree species studied, which has the greatest potential for passive biomonitoring of these compounds in the study region; to check for spatial and temporal variations in the PAH accumulation in forest soils; to infer about the possible sources of particulate matter, in the neighbourhoods of the forest fragments, based on the concentrations and ratios of PAHs markers in different environmental matrices analyzed. The collections of particulate matter (PM10) and wet/dry deposition were carried out in two forest fragments (Paulínia and Campinas) during the following periods: wet/2012, dry/2012, wet/2013 and dry/2013. Soil and leaves of the tree species were collected in all forest fragments, during dry/2011, wet/2012, dry/2012 and wet/2013. The Soxhlet extraction was used for solid matrices using a mixture of solvents (dichloromethane and hexane, 3: 1). In rain water samples, the extraction was performed by decantation using the same solvent mixture. After extraction, all samples were analyzed by HPLC / FLUR for identification of 14 PAHs divided into two categories: light-PAHs (2 or 3 aromatic rings)- naphthalene, acenaphthene , fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene; and heavy-PAHs (more than 4 rings) -

pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene and benzo(g,h,i)perylene. In general, seasonal differences in the concentration of PAHs were evident in all matrices sampled in different forest fragments. The contents of Σ HPAs in PM10 and leaf samples were significantly higher during the dry periods than during the wet periods, while higher levels of such compounds in soil and rain water were measured during the wet periods. However, significant differences in the total concentrations of PAHs (Σ HPAs) were not found among the four forest fragments, indicating that they are exposed to the same PAH emission sources. Among the tested tree species, *P. gonoachanta* was the most effective in accumulating PAHs and was able to indicate possible emission sources in the study region. The four matrices contained a higher proportion of light-PAHs relative to heavy-PAHs in all forest fragments and during both dry and wet periods. However, the forest in Paulínia was affected by higher light-PAH concentrations than the other forests and received a higher PAH input through the PM10, during both wet and dry periods. Although the PAH deposition through PM10 in Campinas forest fragment was clearly lower than that recorded in Paulinia fragment, the wet deposition seemed to be more important in Campinas, at least for some PAHs. In both forests, the removal of PAHs occurred mainly by plants (leaves of *P. gonoacantha*) during dry periods. During the wet periods, the estimated mean enrichments of most PAHs were similar in plants and soil from Paulínia forest, but higher in soil than in plants from the Campinas forest, probably due to the increased capacity of moisture retention in the soil. The petrochemical industries of Paulínia appeared to be the most important emission sources of light-PAHs to the forest ecosystem in the surrounding areas.

Keywords: Brazilian forests; PAHs in tropical; PAHs in vegetation; particulate matter; rainfall; tropical soils.

Lista de abreviaturas

ARIE - Área de Relevante Interesse Ecológico

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.

EPA - Agência de Proteção Ambiental Americana

HPAs - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

PAHs - Polycyclic aromatic hydrocarbons

REPLAN - Refinaria do Planalto Paulista (atual Refinaria de Paulínia)

RMC - Região Metropolitana de Campinas

Σ HPAs - Concentrações totais de HPAs

Siglas dos HPAs: (inglês - português)

NAP - naphthalene (NAF - Naftaleno)

ACE - acenaphthene (ACE - acenafteno)

FLU - fluorene (FLU - fluoreno),

PHE - phenanthrene (FEN - fenantreno),

ANT - anthracene (ANT - antraceno)

FLT - fluoranthene (FLU - fluoranteno)

PYR - pyrene (PIR - pireno)

BaA - benzo(a)anthracene (BaA - benzo(a)antraceno)

CRY- chrysene (CRI - criseno)

BbF - benzo(b)fluoranthene (BbF - benzo(b)fluoranteno)

BkF- benzo(k)fluoranthene (BkF - benzo(k)fluoranteno)

BaP - benzo(a)pyrene (BaP - benzo(a)pireno)

DahA- dibenz(a,h)anthracene (DahA - dibenzo(a,h)antraceno)

BghiP - benzo(g,h,i)perylene (BghiP - benzo(g,h,i)perileno)

Sumário

Capítulo 1. Introdução Geral

| | |
|---|----|
| PARTE I. INTRODUÇÃO TEÓRICA E OBJETIVOS GERAIS | 11 |
| Poluição atmosférica por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) | |
| Acúmulo de HPAs no ambiente | |
| Monitoramento Ambiental de HPAs | |
| PARTE II. JUSTIFICATIVA, HIPÓTESES E OBJETIVOS..... | 22 |
| PARTE III. REGIÃO DE ESTUDO | 24 |
| Localização e potenciais fontes de emissão de HPAs | |
| Perfil climático e poluição aérea por material particulado | |
| PARTE IV. AMOSTRAGENS DE PLANTAS, SOLO, MP10 E DEP. TOTAL | 35 |
| Desenho amostral | |
| Espécies Arbóreas | |
| PARTE V. COMPOSIÇÃO DA TESE | 41 |

Capítulo 2. Extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes em matrizes ambientais de Floresta Atlântica (SE-Brasil)

| | |
|------------------------------|----|
| Introdução..... | 43 |
| Material e Métodos..... | 46 |
| Resultados e discussão | 53 |
| Considerações finais..... | 60 |

Capítulo 3. Aporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos através da deposição atmosférica em fragmentos florestais da região metropolitana de campinas (RMC), SP.

| | |
|-------------------------|----|
| Introdução..... | 62 |
| Material e Métodos..... | 64 |

| | |
|--|-----|
| Resultados e discussão | 71 |
| Considerações finais..... | 94 |
| | |
| Capítulo 4. Acúmulo foliar de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em espécies arbóreas nativas de Floresta Atlântica (SE-Brasil) | |
| Introdução..... | 96 |
| Material e Métodos..... | 98 |
| Resultados e Discussão | 103 |
| Considerações Finais | 128 |
| | |
| Capítulo 5. Acúmulo no solo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Floresta Atlântica (SE-Brasil) | |
| Introdução..... | 130 |
| Material e Métodos..... | 132 |
| Resultados e discussão | 135 |
| Considerações finais..... | 154 |
| | |
| Capítulo 6. Discussão Geral | 155 |
| | |
| Conclusão | 176 |
| | |
| Referências bibliográficas | 178 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Representação estrutural de alguns HPAs | 14 |
| Figura 2. Modelo de deposição dos HPAs no ambiente | 17 |
| Figura 3. Vias de exposição aos HPAs “in situ” para plantas vasculares | 19 |
| Figura 4. Municípios da região metropolitana de Campinas | 25 |
| Figura 5. Região Metropolitana de Campinas em 2002..... | 25 |
| Figura 6. Área cultivada de cana-de-açúcar na Região Metropolitana de Campinas. | 27 |
| Figura 7. A - Imagem de satélite de parte da região metropolitana de Campinas, que abrange os municípios de Campinas, Paulínia, Holambra e Cosmópolis. Os fragmentos florestais selecionados estão indicados por setas (Google earth, 2014). B - rosa dos ventos com dados da estação de monitoramento da CETESB sediada em Paulínia (elaborada por Dafré-Martinelle, 2014)..... | 30 |
| Figura 8. Área (expressa em hectares (ha)) e visualização dos usos da terra no entorno de cada fragmento florestal | 32 |
| Figura 9. Perfil climático da região de estudo..... | 34 |
| Figura 10. Concentrações de MP10 em três estações de monitoramento da CETESB. | 34 |
| Figura 11. Esquema representativo dos locais de coleta das amostras em cada fragmento florestal..... | 37 |
| Figura 12. Espécies arbóreas..... | 39 |
| Figura 13. Número total de indivíduos por espécies e local nos quatro fragmentos florestais em estudo..... | 40 |
| Figura 14 – Recuperação dos ΣPAHs em filtros, plantas (folhas de <i>P. gonoachanta</i>) após extração em ultrassom e soxhlet..... | 58 |
| Figura 15. Imagem de satélite do local de estudo. | 64 |
| Figura 16. Equipamentos instalados próximos ao fragmento florestal de Paulínia. | 67 |
| Figura 17. Concentrações médias diárias de MP10 em três estações de monitoramento da CETESB durante os períodos de estudo. | 72 |
| Figura 18. Concentração de MP10 e somatória das concentrações de HPAs adsorvidos a esse poluente, em cada dia de amostragem em Paulínia e Campinas. | 73 |
| Figura 19. Concentrações médias e respectivos desvios padrão (barras) de cada HPA por período amostrado em Paulínia e Campinas. Barras indicam o desvio padrão entre os dias amostrados..... | 77 |

| | |
|--|-----|
| Figura 20. Dendograma resultante da análise de agrupamentos (cluster) aplicada aos dados de concentração dos 14 HPAs analisados nas amostras de MP10 de Paulínia e Campinas. | 78 |
| Figura 21. Gráficos box plot mostrando a variação no fator de enriquecimento dos HPAs nas amostras de MP10 | 80 |
| Figura 22. Concentração total de HPAs em amostras de deposição úmida e seca e valores diários de precipitação para Paulínia e Campinas. Dep. úmida por evento de precipitação e dep. seca acumulada até o final de cada período. A- Campinas B- Paulínia. * amostra perdida = deposição seca em Campinas..... | 84 |
| Figura 23. Fluxo diário de deposição de HPAs, agrupados em função do número de anéis aromáticos, em amostras de deposição total (úmida+seca) em Paulínia e Campinas. 2 anéis = NAF+ACE+FLU; 3 anéis = FEN+ANT+FLT; 4 anéis = PIR+BaA+CRI+BbF+BkF; e 5-6 anéis = BaP+DahA+BghiP. Letras minúsculas distintas representam diferenças entre os períodos para Paulínia ($p < 0,05$); não houve diferenças significativas entre as demais amostras. * não foi considerada a entrada por deposição seca devido à perda da amostra. | 85 |
| Figura 24. Concentrações médias de cada HPA em amostras de deposição seca e úmida, por período amostrado. | 88 |
| Figura 25. Dendograma resultante de análise de agrupamentos (cluster) aplicada aos dados dos 14 HPAs analisados nas amostras de deposição úmida e seca. | 89 |
| Figura 25. Gráficos tipo box plot mostrando a variação no fator de enriquecimento dos HPAs nas amostras de deposição úmida..... | 91 |
| Figura 26. Esquema de localização dos pontos de coleta. | 99 |
| Figura 27. Coleta de folhas com auxilio de um podão..... | 100 |
| Figura 28. Pesagem de folhas em balança semi-analítica logo após a coleta em campo.... | 101 |
| Figura 29. Concentrações totais de HPAs em folhas de plantas de <i>Croton floribundus</i> , <i>Piptadenia gonoacantha</i> e <i>Astronium graveolens</i> nos períodos estudados. | 104 |
| Figura 30. Análise de componentes principais (PCA). Concentrações de HPAs em folhas de plantas..... | 109 |
| Figura 31. Concentrações de HPAs, agrupados por número de anéis aromáticos, em plantas. | 111 |
| Figura 32. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de <i>C. floribundus</i> (A), <i>P. gonoacantha</i> (B) e <i>A. graveolens</i> (C) em todos os fragmentos florestais. | 116 |
| Figura 33. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de <i>P. gonoachanta</i> no fragmento florestal de Campinas..... | 119 |
| Figura 34. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de <i>P. gonoacantha</i> no fragmento florestal de Paulínia..... | 121 |

| | |
|--|-----|
| Figura 35. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de <i>P. gonoacantha</i> no fragmento florestal de Cosmópolis..... | 123 |
| Figura 36. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de <i>P. gonoacantha</i> no fragmento florestal de Holambra..... | 125 |
| Figura 37. Coleta de amostras de solo com auxilio de um trado no fragmento florestal de Cosmópolis - borda oposta ao polo industrial..... | 133 |
| Figura 38. Valores médios da somatória das concentrações de HPAs em solo..... | 135 |
| Figura 39. Proporções entre a somatória de concentrações de HPAs agrupados em função do número de anéis benzênicos..... | 139 |
| Figura 40. Análise de componentes principais (PCA). Concentrações totais de HPAs em solo nos fragmentos florestais..... | 143 |
| Figura 41. Valores de enriquecimento para cada HPA em solo no fragmento florestal de Campinas..... | 146 |
| Figura 42. Valores de enriquecimento para cada HPA em solo no fragmento florestal de Cosmópolis..... | 147 |
| Figura 43. Valores de enriquecimento para cada HPA em solo no fragmento florestal de Paulínia..... | 148 |
| Figura 44. Valores de enriquecimento para cada HPA em solo no fragmento florestal de Holambra..... | 150 |
| Figura 45. Contribuição relativa de cada HPA para a Σ HPAs (%) nas quatro matrizes avaliadas em Paulínia durante os períodos secos (A) e úmidos (B)..... | 159 |
| Figura 46. Contribuição relativa de cada HPA para a Σ HPAs (%) nas quatro matrizes avaliadas em Campinas durante os períodos secos (A) e úmidos (B)..... | 160 |
| Figura 47. Valores médios de enriquecimento para cada HPA nas quatro matrizes avaliadas em Paulínia..... | 163 |
| Figura 48. Valores médios de enriquecimento para cada HPA nas quatro matrizes avaliadas em Campinas | 166 |
| Figura 49. Gráfico de regressão linear entre concentrações totais de HPAs encontradas nas folhas de <i>P. gonoacantha</i> e concentrações totais do solo..... | 168 |
| Figura 50. Gráficos de dispersão utilizando razões entre HPAs, razão FLT/(FLT+PIR) e ANT/(ANT+FEN)..... | 171 |
| Figura 51. Gráficos de dispersão utilizando razões entre HPAs, razão BbF/(BbF+BkF) e razão FLT/(FLT+PIR)..... | 174 |

Lista de tabelas

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Número semestral de focos de queimadas visualizadas por imagens de satélite em alguns municípios da RMC entre julho de 2011 a dezembro de 2013..... | 28 |
| Tabela 2. Descrição das datas dos períodos de amostragens de folhas de plantas, solo, material particulado (MP10), deposição seca e úmida..... | 36 |
| Tabela 3. Concentrações utilizadas na solução padrão com 14 HPAs. | 47 |
| Tabela 4. Parâmetros analíticos para os 14 HPAs em HPLC/FLUR. | 51 |
| Tabela 5. Porcentagens de Recuperação dos 14 HPAs após extração em ultrassom. | 55 |
| Tabela 6. Porcentagens de Recuperação dos 14 HPAs após extração em soxhlet. | 57 |
| Tabela 7. Porcentagens de Recuperação dos 14 HPAs após extração líquido-líquido. | 59 |
| Tabela 8. Concentrações de background para cada HPA no material particulado..... | 79 |
| Tabela 9. Número de eventos de chuva coletados em Paulínia e Campinas durante os períodos úmido e seco de 2012 e 2013..... | 82 |
| Tabela 10. Concentrações de background para cada HPA na água de chuva..... | 90 |
| Tabela 11. Razões entre HPAs com valores que indicam possíveis fontes de emissão referentes a outros estudos e valores encontrados neste estudo para razões entre os valores de fluxo de HPAs na deposição total. | 93 |
| Tabela 12. Valores médios (M), medianos (MD), mínimos e máximos (Min-Max) d área, biomassa e área foliar específica e quantidade e composição proporcional da cera epicuticular em folhas de <i>A. graveolens</i> , <i>C. floribundus</i> e <i>P. gonoacantha</i> | 107 |
| Tabela 13. Concentração total máxima e mínima de HPAs neste e em outros estudos em diversos países com diferentes espécies vegetais. Áreas rurais (R) incluindo áreas semi-rurais e áreas remotas e áreas urbanas (U) incluindo locais sub-urbanos e industriais..... | 113 |
| Tabela 14. Concentrações de background para cada HPA por espécie..... | 114 |
| Tabela 15. Analise fatorial das concentrações foliares de HPAs em folhas de <i>P. gonoacantha</i> para toda a área de estudo..... | 126 |
| Tabela 16. Comparação entre os Valores de Prevenção (VP) propostos pela CETESB para as concentrações de alguns HPAs e as concentrações médias, máximas e mínimas obtidas nas amostras de solo neste estudo..... | 137 |
| Tabela 17. Concentrações de background para cada HPA no solo dos fragmentos florestais. | 144 |
| Tabela 18. Analise fatorial das concentrações de HPAs presentes no solo para todas as áreas do estudo. | 153 |

Capítulo 1

Introdução Geral

PARTE I. INTRODUÇÃO TEÓRICA

Poluição atmosférica por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

O aumento da poluição atmosférica vem causando inúmeros problemas ambientais em escala global. A eliminação de espécies sensíveis e consequente diminuição da biodiversidade observadas em florestas estão entre os efeitos causados por poluentes aéreos (Elson 1992, Emberson et al. 2003), os quais estão bem descritos em países situados no hemisfério norte (Klumpp 1996, Manning & Feder 1980, Peñuelas et al. 1998, Sanz et al. 2002, VDI 1999). Porém, em regiões tropicais e subtropicais, o conhecimento a respeito é mais restrito (Domingos et al. 2003, 2002, 1998; Klumpp et al. 2000, 2001, 1994; Sant'Anna et al. 2008). Assim, é importante encontrar indicadores adequados para determinar riscos às florestas nessas regiões associados aos poluentes, quer em regiões adjacentes às fontes poluidoras, quer em regiões afastadas das mesmas, visto que os poluentes, como colocam Agrawal & Agrawal (2000), podem ser transportados para essas áreas remotas.

Dentre os poluentes atmosféricos, destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), uma classe de compostos orgânicos presente em misturas complexas no ambiente, com apenas carbono e hidrogênio na sua composição e dois (2) ou mais anéis aromáticos condensados na sua estrutura. Essa classe de compostos pode ser liberada diretamente na atmosfera por ressuspensão e/ou volatilização direta de derivados de petróleo, originando os HPAs petrogênicos ou por combustão de compostos orgânicos, originando HPAs pirogênicos (Ravindra et al. 2008).

Como fontes petrogênicas dos HPAs, relacionam-se os derramamentos de óleo em águas marinhas, que acabam por ser depositados no sedimento, e a volatilização de combustíveis derivados de petróleo, que em geral ocorrem em parques industriais e também, em pequena parte, durante o manuseio destes por frentistas em postos de venda de combustíveis. As fontes pirogênicas naturais de emissão de HPAs podem incluir as atividades

vulcânicas e os incêndios florestais; contudo, em um ambiente antropizado, os processos de queima de combustíveis fósseis, como gasolina e diesel, ainda são as principais fontes de apporte de HPAs para o ambiente. Além disso, a queima de outros produtos como alcatrão, pneus, óleos, madeira e cana-de-açúcar também são outras fontes importantes de HPAs. (Andrade et al. 2010, Callén et al. 2010, Huang et al. 2009, Lemieux et al. 2003).

Ao alcançar a atmosfera, os HPAs ficam preponderantemente associados às partículas presentes na atmosfera (material particulado), com exceção dos HPAs de massas moleculares menores, que estão presentes principalmente na fase gasosa da atmosfera. Esses compostos podem se oxidar, formando compostos ainda mais tóxicos, como os oxi-HPAs, e assim colaborar ainda com processos do “smog fotoquímico” atmosférico (Liu et al. 2007, Martinis et al. 2002, Menichini, 2003, Zhu et al. 2009). Os HPAs nas fases particulada e gasosa podem ser removidos da atmosfera pela deposição seca ou úmida (Manoli & Samara, 1999).

Alguns HPAs são considerados prioritários para avaliação da poluição ambiental, segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), alguns por seu potencial tóxico aos seres humanos e outros por sua ampla distribuição no ambiente. Entre eles, citam-se o naftaleno (NAF), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PIR), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[k]fluoranteno (BkF) e benzo[a]pireno (BaP), dibenzo[a,h]antraceno (DahA) e benzo[g,h,i]perileno (BghiP), que em grande maioria estão presentes na fase particulada inalável, ou seja associados a partículas com diâmetro inferior ou igual a 10 μm , que apresenta elevado tempo de residência na atmosfera. Países da Comunidade Européia, conforme acordo estabelecido em 2004 (Directive 2004/107/EC), estabeleceram o valor máximo anual acumulado de 1,0 ng/m³ de benzo[a]pireno, composto utilizado como marcador de risco carcinogênico, em partículas atmosféricas menores que 10 μm (fig. 1) (ATSDR 1995, Ravindra 2008).

Os HPAs prioritários são frequentemente classificados de acordo com a sua massa molecular em: 1) HPAs-leves, que são aqueles com 2 ou 3 anéis benzênicos e estão geralmente presentes em maiores concentrações da fase gasosa da atmosfera, associados muitas vezes aos aerossóis atmosféricos; 2) HPAs-pesados, que são aqueles com 4, 5 ou 6 anéis benzênicos e estão associados as partículas atmosféricas, principalmente no material particulado inalável, ou seja, partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 μm (MP10) (Ravindra 2008).

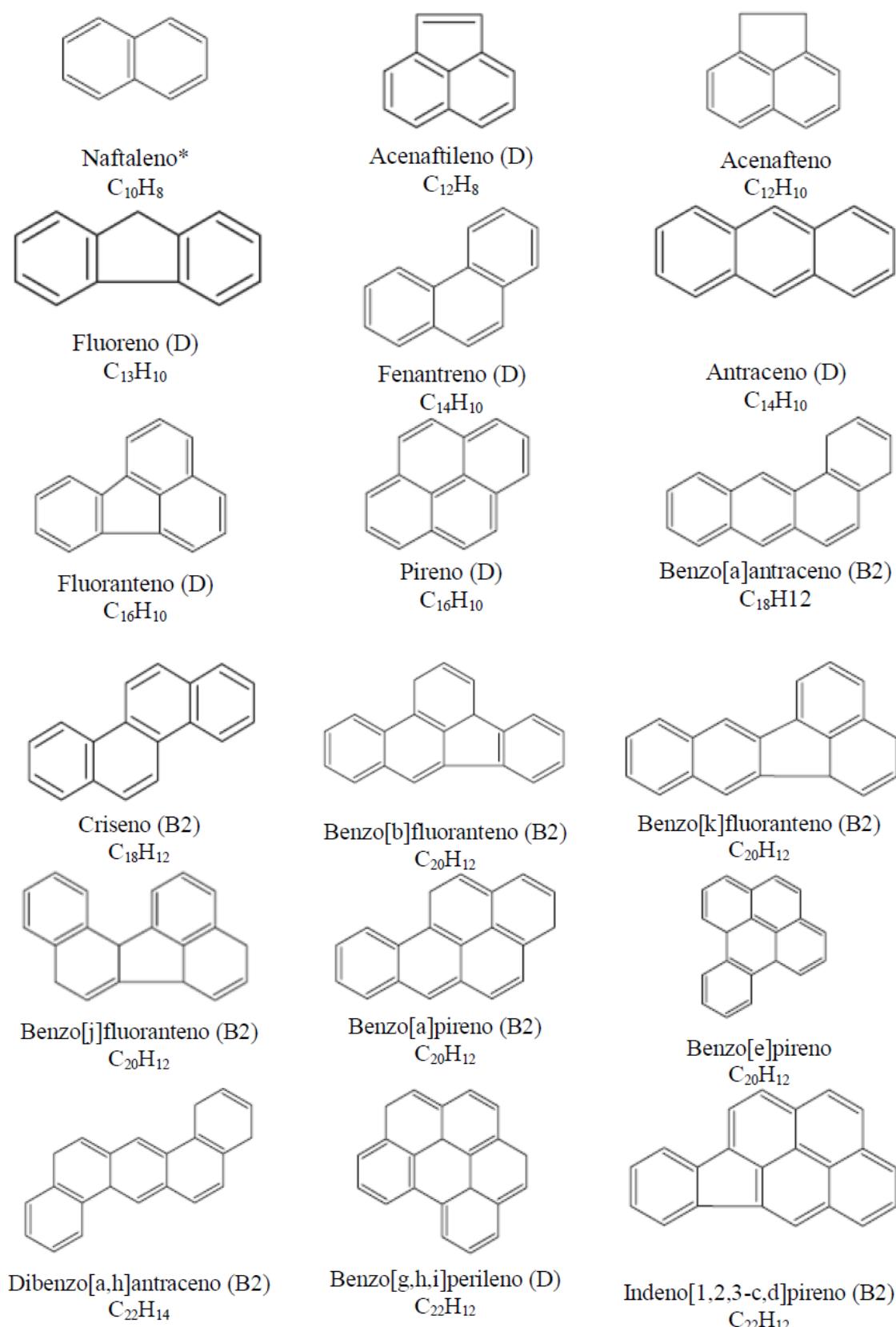


Figura 1. Representação estrutural de alguns HPAs. *Não está na lista de prioridade, (D) - não classificado como carcinogênico para o homem e (B2) - possivelmente carcinogênico para o homem. FONTE: Rinaldi (2011).

Acúmulo de HPAs no ambiente

Os HPAs são mundialmente conhecidos por causarem diversos problemas de saúde em seres humanos e animais, como carcinogênese e mutagênese (Abbas et al. 2008, Boffeta et al. 1997, Castellano et al. 2003, Netto et al. 2000, Yu et al. 2008), porém pouco se conhece sobre a ação destes em organismos vegetais. A maioria dos estudos tem como alvo o acúmulo dos HPAs em vegetais, que servem ao consumo humano (Camargo & Toledo 2002, Dobrinhas et al. 2007, Martorell 2010, Paraíba et al. 2010, Perelló et al. 2008, Rey-Salgueiro et al. 2008; 2009, Ribeiro et al. 2005).

Alguns poucos estudos experimentais comprovaram a fitotoxicidade de doses agudas de certos HPAs. Alkio e colaboradores (2005), por exemplo, verificaram redução no crescimento de raízes, no tamanho e número de folhas, além do surgimento de necroses foliares características de resposta de hipersensibilidade (HR) após a aplicação de fenanreno em plântulas de *Arabidopsis thaliana* crescidas em meio de cultura (in vitro). Em outro estudo, Oguntimehin e colaboradores (2008) observaram efeitos sobre o aparato fotossintético das folhas, resultando na diminuição da fotossíntese líquida e condutância estomática, e também queda nos teores de clorofila total em mudas de *Pinus densiflora* fumigadas com fenanreno + fluoranteno. Os autores salientaram que tais alterações refletem o aumento dos radicais livres em plantas tratadas com esses HPAs, sugerindo que estes compostos geraram um quadro de estresse oxidativo na espécie estudada.

No entanto, pouco se sabe sobre os efeitos negativos causados por estes compostos em espécies vegetais que crescem em remanescentes de vegetação existentes em áreas industrializadas ou urbanizadas.

No entanto, pouco se sabe sobre os efeitos negativos causados por estes compostos em espécies vegetais que crescem em remanescentes de vegetação existentes em áreas industrializadas ou urbanizadas. O aporte (ou entrada) dos HPAs contidos no material particulado nos ecossistemas pode ocorrer por meio da deposição atmosférica, alcançando as

folhas das plantas e o solo pela deposição seca e úmida. A vegetação e solo, assim, são compartimentos do ecossistema que podem remover da atmosfera (ou reter) e acumular o material particulado enriquecido de elementos tóxicos.

Ressalta-se, ainda, que antes de se estabelecerem os efeitos de HPAs nessas espécies, é preciso determinar a magnitude de exposição destas a tais contaminantes. Em teoria, essa exposição pode ser exacerbada, considerando que a interação entre os HPAs e as plantas é facilitada pelas características lipofílicas destes compostos, que proporcionam sua adsorção em frações orgânicas. Alguns estudos concordam que em torno de 40% de HPAs emitidos para a atmosfera são removidos dela pela vegetação existente em diferentes regiões urbanas (Simonich & Hites 1994, St-Amand et al. 2009). O esquema apresentado na figura 2 ilustra como ocorre a deposição dos HPAs no ambiente: primeiramente são representadas as principais fontes de emissão antrópica (veículos automotores e indústrias), que lançam os HPAs na atmosfera; destes, aproximadamente 44% ficam retidos na vegetação; 41% se transformam em outros compostos e/ou são carregados para regiões mais distantes; 10% são depositados no solo; e outros 5% são depositados em algum corpo d'água, sendo que neste último caso, 100% dos HPAs são depositados no sedimento, devido sua propriedade apolar. O esquema também apresenta em detalhe a superfície foliar em contato com os HPAs, demonstrando a aderência destes à cera epicuticular e à cavidade estomática (Wagrowski & Hites, 1997).

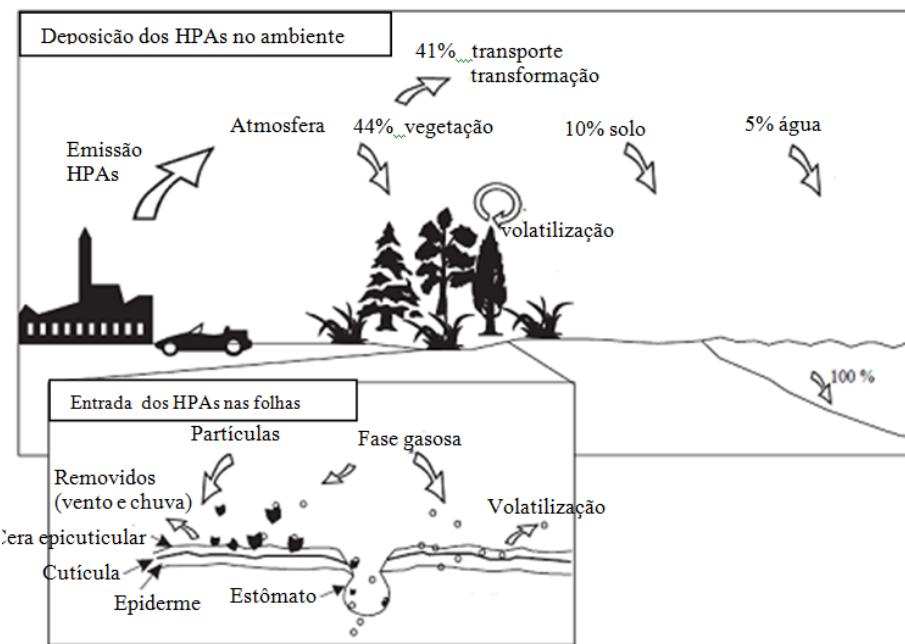


Figura 2. Modelo de deposição dos HPAs no ambiente (traduzido de Wagrowski & Hites, 1997).

Portanto, a vegetação de uma área contaminada não somente contribui significativamente para a remoção de HPAs da atmosfera, como também pode ser afetada pelos mesmos mecanismos fisiológicos e bioquímicos envolvidos nos processos de acúmulo, migração e transformação destes no interior dos tecidos vegetais, mesmo que estes mecanismos ainda não sejam bem estabelecidos (Alkio et al. 2005, Rey-Salgueiro et al. 2008).

A estrutura da superfície foliar e a composição da cera epicuticular são fatores importantes para definir as propriedades de bioacumulação de HPAs nas plantas (Bakker et al. 2000, Jouraeva et al. 2002). Estudos experimentais, tais como as realizadas por Chen et al. (2005) e Schreiber e Schonherr (1992), também mostraram que os HPAs são facilmente adsorvidos em plantas que tenham elevado teor de n-alcanos em sua cera. Na verdade, a correlação direta entre a presença de níveis elevados de compostos hidrofóbicos na cutícula e o acúmulo de HPAs não é facilmente observado em condições naturais (Simonich & Hites 1994, Desalme et al. 2013, Wang et al. 2014), pois uma vez que o composto entra em contato

com a folha poderá ser acumulado nos tecidos vegetais através de duas principais situações, descritas nos parágrafos a seguir:

A primeira situação de acúmulo foliar de HPAs ocorre quando estes compostos são adsorvidos na superfície da cutícula, sem migrar para o interior dos tecidos vegetais; Kaupp et al. (2000), Li et al. (2010), Desalme et al. (2013) e Wang et al. (2014) concordam que o acúmulo foliar de HPAs desta forma tem um caráter reversível, ou seja, estes compostos podem retornar para a atmosfera devido à volatilização ou mesmo serem degradados por fotólise e assim limitar o seu acúmulo foliar (fig. 3). Estes últimos processos citados dependem tanto da estrutura molecular do HPA quanto das propriedades físicas/químicas do substrato sobre o qual eles são adsorvidos, no caso a composição da cera epicuticular foliar, ressaltam Wang e colaboradores 2005.

A segunda situação de acúmulo foliar ocorre quando os HPAs são absorvidos pelos tecidos vegetais, como resultado da difusão através de cera e cutina e absorção através das membranas, o que leva a um acúmulo considerado irreversível e potencialmente mais danoso ao organismo vegetal, uma vez que certos HPAs têm fitotoxicidade comprovada como descrito anteriormente (Alkio et al. 2005, Oguntimehin et al. 2008). Ainda, os HPAs-leves (2-3 anéis) podem ser absorvidos mais rapidamente (24-48 h) do que os HPAs-pesados (mais de 4 anéis) na epiderme e células do mesofilo através de transportes apoplástico e simplástico, contudo o transporte via floema das folhas para as raízes ainda é desconhecido (Simonich & Hites 1994, Desalme et al. 2013) (fig. 3).

Além da deposição dos HPAs sobre as superfícies externas das plantas, pode ocorrer a absorção destes elementos via raízes, considerando que os HPAs também são depositados no solo (Cape 2009, Collins et al. 2006). Por isso, as concentrações de HPAs recuperados em plantas vasculares “*in situ*” representam concentrações de integração de duas vias de exposição aos HPAs, uma via “aérea” através das folhas (contaminação direta, via ar/planta) e outra a partir do ar para as raízes, passando através do compartimento do solo (contaminação

indireta, via ar-solo-planta) (Fig. 3). Transferência direta de HPAs, isto é, absorção foliar, é assumida como sendo a principal via de contribuição para a contaminação de plantas quando as plantas crescem em solos não poluídos (<10 mg/kg de HPA solo seco). Até agora, dados “*in situ*” sobre a absorção de HPAs atmosféricos (vias de contaminação direta e indireta), foram obtidos a partir de campanhas de biomonitoramento (contaminação via direta) e de experimentos de fitorremediação (via de contaminação indireta) (Desalme et al. 2003).

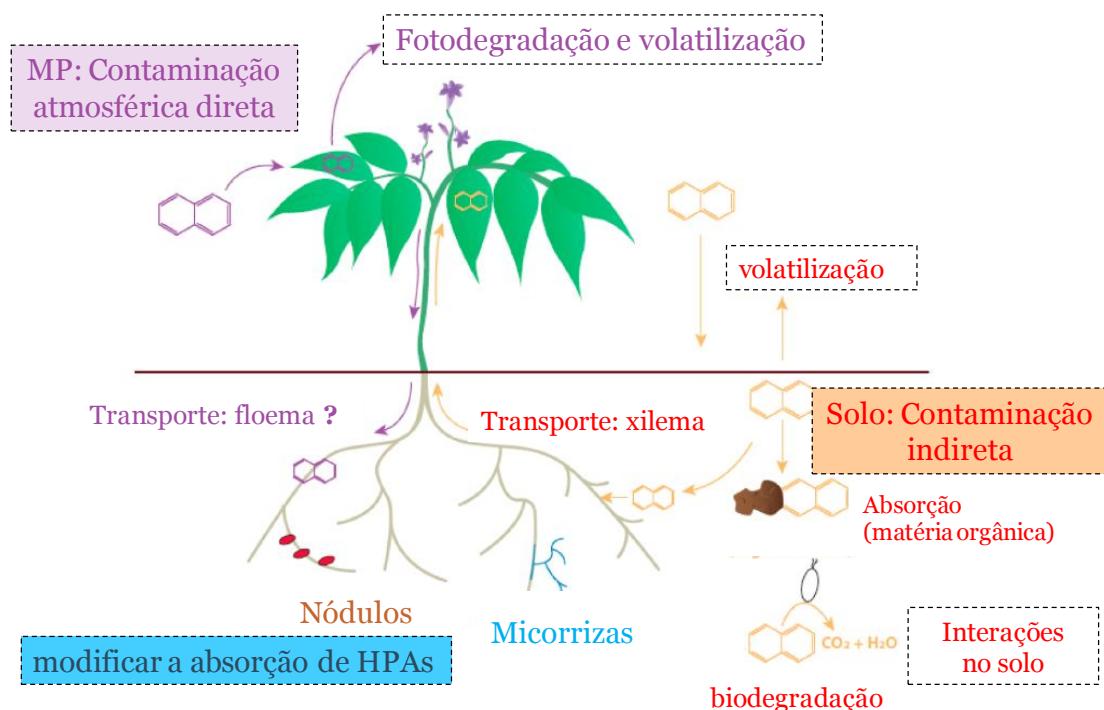


Figura 3. Vias de exposição aos HPAs “*in situ*” para plantas vasculares. FONTE: traduzido de Desalme et al. 2003.

Monitoramento Ambiental de HPAs

Em países como a Alemanha, Noruega, Holanda, França, China e Hungria, há pesquisas voltadas a avaliar o potencial de acúmulo de HPAs em diferentes formações vegetais e florestas, monitorando a poluição do ar, água, solo e também das espécies vegetais mais representativas de cada local (Krauss et al. 2000, Tian et al. 2008, Aamot et al. 1996, Albinet et al. 2007, Ötvös et al. 2004, Schönbuchner et al. 2001). Por outro lado, poucos

estudos mostraram se as formações vegetais brasileiras são ou não contaminadas por HPAs, embora já tenham sido observados altos índices de poluição ambiental por material particulado em locais próximos a centros urbanos e industriais (Bourotte et al. 2005, Meire et al. 2008, Netto et al. 2007, Schneider et al. 2006). Como exemplo, pode-se citar o estudo realizado por Krauss e colaboradores (2005) em área de floresta pluvial tropical próxima a Manaus, que determinou a concentração de 21 HPAs presentes no ar, em folhas e na madeira de árvores da floresta, além de solo mineral e serapilheira. Os autores concluíram que houve poluição atmosférica deste fragmento florestal por HPAs provenientes da queima de biomassa e combustíveis fósseis.

Devido às propriedades citadas anteriormente, alguns HPAs podem ser considerados marcadores das fontes poluidoras (Bourotte et al. 2005). Por exemplo, compostos como fluoranteno, criseno e pireno são emitidos principalmente pelo processo de combustão de óleo diesel (Marr et al. 1999), enquanto que o benzo[ghi]períleno é característico de emissões veiculares de motores de gasolina (Miguel 2003). Além de fontes automotivas, os HPAs também podem indicar a presença de queimadas, uma vez que as concentrações de criseno e pireno são muito abundantes nesse tipo de emissão (Vasconcellos et al. 2003).

Portanto, a análise do acúmulo de HPAs na folhagem e solos afetados por material particulado também pode ser uma importante forma de inventariar fontes de emissão desse poluente nos locais de monitoramento, conforme colocado por Miguel (2003) e Figueiredo e colaboradores (2007), mesmo que não haja monitoramento convencional da qualidade do ar na região, contribuindo para a determinação de riscos potenciais aos fragmentos florestais inseridos na região monitorada.

Esse tipo de monitoramento, em que são utilizadas espécies existentes na região de estudo, é denominado biomonitoramento passivo, constituindo em método muito útil para o estudo das interações entre as plantas e os poluentes em seu ambiente natural (Arndt & Schweizer 1991, Klumpp et al. 1996, De Temmerman et al. 2004). Diante disso, programas

de biomonitoramento da qualidade do ar têm sido minuciosamente padronizados por órgãos ligados à comunidade européia, tais como ICP – Forests (International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests), ICP – Vegetation (International Co-operative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops), com o objetivo de monitorar comparativamente os efeitos dos poluentes sobre florestas e culturas agrícolas em toda a Europa (UNECE 2001).

O biomonitoramento de HPAs geralmente se baseia em amostragens de folhas da vegetação nativa. Como dito, é conhecido que a vegetação acumula poluentes orgânicos atmosféricos em suas folhas, como HPAs, e geralmente em proporções que se correlacionam com as concentrações atmosféricas. Complementando as medidas físico-químicas que utilizam protocolos de amostragem passiva e ativa, o biomonitoramento continua sendo necessário para se obter uma estimativa da gama de HPAs atmosféricos retida na vegetação (Desalme et al. 2013).

Porém, quando falamos de poluentes que podem ser acumulados naturalmente por meses, anos e até mesmo séculos em diferentes compartimentos dos ecossistemas, como é o caso de sedimentos marinhos, é necessário, como uma primeira etapa, determinar as concentrações basais a fim de saber se existe poluição atual ou não em determinada área. Vários termos são usados para se referir a estas concentrações já estabelecidas em um determinado ambiente, tais como concentrações de fundo (*background*), típicas, de linha de base, ambiente. A utilização de ferramentas estatísticas que visam “normalizar” os dados vem auxiliar na avaliação da poluição em uma região, mostrando como ocorre a dispersão de um conjunto de resultados com distribuição normal (ou Gaussiana), que permite estimar a mencionada concentração de fundo e ainda estabelecer o nível de enriquecimento acima desta, indicando até que ponto o local monitorado está poluído por um determinado poluente persistente (Erhardt et al. 1996, Correa 2003).

PARTE II. JUSTIFICATIVA, HIPÓTESES E OBJETIVOS

Justificativa e hipóteses

A avaliação da presença de HPAs em folhagens de espécies nativas e no solo nestas florestas remanescentes no Brasil, bem como a avaliação da presença destes compostos na deposição seca e úmida, viria a contribuir de forma significativa para a compreensão de como estas florestas tropicais são impactadas por estes compostos orgânicos. Apesar disso, há uma escassez de estudos que mostrem como a poluição por HPAs afeta as florestas brasileiras, um fenômeno que é passível de ser observado na Região Metropolitana de Campinas (RMC), localizada no centro-leste do Estado mais populoso do Brasil (São Paulo), considerando as inúmeras fontes de poluição atmosférica existentes.

Assim sendo, assumimos como hipóteses principais, neste trabalho, que: a) os fragmentos florestais ainda existentes nessa região estariam submetidos à poluição por material particulado enriquecido de HPAs provenientes de diferentes fontes de emissão, tais como veiculares, industriais e agrícolas; b) o nível de incorporação dos HPAs nos fragmentos florestais variaria espacialmente na RMC, em função da maior ou menor proximidade de fontes de emissões antrópicas específicas e também variaria temporalmente, em função da sazonalidade nas condições climáticas, especialmente no regime pluviométrico, que condicionam a sazonalidade nas concentrações atmosféricas de material particulado; c) o nível de acúmulo no solo poderia variar entre os diferentes fragmentos de floresta, devido às diferentes origens e propriedades físicas dos solos descritas anteriormente para a região de estudo por Lopes et al. (2015); d) a capacidade de acúmulo foliar de HPAs e consequentemente seu potencial para o biomonitoramento poderia diferir entre as espécies arbóreas nativas dos fragmentos florestais, devido a variações nas características morfológicas de suas folhas.

Objetivos

Visando testar as hipóteses propostas, este trabalho foi realizado na RMC com os seguintes objetivos:

- Verificar se há variação espacial e temporal no aporte de HPAs via deposição seca e úmida;
- Identificar, entre as espécies arbóreas representadas por maior número de indivíduos, qual a com maior potencial para biomonitoramento passivo desses compostos na região de estudo;
- Avaliar se há variação espacial e temporal no acumulo de HPAs nos solos florestais;
- Inferir sobre as possíveis fontes de emissão de material particulado, nas adjacências dos fragmentos florestais, com base nas concentrações e proporções de HPAs marcadores nas diferentes matrizes ambientais analisadas.

PARTE III. REGIÃO DE ESTUDO

O presente estudo monitorou o aporte de HPAs por deposição seca e úmida e a remoção destes da atmosfera através da aderência à folhagem e deposição sobre o solo em fragmentos florestais localizados na região metropolitana de Campinas, em São Paulo, empregando-se os protocolos já estabelecidos para o biomonitoramento passivo na comunidade europeia, com as adaptações necessárias. As informações gerais sobre amostragem e a área de estudo são apresentadas nos tópicos a seguir.

Localização e potenciais fontes de emissão de HPAs

A Região Metropolitana de Campinas (RMC), localizada no planalto paulista e constituída por 19 municípios (fig. 4), ultrapassou a marca de três milhões de habitantes, conforme a estimativa populacional IBGE em 2013. Atualmente é considerada a nona maior região metropolitana do Brasil e o terceiro maior centro industrial do país (atrás da região metropolitana de São Paulo e Rio de Janeiro), gerando 3% do PIB brasileiro. A Refinaria do Planalto Paulista (REPLAN), que está localizada no município de Paulínia e ocupa uma área de 9,1km², é atualmente a maior produtora de derivados de petróleo da Petrobrás, gerando produtos como diesel, GPL, nafta, gasolina, querosene, coque, propeno, aguarrás, asfalto entre outros. A região possui ainda outras indústrias petroquímicas e químicas de grande porte, como a ExxonMobil, a Shell, o Grupo Ipiranga, a Eucatex e a Rhodia, além de outras indústrias do ramo de alimentos: Nutriara, Cargill e Purina (IBGE 2014, Caiado & Pires 2006) (fig. 5).



Figura 4. Municípios da região metropolitana de Campinas (IBGE, 2014).

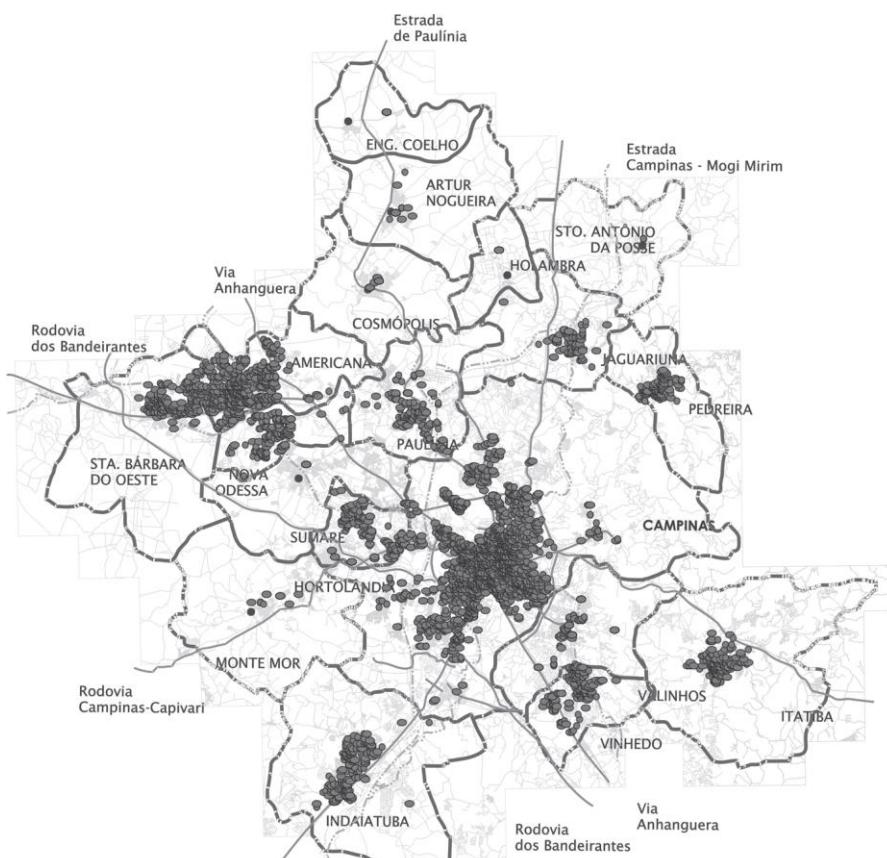


Figura 5. Região Metropolitana de Campinas em 2002. Pontos cinza-escuros representam indústrias de diversos ramos. FONTE: Caiado & Pires, 2006.

Além das rodovias e parques industriais, a RMC está inserida em um meio rural com alta produção agropecuária. Segundo o Instituto de Economia Agrícola da Secretaria de Agricultura e Abastecimento, por meio do Levantamento censitário de unidades de produção agrícola do Estado de São Paulo (LUPA), a área utilizada para pasto (Braquiária) chega a 62.825ha, e áreas das principais culturas são: 1º) Cana-de-açúcar com 58.713 ha; 2.º) Citrus com 13.854 há; 3.º) Milho com 11.907 ha e 4.º) Eucalipto com 9.940. Assim, a principal cultura da região é a canavieira que predominava, em 2008, nos municípios de Cosmópolis, Monte Mor e Santa Barbara d’Oeste (fig.6).

A queima da palhada de cana com o objetivo de facilitar as operações de colheita é uma prática comum no Brasil, realizada na pré-colheita para facilitar sua retirada do campo (EMBRAPA 2014). Souza e colaboradores (2014) discutem que este sistema de colheita por cana queimada contribui com o efeito estufa e diminui o teor de matéria orgânica no solo. Além disso, Andrade e colaboradores (2012), em estudo realizado em região canavieira de Araraquara, mostraram que a liberação para a atmosfera de HPAs pela queima da palha de cana de açúcar é bem mais expressiva entre agosto e setembro, quando ocorre a colheita de cana.

Portanto, o governo do estado de SP, através da Lei Estadual 11.241, de 19 de setembro de 2002, determinou prazos de eliminação gradativa do emprego do fogo para despalha da cana-de-açúcar nos canaviais paulistas. Nesta lei, é prevista a redução de 30% a partir de 2006, 50% a partir de 2011 e prazo final para 2021 em áreas mecanizáveis (maiores que 150 hectares e declividade menor ou igual a 12%) e até 2031 em áreas não-mecanizáveis (menores que 150 hectares ou declividade maior que 12%) (EMBRAPA 2014).

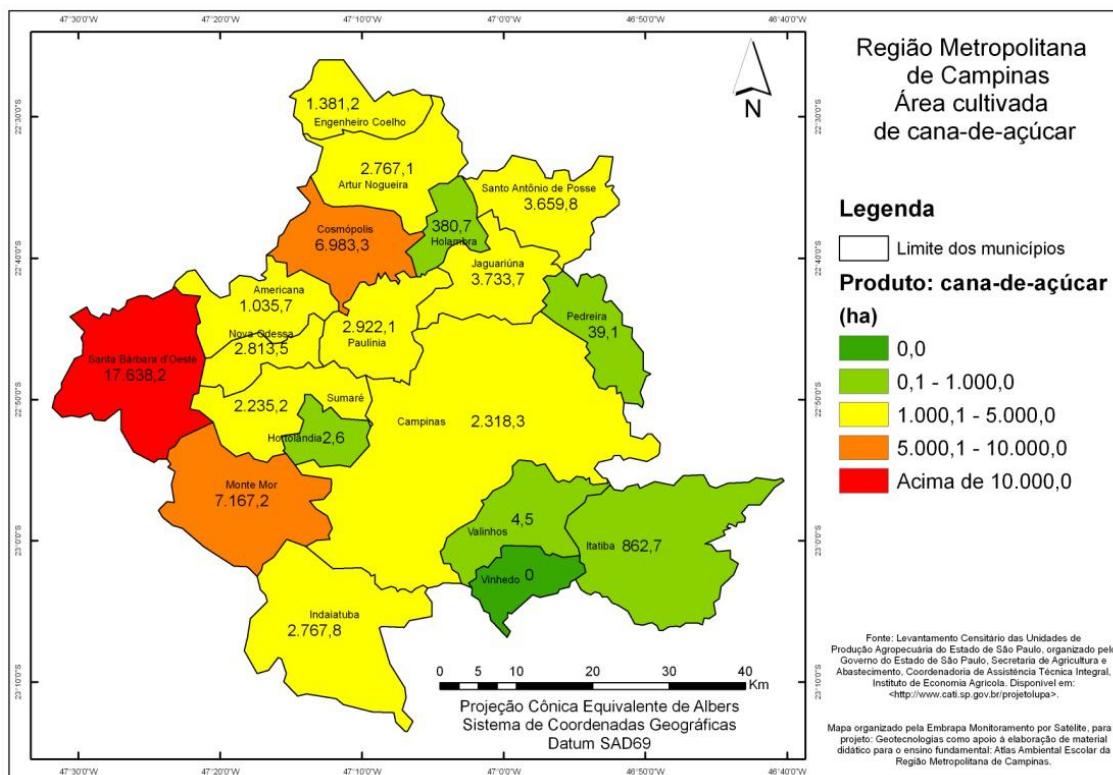


Figura 6. Área cultivada de cana-de-açúcar na Região Metropolitana de Campinas, elaborado com dados obtidos do Lupa 2007/2008. FONTE: Figueira et al. 2010.

De acordo com o banco de imagens de satélite com o número de focos de queimadas em todo Brasil, disponibilizado pelo Instituto Nacional de Pesquisas espaciais (INPE), os maiores números de queimadas em Campinas, Paulínia, Cosmópolis, Holambra, Jaguariúna e Artur Nogueira, entre 2011 e 2013 (tab. 1) ocorreram nos segundos semestres de cada ano, coincidindo com a colheita da cana-de-açúcar e também com os menores volumes de precipitação, o que favorece queimadas espontâneas da vegetação seca. Esse número diminuiu ao longo destes três anos (131 no período seco de 2011, 98 em 2012 e 69 em 2013). Ainda é possível observar que os focos ocorridos nos municípios de Paulínia, Cosmópolis, Holambra, Jaguariúna e Artur Nogueira quando somados apresentam o dobro de episódios de queima nos anos de 2012 e 2013 quando comparado ao município de Campinas, mesmo que estes possuam juntos uma extensão territorial de 678 km², área inferior a Campinas (794 km²), como visto na tabela 1.

Tabela 1. Número semestral de focos de queimadas visualizadas por imagens de satélite em alguns municípios da RMC entre julho de 2011 a dezembro de 2013. Municípios de PA=Paulínia; CA=Campinas; CO=Cosmópolis; HO=Holambra; JA=Jaguariúna e AN=Artur Nogueira. FONTE: INPE, 2014.

| | Semestre | CA | PA | CO | HO | JÁ | AN | Total |
|-------------|----------|----|----|----|----|----|----|------------|
| 2011 | 2.º | 67 | 14 | 17 | 4 | 19 | 10 | 131 |
| 2012 | 1.º | 4 | 1 | 4 | 0 | 0 | 3 | 12 |
| | 2.º | 27 | 12 | 29 | 1 | 8 | 21 | 98 |
| 2013 | 1.º | 3 | 6 | 1 | 1 | 3 | 3 | 16 |
| | 2.º | 23 | 20 | 8 | 0 | 3 | 15 | 69 |

Ainda, a RMC está incluída na faixa de vegetação abrangida pelo Domínio Atlântico, sendo referida como Mata Atlântica sensu lato (s.l.). Quatro formações vegetais foram identificadas por Santin (1999) para o município de Campinas e, muito provavelmente, se assemelham àquelas encontradas nas demais cidades da RMC: Florestas Estacionais Semideciduais, Vegetação Rupestre, Florestas Paludosas e Cerrados. As três últimas formações vegetais citadas estão, segundo a autora, praticamente em processo de extinção, restando apenas fragmentos de florestas estacionais semideciduais. Estas são influenciadas pela marcante sazonalidade climática, sendo que na estação seca, de abril a setembro, cerca de 80% das espécies perdem as folhas total ou parcialmente.

A área de estudo propriamente dita abrangeu os municípios de Campinas, Cosmópolis, Holambra e Paulínia e está inserida na área de influência do polo industrial, onde foram selecionados quatro fragmentos de Floresta Estacional Semidecidual, indicados pelas setas na imagem de satélite da figura 6. Os remanescentes de vegetação nativa localizados em Campinas e Cosmópolis estão protegidos em unidades de conservação (Área de Relevante Interesse Ecológico -ARIE “Mata de Santa Genebra” e ARIE “Matão de Cosmópolis”, respectivamente).

Escolheu-se tal região porque é ocupada prioritariamente pelo homem e é submetida à poluição atmosférica de origem industrial petroquímica, em associação a outras fontes de poluição industrial, urbana (veicular) e agrícola (fig. 7A) (Gutjahr & Tarifa 2004, Prezolli & Tresmondi 2006). Ainda na figura 7B está representada a “rosa dos ventos”, onde se observa que ventos predominantes são de sudeste para noroeste. Apesar disso, os ventos circulam em diferentes direções (SSE SE e no início da manhã e à noite, SSE, SE e NE da manhã e NNE, SSE, N, SSW e S no período da tarde) em um único dia, que em associação à topografia plana, favorece a mistura de poluentes em toda a RMC (Boian e Andrade, 2012; Tresmondi e Tomaz de 2004).

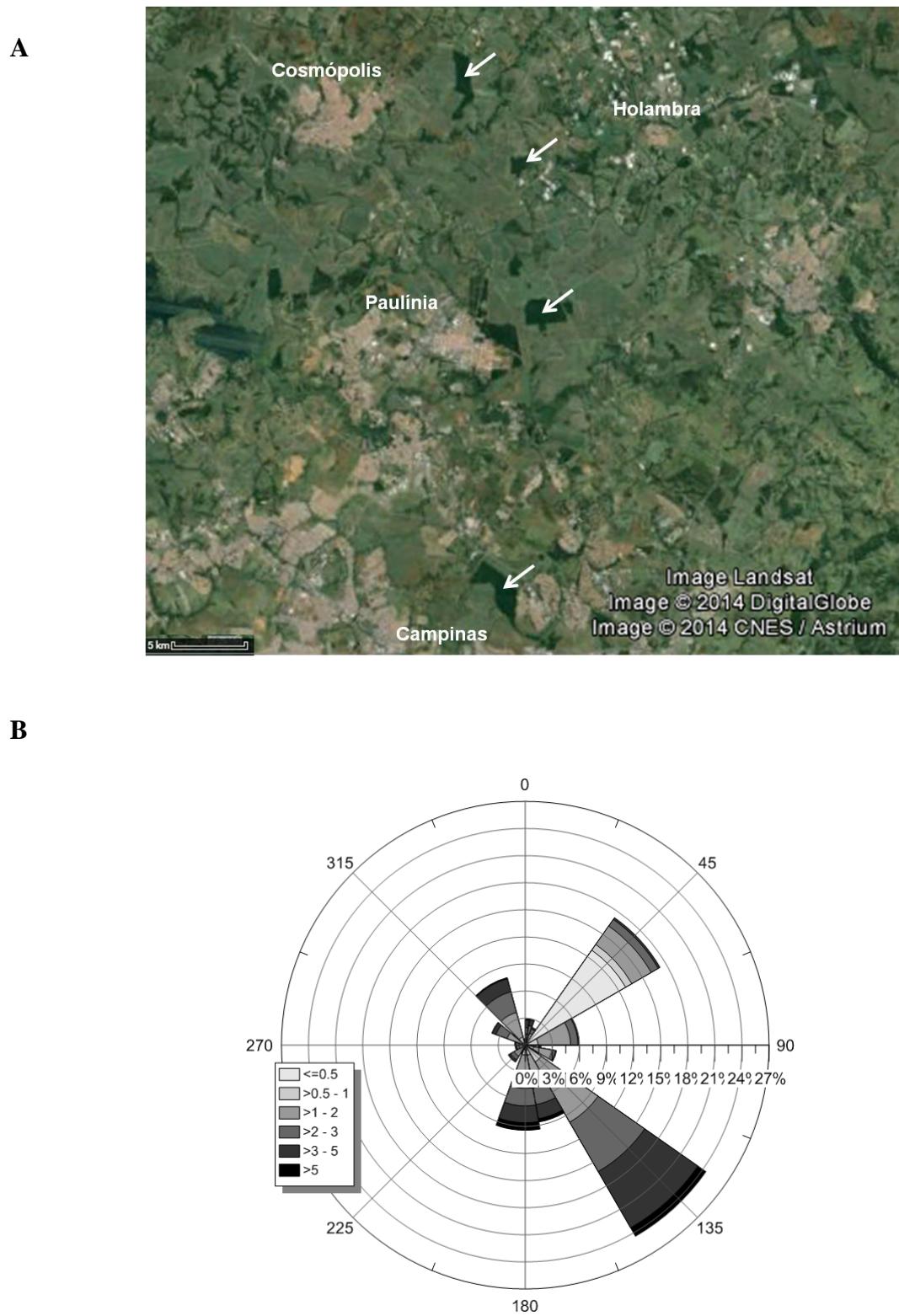


Figura 7. A - Imagem de satélite de parte da região metropolitana de Campinas, que abrange os municípios de Campinas, Paulínia, Holambra e Cosmópolis. Os fragmentos florestais selecionados estão indicados por setas (Google earth, 2014). B - rosa dos ventos com dados da estação de monitoramento da CETESB sediada em Paulínia (elaborada por Dafré-Martinelle, 2014).

A figura 8 ilustra particularmente o entorno de cada fragmento florestal, identificando rodovias, áreas agrícolas, urbanas e industriais. O fragmento florestal de Campinas, ou ARIE “Mata de Santa Genebra”, é o local mais distante do polo industrial de Paulínia, dentre os fragmentos selecionados, está envolto por duas grandes rodovias, sendo uma bem próxima à face nordeste da mata (Rod. Prof. Zeferino Vaz) e a outra próxima à face sul (Rod. Dom Pedro I -SP-065) (fig. 8 a). O fragmento florestal de Cosmópolis, ou a ARIE “Matão de Cosmópolis”, se localiza em área agrícola com predomínio de cultivo de cana-de-açucar e de *Citrus*, apresenta em sua face norte (oposto ao polo industrial) uma estrada de tráfego moderado (Estrada da Saudade), que liga a Rod. Professor Zeferino Vaz à Rod. SP-107 (fig. 8 b). O fragmento florestal de Holambra está totalmente inserido entre áreas agrícolas com predomínio de cultivo de cana-de-açucar e *Citrus*, está localizado dentro de uma propriedade particular (fig. 8 c). O fragmento florestal de Paulínia está inserido entre áreas agrícolas com predomínio de cultivo de cana-de-açúcar e está localizado próximo e a nordeste da Refinaria de Petróleo do Planalto (REPLAN) (fig. 8 d).

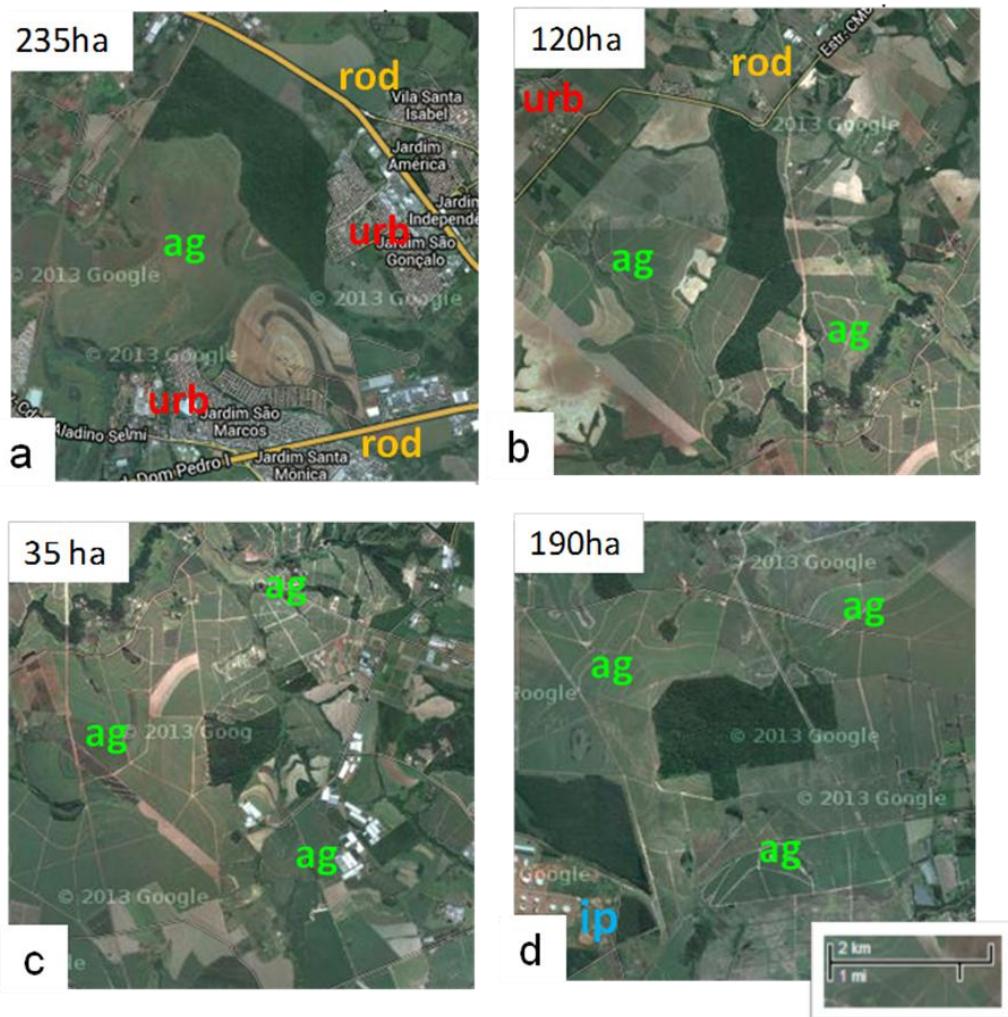


Figura 8. Área (expressa em hectares (ha)) e visualização dos usos da terra no entorno de cada fragmento florestal: a) Campinas; b) Cosmópolis; c) Holambra; d) Paulínia. **ag** = área agrícola; **urb** = área urbana; **rod** = rodovias; **ip** = industria petroquímica (Google maps, 2013).

Perfil climático e poluição aérea por material particulado

A região de estudo se caracteriza por duas estações climáticas anuais bem definidas. Uma estação ou período seco, que se estende entre os meses junho a setembro, se caracteriza por menores valores pluviométricos, menor radiação solar global e umidade relativa do ar e temperaturas médias ligeiramente mais baixas. O período úmido, que se estende entre os meses de outubro a maio, se caracteriza por valores de precipitação maiores, em geral acima

de 100 milímetros de chuva acumulados por mês, além de valores médios de radiação solar global, temperatura e umidade relativa do ar mais altos do que no período seco.

Os dados meteorológicos apresentados a seguir são referentes ao período entre junho de 2011 a outubro de 2013, englobando assim todos os períodos de coleta de plantas, solo, mp10 e deposição total (figura 9). Os dados de temperatura do ar, umidade relativa do ar e radiação solar global foram obtidos de estações meteorológicas da CETESB sediadas em dois locais da região de estudo (Campinas e Paulínia). Os dados de precipitação foram fornecidos pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC), Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI), Centro de pesquisas agronômicas da Unicamp (CEPAGRI) e REPLAN. Nesse período, realizaram-se as mencionadas amostragens em 5 períodos climáticos distintos (seco/11; úmido/12; seco/12; úmido/13; seco/13). É possível observar na figura 9 que os valores mensais de umidade relativa do ar, precipitação acumulada, radiação solar global e temperatura máximas e mínimas durante os 2 períodos úmidos (out-mai) foram mais altos do que nos 3 períodos secos (jun-set).

As concentrações médias mensais de MP10, calculadas a partir de valores horários obtidos nas estações da CETESB, em Paulínia (região central), Paulínia Sul e Campinas, constam na figura 10. No período de estudo, o maior valor médio mensal ocorreu em setembro de 2012 na estação de Paulínia Sul. Os meses de julho a setembro de 2011, agosto a setembro de 2012 e julho a setembro de 2013, se caracterizaram por valores médios mensais de MP10 significativamente maiores ($p<0,001$), com relação aos outros períodos para todas as estações de medição. Observa-se, ainda, que a estação localizada ao sul de Paulínia, região inserida dentro do polo industrial, apresentou valores de MP10 maiores que as demais estações em quase todos os meses (fig 10).

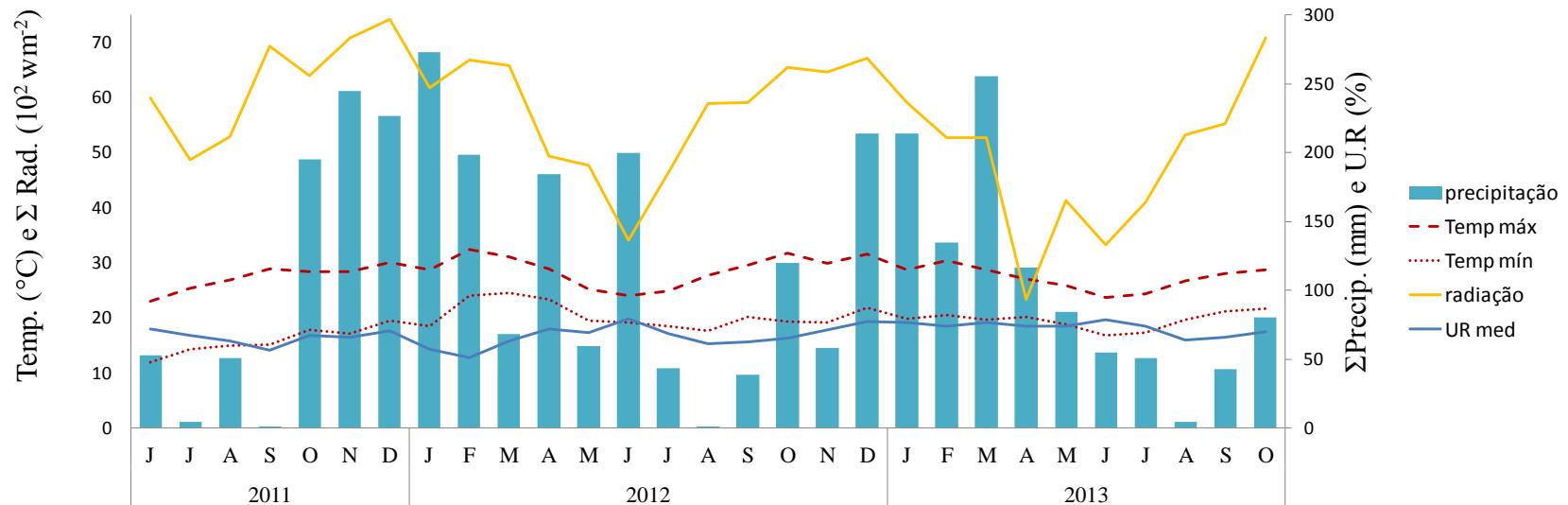


Figura 9. Perfil climático da região de estudo. Eixo principal: valores acumulados diários de radiação solar global (w/m^2) e médias mensais de temperatura ($^{\circ}\text{C}$). Eixo secundário: médias mensais de umidade relativa do ar (%) e valores acumulados meses de precipitação (mm).

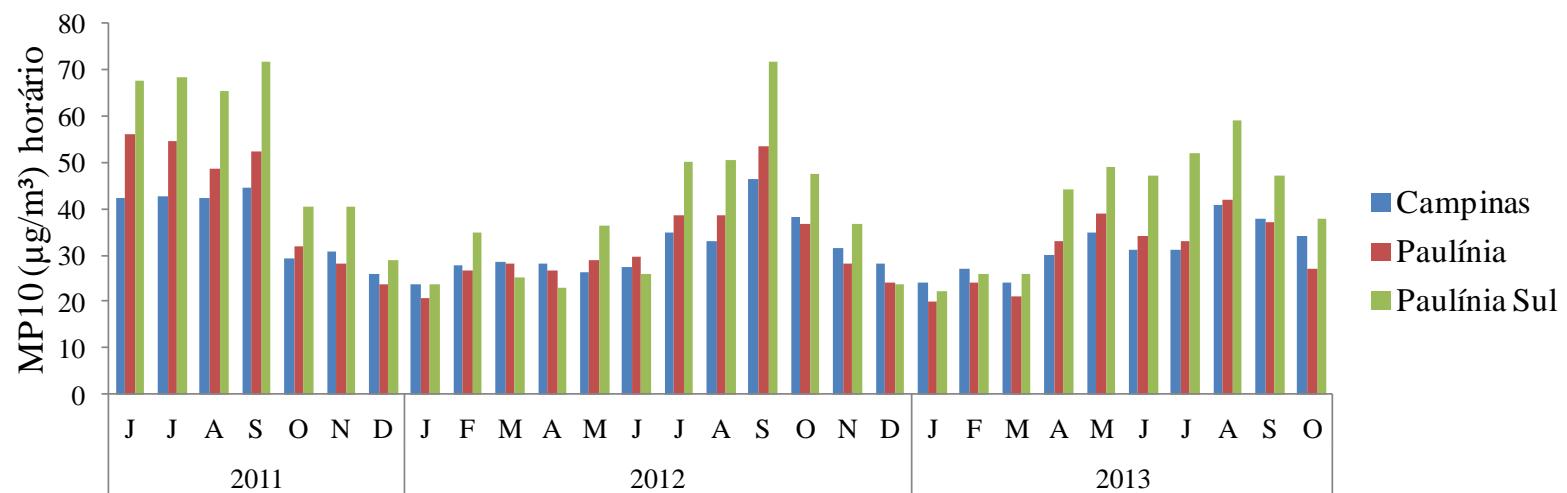


Figura 10. Concentrações de MP10 em três estações de monitoramento da CETESB.

PARTE IV. AMOSTRAGENS DE PLANTAS, SOLO, MP10 E DEPOSIÇÃO TOTAL

Desenho amostral

As campanhas de coleta de material particulado (MP10), deposição seca e úmida foram realizadas em dois fragmentos florestais (Paulínia e Campinas) nos períodos úmido/12, seco/12 e úmido/13. Uma campanha adicional para coleta de deposição seca e úmida foi realizada durante o período seco/13 (tab. 2). Os detalhes dos métodos de amostragem por matriz serão apresentados nos respectivos capítulos.

Amostras de solo e folhas de três espécies arbóreas selecionadas, nos quatro fragmentos florestais, foram realizadas durante os períodos seco/11, úmido/12, seco/12 e úmido/13 (tab. 2). Para tanto, foram estabelecidos 4 pontos de coleta de material em cada fragmento florestal, tomando como referência os lados voltados ao polo industrial e os opostos ao polo industrial. Foram, portanto, dois locais no interior da mata (interior polo industrial e interior oposto) e dois nas bordas da mata, uma com face voltada para o polo industrial e a outra com face oposta a ele (fig. 11). Em cada um dos quatro locais, foram coletadas amostras mistas de plantas e de solo. O detalhamento dos métodos de coleta será apresentado nos capítulos a seguir.

Tabela 2. Descrição das datas dos períodos de amostragens de folhas de plantas, solo, material particulado (MP10), deposição seca e úmida. Fragmentos florestais: PA=Paulínia; CA=Campinas; CO=Cosmópolis e HO=Holambra.

| | Materiais | Locais | Detalhamento das amostragens |
|--------------|--------------------------------------|----------------------------|--|
| Seco | plantas e solo | CA, CO, HO, PA | (n=48 plantas) (n=16 solo) |
| 2011* | | | em: 22 a 25 ago; 05 e 06 set |
| Úmido | plantas e solo MP10 ** | CA, CO, HO, PA PA | (n=48 plantas) (n=16 solo) em: 24 a 27 jan e 09 fev (n=7) em: 23, 25 e 27 jan; 15 e 29 fev; 01 e 21 mar |
| 2012 | deposição seca deposição úmida | CA e PA PA CA | (n=2) em: 23 jan a 23 mar (n=10) em: 23 e 24 jan; 10, 12, 14, 21 a 23, 25 e 26 fev; e 3 mar (n=30) em: 23 a 27 jan; 3 fev; 13 e 15 mar |
| Seco | plantas e solo MP10 | CA, CO, HO, PA PA CA | (n=48 plantas) (n=16 solo) em: 23 a 27 jul (n=5) em: 23 a 27 jul (n=5) em: 02, 06 a 08; e 15 ago |
| 2012 | deposição seca deposição úmida | CA e PA PA CA | (n=2) em: 21 jun a 11 out (n=9) em: 21 jun; 8, 12 e 17 jul; 12, 19, 21 e 26 set; e 5 out (n=8) 21 jun; 12, 16 e 17 jul; 12, 19, 25 e 26 set |
| Úmido | plantas e solo MP10 | CA, CO, HO, PA PA CA | (n=48 plantas) (n=16 solo) em: 28 jan a 02 fev (n=5) 28 jan a 01 fev (n=5) 09 e 10 jan, 14 a 16 jan |
| 2013 | deposição seca deposição úmida | PA PA CA | (n=1) 7 jan a 20 mar *** (n=20) em: 9, 10, 12, 14, 15, 25 e 26 jan; 2, 4, 6, 9, 11, 20 e 27 fev; 6, 7, 9, 11, 13 e 17 mar (n=5) em: 10, 14, 15, 17 e 31 jan*** |
| Seco | deposição seca deposição úmida | CA e PA PA CA | (n=2) em: 21 jun a 10 out (n=4) em: 30 jun; 2, 14 e 15 jul (n=4) em: 22 e 23 jul; 4 e 17 set |

* Amostras de MP10 e de deposição seca e úmida não foram coletadas nessa campanha uma vez que o coletores APS estava em processo de importação dos Estados Unidos.

** Cada amostragem teve a duração de 24h, exceto quando a amostragem foi interrompida devido a episódios de chuva (em 23 jan, a amostragem ocorreu por 5h50min; em 25 jan, por 8h15min e em 27 jan, por 10h45)

*** Amostragem encerrada em Campinas (CA) antes do planejado por problema com equipamento, inclusive levando a perda da amostra de deposição seca.

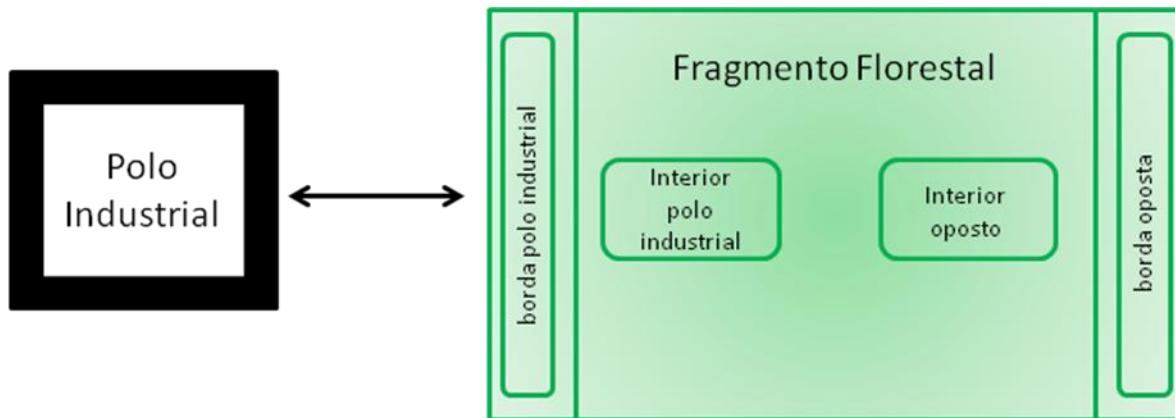


Figura 11. Esquema representativo dos locais de coleta das amostras em cada fragmento florestal. Quadrado preto indica a principal fonte de emissão de poluentes, o polo industrial de Paulínia (que inclui a REPLAN), a seta indica a distância x variável entre a fonte e cada fragmento florestal, o retângulo verde representa a área de um fragmento florestal, em seu interior, os quatro locais de coletas. 1. Borda polo industrial; 2. Interior polo industrial; 3. Interior oposto; 4. Borda oposta.

Espécies Arbóreas

A seleção de espécies representativas da floresta como biomonitoras pode vir a ser de grande aplicabilidade no território brasileiro, considerando a mencionada escassez de conhecimento sobre o assunto e a alta biodiversidade encontrada nas florestas brasileiras, que implica em possivelmente grande variação nas respostas indicadoras de distúrbios e em impossibilidade de amostragem de grande número de espécies.

Primeiramente, foi realizado um levantamento fitossociológico para identificar as espécies arbóreas mais abundantes nos fragmentos florestais de Campinas, Cosmópolis, Holambra e Paulínia onde as espécies arbóreas *Astronium graveolens* Jacq., *Croton floribundus* Spreng. e *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) JF Macbr foram as mais numerosas espécies de árvores inventariadas, representando 20,1% e 21,3% da densidade total e área basal por hectare, respectivamente, e ocorreram em todos os quatro floresta fragmentos (Domingos et al. 2015). Foram, portanto, selecionadas essas três espécies arbóreas para a

amostragem de acumulo foliar de HPAs. Além disso, a morfologia externa das folhas também foi levada em consideração, uma vez que morfologias distintas podem levar a capacidades distintas de acúmulo de HPAs (fig. 12).

Anteriormente às campanhas de amostragens, os indivíduos arbóreos foram selecionados e marcados como descrito em detalhes no Cap 4. Em relação à distribuição dos indivíduos arbóreos previamente marcados, o fragmento florestal de Campinas foi o que apresentou maior número de indivíduos das espécies selecionadas, com 127 indivíduos no total, valendo lembrar que este fragmento florestal é o maior em área e encontra-se inserida em uma unidade de conservação (Área de Relevante Interesse Ecológico Mata de Santa Genebra) com controle de acesso. Os fragmentos florestais de Cosmópolis e de Holambra apresentaram respectivamente um total de 105 e 103 indivíduos das espécies estudadas, que também são áreas de proteção, (Área de Relevante Interesse Ecológico Matão de Cosmópolis e uma reserva particular localizada dentro de uma propriedade em Holambra). O fragmento florestal de Paulínia, o mais próximo ao polo industrial, apresentou 94 indivíduos no total, valor próximo aos encontrados nos fragmentos de Cosmópolis e Holambra (fig. 13). Foi estabelecida a amostragem de folhas de um número mínimo de 4 indivíduos para compor cada amostra mista. Em Campinas e em Cosmópolis, este número foi alcançado em todos os locais de amostragem. Mas, o número mínimo de indivíduos de *A. graveolens* não foi alcançado em dois locais, em Paulínia, no interior da mata, do lado oposto a Replan (IO) e, em Holambra, na borda oposta à Replan (BO). O número máximo de 6 indivíduos também foi estabelecido, visando evitar a diluição da amostra caso fosse utilizado um número excessivo de indivíduos.

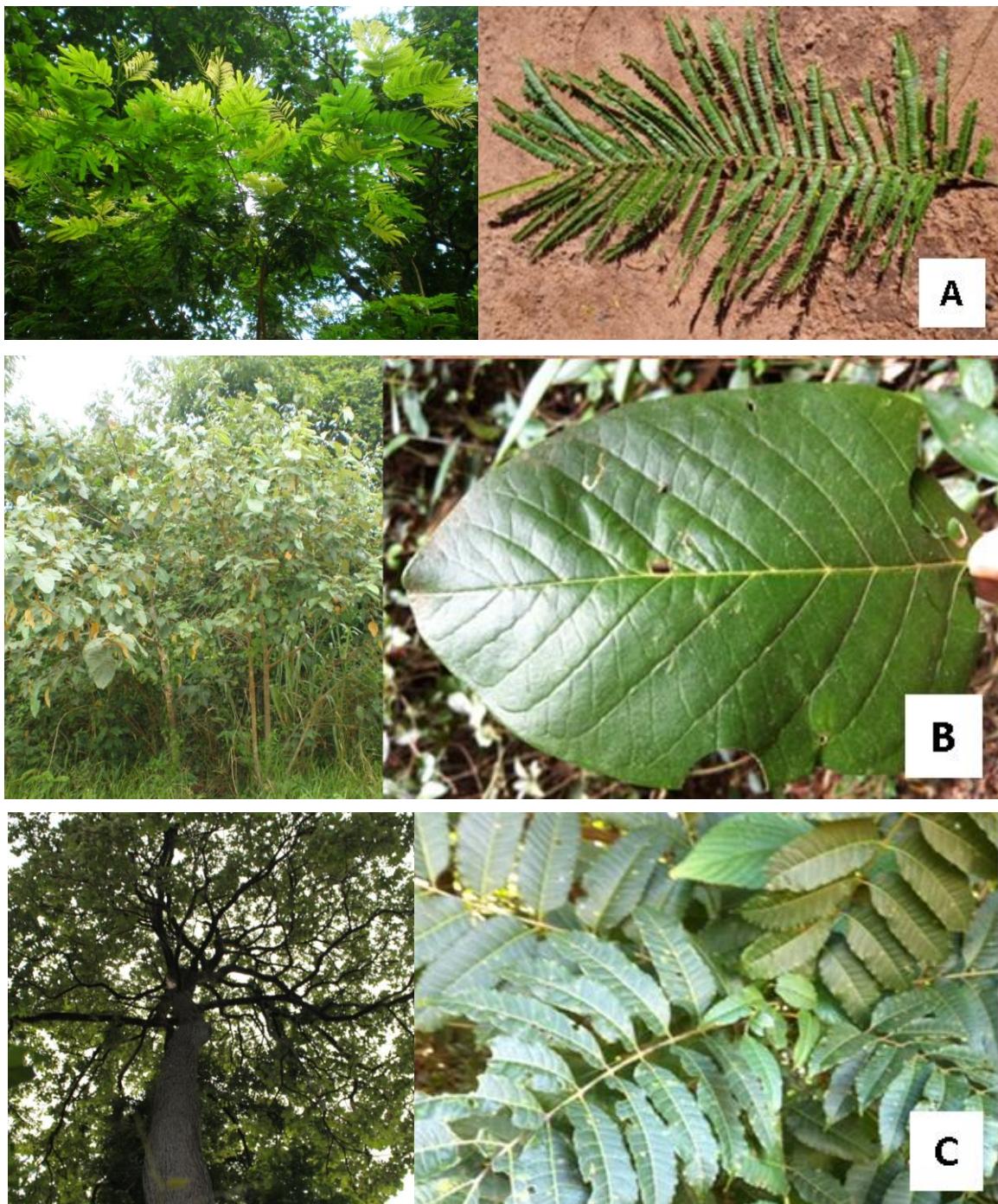


Figura 12. Espécies arbóreas, visão de parte da Copa e folhas de: A. de *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) J.F.Macbr.; B. *Croton floribundus* (L.) Spreng.; C. *Astronium graveolens* Jacq. FOTOS: Marcelle Dafré-Martinelli.

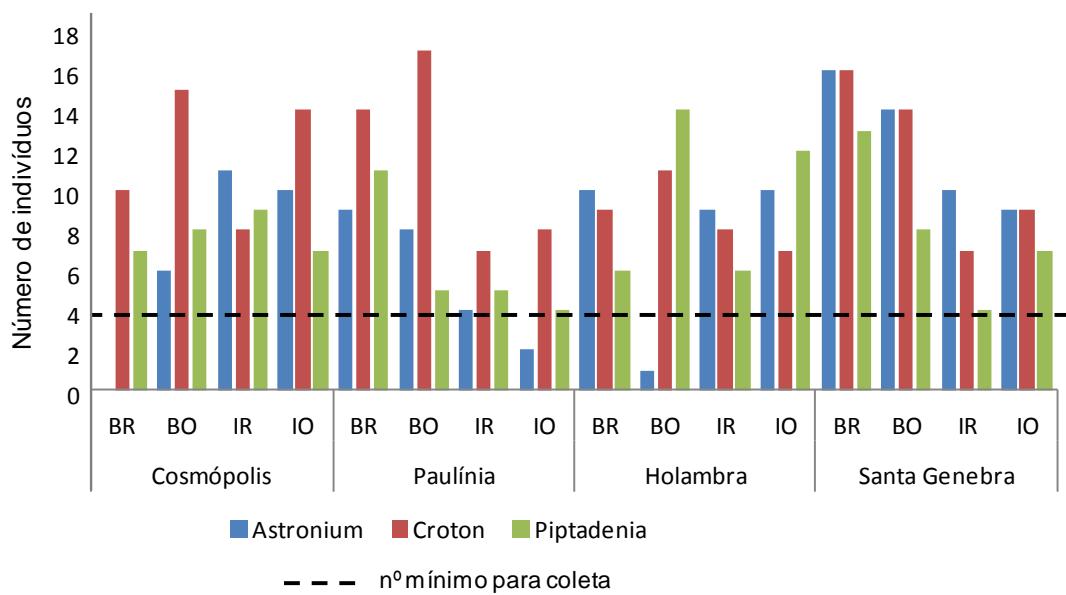


Figura 13. Número total de indivíduos por espécies e local nos quatro fragmentos florestais em estudo. Cores diferenciam as espécies e as siglas representam os locais de amostragem em cada mata: BR = Borda REPLAN; BO = Borda Oposta à Replan; IR = Interior REPLAN; IO = Interior Oposto à Replan.

PARTE V. COMPOSIÇÃO DA TESE

Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos nos capítulos 2 ao 5 adotando-se o formato de artigo científico, apresentando: introdução; material e métodos; resultados e discussão; e considerações finais.

No segundo capítulo, serão apresentadas as etapas iniciais realizadas visando à otimizar a extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes nas diferentes matrizes ambientais.

Os resultados relativos ao monitoramento espacial e temporal da magnitude do aporte de HPAs via deposição seca (material particulado) e úmida (água de chuva) serão incluídos no capítulo 3.

Os capítulos 4 e 5 serão dedicados ao monitoramento da magnitude de remoção de HPAs pela folhagem de espécies arbóreas representativas e pelos solos de fragmentos florestais inseridos na região de estudo.

No último capítulo, os resultados globais do monitoramento realizado na Região Metropolitana de Campinas serão discutidos sob uma visão ecológica, buscando observar a dinâmica dos HPAs nos fragmentos florestais e apontando as principais origens dos HPAs lançados no ambiente.

Capítulo 2

Extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes
em matrizes ambientais de Floresta Atlântica
(SE-Brasil)

Introdução

O aumento da poluição atmosférica vem causando inúmeros problemas ambientais, porém seus efeitos sobre florestas tropicais ainda são pouco estudados (Domingos et al. 1998, 2002, 2003a,b; Klumpp et al. 1994, 2000, 2001; Sant'Anna et al. 2008). Dentre os poluentes atmosféricos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são destacados pela sua alta persistência e ampla distribuição no ambiente, podendo potencialmente causar danos às florestas (Simonich and Hites 1994; St-Amand et al. 2009). No Brasil, poucos estudos mostram a poluição ambiental por HPAs (Vasconcellos et al. 2003; Bourotte et al. 2005; Schneider et al. 2006; Netto et al. 2007; Meire et al. 2008 e 2013) entre os quais pode-se destacar o estudo realizado na região norte do Brasil por Krauss e colaboradores (2005), que determinaram a concentração de 21 HPAs presentes no ar, em folhas e na madeira de árvores da floresta, além de solo e serapilheira em área de floresta pluvial tropical próxima a Manaus, devido a poluição atmosférica pela queima de biomassa e combustíveis fósseis. Porém, a maior parte dos estudos ambientais que avaliam HPAs em florestas foi desenvolvida em regiões de clima temperado, fato que dificulta a avaliação da distribuição global de contaminação por estes poluentes persistentes em ambientes naturais (Shen et al. 2013). A avaliação global também pode ser restringida pelo fato de que os métodos de extração de HPAs de amostras provenientes de regiões de clima temperado podem não ser inteiramente aplicáveis em outras regiões. As florestas tropicais, por exemplo, são fisicamente mais complexas, possuem alta diversidade em espécies, cujas folhas são morfologicamente distintas, e estão sujeitas a condições climáticas diferentes das observadas nas florestas de clima temperado (Krauss et al. 2005). Ainda, as interações bióticas são mais intensas em florestas tropicais devido principalmente a maior variedade de espécies (Adams et al. 2011). Assim, a busca por adaptações aos métodos de extração de HPAs em amostras ambientais de clima tropical é necessária.

Devem-se considerar, também, as seguintes dificuldades para a extração e quantificação desses compostos orgânicos presentes em matrizes ambientais: 1) muitos compostos de HPAs estão presentes no ambiente em quantidade traço (ppb ou ppt); 2) podem ocorrer perdas durante processos de extração e de purificação dos HPAs presentes, principalmente, em matrizes complexas; 3) muitos compostos orgânicos podem ser extraídos juntamente com os HPAs e interferir na subsequente separação, identificação e quantificação; 4) alguns destes são estruturalmente similares, dificultando a separação e identificação de tais compostos (Castelo & Gerbino 1993; Chen et al. 1996; Arditoglou et al. 2003).

Diferentes métodos de extração e de detecção têm sido propostos para o estudo de tais compostos no ambiente, buscando uma melhor avaliação de matrizes mais complexas, como os vegetais (Chiu et al. 1997; Noordkamp et al. 1997; Cecinato et al. 2012; Song et al. 2002). Entre os métodos de extração de HPAs mais utilizados destacam-se: extração em Soxhlet (SE) (Orecchio et al., 2008; Callén et al., 2010) e extração em ultrassom (UE) (Orecchio, S. 2007; Wannaz et al., 2013; Londoño et al., 2015), para matrizes sólidas, e extração líquido-líquido (LLE) (US EPA, 1996; He, J. & Balasubramanian, R., 2010) para água de chuva; utilizando solventes como acetona, acetronitrila, metanol, diclorometano, hexano ou alguma mistura destes. A escolha da técnica de extração a ser utilizada se faz em função do custo, tempo de operação, consumo de material e principalmente, em função da matriz ao qual os HPAs estão aderidos (Dean & Xiong 2000; Chen 2004; Cavalcante et al. 2008). Ainda, as técnicas mais usadas para a determinação desses compostos são por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG/FID), cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/MS), cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta ou de fluorescência (HPLC/UV, HPLC/FLUO) e cromatografia de camada fina com detector de fluorescência.

Gratz e colaboradores (2000) compararam os resultados de identificação e quantificação de HPAs presentes em amostra ambiental certificada e verificaram que as análises efetuadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (HPLC/FLUR) apresentam uma maior resolução para alguns compostos de HPAs, como os isoméricos, do que as realizadas com cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/MS). Porém, ainda nesse estudo, as análises realizadas em CG/MS apresentaram menores limites de detecção que os verificados em HPLC/FLUO. Apesar dos dois métodos cromatográficos serem complementares devendo ser utilizados juntos, uma vez que a detecção em CG/MS permite a comprovação da presença do composto, muitos autores ainda preferem a utilização do HPLC/FLUO, como foi o caso de Gratz e colaboradores (2000) que mostraram que dois terços dos resultados das análises efetuadas no HPLC/FLUO foram mais precisas, com relação aos níveis de HPAs na amostra certificada, com relação aos resultados obtidos no CG/MS. Foi relatado também que as análises de isômeros de HPAs realizadas no HPLC/FLUO obteve maior resolução, como esperado. Assim, a determinação das concentrações de HPAs em diferentes matrizes por HPLC/FLUO tem sido prática comum em diversos estudos (Kicinski et al. 1989; Arditoglou et al. 2003; Orecchio et al. 2008; Rinaldi et al. 2012).

Buscando resultados mais significativos de HPAs em amostras ambientais de região tropical, os objetivos deste estudo foram: a) avaliar se métodos de extração convencionais desses compostos presentes em matrizes sólidas (extração em banho ultrassom e em Soxhlet) e matrizes líquidas (extração líquido – líquido) são aplicáveis para amostras ambientais de água de chuva, folhas de plantas de uma espécie arbórea nativa e solo coletados em fragmento de Floresta Atlântica situados em região poluída por diferentes fontes antropogênicas de HPAs e de filtros de coleta de partículas atmosféricas; b) verificar se tais métodos podem ser otimizados, utilizando solventes com diferentes polaridades (acetona, dicloromentano e hexano).

Material e Métodos

Amostragem

As amostras de folhas da espécie arbórea *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) J.F.Macbr., solo e água de chuva foram coletadas em um fragmentos de Floresta Atlântica Semidecidual inserida na região metropolitana de Campinas (RMC), interior do estado de São Paulo (Brasil) tendo como base os critérios estabelecidos no protocolo ICP-Forests (2006a e b), com adaptações para amostragem em clima tropical (Bourotte 2009 e Augusto et al. 2010). Um ramo de folhas por indivíduo, de um total de 24 árvores, foi coletado com o auxílio de um podão, formando 16 amostras mistas para a espécie *P. gonoacantha*, que foram pesadas em balança semi-analítica até obter cerca de 25g de folhas frescas cada. Nos mesmos locais de coleta das folhas, foram coletadas 64 subamostras de solo com profundidade de 0-10 cm, com o auxílio de um trado holandês, gerando 16 amostras mistas compostas por cerca de 100g de solo fresco cada. Após pesagem, as amostras foram embaladas em papel alumínio e congeladas em freezer (-20°C). Ainda, em cada amostra de solo utilizada nos testes de extração foram adicionados 5 g de sulfato sódio anidro para retirada de água residual.

As amostras de água de chuva foram coletadas durante os meses de janeiro e fevereiro de 2011, através de um coletor automático de deposição atmosférica seca e úmida modelo APS (Acid Precipitation Sampler) instalado nas proximidades do fragmento florestal, na região metropolitana de Campinas (SP). As amostras de água de chuva foram coletadas imediatamente após o final de cada evento de precipitação, obtendo-se 10 eventos, e foram armazenadas em frascos de vidro âmbar e levadas para um refrigerador (4°C) até os testes de extração e análise dos HPAs.

Os testes de extração também foram realizados em filtros de fibra de quartzo previamente tratados em mufla (350°C / 4 horas), para remoção de compostos orgânicos. Esses filtros geralmente são utilizados em amostrador de grande volume de ar para coleta de

material particulado inalável, ou seja, partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm (MP10).

Reagentes e solventes utilizados

Foram utilizados padrões sólidos individuais dos 14 compostos de HPAs avaliados neste estudo, marca Supelco (Sigma). Os solventes acetonitrila (marca J T Backer), diclorometano (marca Mallinckrodt) e hexano (marca Mallinckrodt) foram todos grau HPLC. O sulfato de sódio utilizado era da marca Supelco. A partir dos padrões sólidos de HPAs foram preparadas soluções padrão estoque individuais em uma concentração de 100 ppm em acetonitrila. A partir dessas soluções foram preparadas soluções padrão mistas.

Testes de recuperação e extração

Os testes de recuperação foram realizados por meio da impregnação das matrizes com uma solução de concentração conhecida preparada com os 14 padrões de HPAs da marca Supelco (Sigma) em acetronitrila (100%) (tab. 3). Após a impregnação, realizaram-se as extrações em banho ultrassom e/ou Soxhlet (matrizes sólidas) e extração líquido-líquido para água de chuva, utilizando solventes orgânicos com grau cromatográfico, procurando avaliar qual o método de extração e solvente extrator é mais efetivo na remoção dos HPAs impregnados.

Tabela 3. Concentrações utilizadas na solução padrão com 14 HPAs.

| | NAF | ACE | FLU | FEN | ANT | FLT | PIR | BaA | CRI | BbF | BkF | BaP | DahA | BghiP |
|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|------|------|------|-------|
| (ppb) | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,5 | 0,8 | 1 | 0,1 | 0,05 | 0,08 | 0,1 | 0,05 | 0,08 | 0,08 | 0,6 |

Os testes foram realizados em 4 etapas, conforme descrito a seguir:

(1) Extração por ultrassom com acetona (100%):

A fim de verificar a eficiência da extração de HPAs por ultrassom, tendo acetona como solvente, nesta etapa utilizou a matriz ambiental mais complexa para extração e quantificação dos HPAs (plantas) e mais simples (filtros). Assim, amostras de filtros e de folhas de planta (*P.gonoachanta*) foram impregnadas com a solução padrão de HPAs, tomando-se amostras sem a adição de HPAs como controle, nomeado como “branco” para filtros e o “ambiente” para folhas. A essas amostras, foram adicionados 100 mL de acetona como solvente extrator. Cada amostra, então, foi sonicada durante 10 minutos em banho de ultrassom (modelo 1510, marca Bransom), por 3 vezes consecutivas, adicionando-se 100 mL de solvente em cada etapa extratora. Os extratos obtidos dos filtros, após extração, foram evaporados em evaporador rotativo, retomados com 2 mL de acetonitrila grau cromatográfico e então congelados a -80 °C para posterior análise. Os extratos obtidos das plantas foram evaporados, até obter aproximadamente 3 mL da solução extração, e então foi adicionado 0,2 g de sulfato de sódio em cada amostra, para remoção da água. Os extratos foram evaporados, centrifugados a -2°C, por 15min e a 3500 rpm, para a separação da fração com o solvente e os compostos em estudo, da cera e do sulfato de sódio. Os extratos resultantes foram evaporados novamente e então retomados com 2ml de acetonitrila grau cromatográfico e congelados a -80 °C para posterior análise. As extrações foram realizadas em quadruplicada, considerando cada amostra e solvente extrator e com os seus respectivos controles. Após extração, seguiram-se os procedimentos descritos por Rinaldi et al. 2012.

(2) Extração por ultrassom com diclorometano (100%) e mistura de diclorometano e hexano

(3:1):

Foram tomados os mesmos procedimentos do item anterior com a substituição dos solventes extratores utilizando somente diclorometano e uma mistura de 3 partes de diclorometano para uma de hexano, utilizando a matriz mais complexa (plantas). Para as amostras de solo também foi avaliada a extração por ultrassom, utilizando como solvente extrator uma mistura de 3 partes de diclorometano para 1 de hexano.

(3) Extração em Soxhlet:

Nessa etapa, foi testada a extração por Soxhlet para remoção dos HPAs em matrizes sólidas. Assim, filtros de quartzo, amostras de solo e de folhas foram impregnadas com concentração conhecida de HPAs. Foi utilizada como solução extratora uma mistura de diclorometano e hexano (3:1). Após 24 horas no extrator Soxhlet, as amostras de folhas e os filtros foram tratadas como descrito anteriormente. Para as amostras de solo, seguiu-se o procedimento utilizado para os extratos foliares. Assim, os extratos, após serem concentrados e centrifugados eram evaporados, retomados com acetonitrila, congelados a -80 °C, para posterior análise.

(4) Extração líquido-líquido:

Para avaliar a eficiência de extração e recuperação dos HPAs em amostras de água, seguiu-se o protocolo proposto por USEPA (2001), com modificações. Assim, 200 mL de água de chuva e a mistura padrão de HPAs foram submetidos à extração líquido-líquido em um funil de separação, onde era acrescido à amostra uma mistura extratora composta de diclorometano e hexano (3:1), agitada cuidadosamente de 10 em 10 segundos para evitar a formação de vapores e deixada em repouso por 30 minutos para a separação das fases. Após esse período a fase orgânica decantada era recolhida e a amostra novamente lavada, repetindo

o procedimento por três vezes consecutivas, utilizando 10ml, 6ml e 6ml do solvente extrator a cada vez. As amostras obtidas (fase orgânica) foram evaporadas até se obter 5 mL de extrato e então misturadas com sulfato de sódio, para remoção de água residual. Em seguida as amostras foram agitadas e, depois de decantar o sal, o extrato foi removido, evaporado, retomado com 2 ml de acetonitrila grau cromatográfico e congelado a -80 °C, para posterior análise. Como mencionado anteriormente, as extrações foram feitas em quadruplicata e amostras sem a adição de HPAs também foram submetidas a mesma extração.

Análise dos HPAs

As amostras obtidas de todas as matrizes foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com detector de fluorescência (HPLC/FLUO), programado nos comprimentos de onda de 275 nm (extinção) e 395 nm (emissão). No momento da análise, cada amostra foi filtrada em um filtro acrodisc de celulose recuperada (0,45µm) e diluída em acetonitrila. A coluna cromatográfica utilizada na separação dos HPAs foi a C18 Supelcosil LC-PAH, de 25cm x 4,6mm d.i., com partículas de 5 µm de tamanho, acoplada a uma pré-coluna. A fase móvel empregada na análise foi composta de água e acetonitrila, com gradiente de eluição, a uma vazão de 1,5 mL/min. O programa de eluição consistiu de uma mistura de água e acetonitrila (1/1) por 30 minutos, seguido por apenas acetonitrila por 9 minutos e então a mistura de água e acetonitrila (1/1) por mais 5 minutos.

O volume de injeção da amostra foi de 20 µL. Foram avaliados 14 HPAs: naftaleno (NAF), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PIR), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), Dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e Benzo(g,h,i)períleno (BghiP). Os parâmetros analíticos estão apresentados na tabela 4, seguindo as recomendações de um guia de validação analítica (ICH, 1996).

Tabela 4. Parâmetros analíticos para os 14 HPAs em HPLC/FLUO. Tempo de retenção (TR), Curva de Calibração (CC), Coeficiente de determinação (Coef.), Limite de detecção (LOD), Limite de quantificação (LQD).

| | TR (min) | CC | Coef. | LOD | LQD |
|--------------|--------------------|------------------------|--------------|---------------------|---------------------|
| | | | | ($\mu\text{g/L}$) | ($\mu\text{g/L}$) |
| NAF | 9,5 | $y = 1619x + 13,926$ | 0,9989 | 1,3E-03 | 5,6E-03 |
| ACE | 12,3 | $y = 5469,8x + 18,345$ | 0,9994 | 1,9E-03 | 8,4E-03 |
| FLU | 12,7 | $y = 1318,4x + 10,48$ | 0,9906 | 3,8E-02 | 1,7E-01 |
| FEN | 14,6 | $y = 11227x + 12,739$ | 0,9999 | 2,4E-03 | 1,1E-02 |
| ANT | 16,4 | $y = 6429,7x - 9,4278$ | 0,9999 | 1,4E-03 | 6,3E-03 |
| FLT | 17,9 | $y = 7307,9x + 34,256$ | 0,9995 | 9,3E-04 | 4,2E-03 |
| PIR | 18,9 | $y = 145764x - 69,693$ | 0,9931 | 3,9E-04 | 1,8E-03 |
| BaA | 23,2 | $y = 744204x - 32,108$ | 0,9978 | 6,2E-06 | 2,8E-05 |
| CRI | 24,2 | $y = 336037x - 35,94$ | 0,9997 | 1,3E-04 | 5,8E-04 |
| BbF | 27,6 | $y = 132847x - 12,901$ | 0,9956 | 1,5E-04 | 6,6E-04 |
| BkF | 29,2 | $y = 849205x - 9,95$ | 0,9989 | 1,0E-05 | 4,7E-05 |
| BaP | 30,6 | $y = 238519x - 1,7714$ | 0,9973 | 1,9E-04 | 8,6E-04 |
| DahA | 31,8 | $y = 222697x + 552,64$ | 0,9952 | 7,3E-07 | 3,3E-06 |
| BghiP | 34,6 | $y = 26863x - 132,1$ | 0,9992 | 5,6E-03 | 2,5E-02 |

Estimativa das Porcentagens de Recuperação

A porcentagem de recuperação foi calculada da seguinte forma:

$$\text{Rec\%} = \left(\frac{\text{valor obtido}}{\text{valor padrão}} \right) * 100$$

onde: Rec% é a porcentagem recuperada para cada composto, “valor padrão” é a concentração conhecida de cada HPA e “valor obtido” é a concentração de cada HPA encontrada nas amostras impregnadas com a mistura padrão de HPAs subtraído do valor encontrado nas diferentes matrizes que não receberam HPAs (controle).

Tratamento de dados e estatística

Os resultados foram apresentados na forma de tabelas e gráficos de barras com respectivos desvios-padrão. Para verificar diferenças entre os tratamentos, foram realizadas análises de variância não paramétrica (teste de Kruskal-Wallis), seguidas de testes de comparações múltiplas (Teste de Student-Newman-Keuls ou de Dunn), quando pertinentes.

Resultados e discussão

O teste de recuperação constitui o método mais utilizado para validação de processos analíticos. A recuperação está relacionada com a exatidão, que é expressa como erro sistemático percentual intrínseco ao processo (González et al. 1999). O erro sistemático ocorre por diversos fatores, entre eles, pela perda do composto de interesse devido à baixa recuperação da extração e/ou pela presença de substâncias interferentes na amostra. Assim, no presente estudo, foram realizadas 4 etapas de testes de recuperação em diferentes matrizes, visando a minimizar o erro sistemático inerente ao processo na etapa de extração dos HPAs em matrizes ambientais consideradas de composição complexa como folhas de plantas e solo.

Na primeira etapa foi realizada a extração de HPAs em ultrassom utilizando acetona (100%) como solvente extrator (Cotta et. al., 2009), por apresentar as vantagens de ser mais rápida e utilizar menos solvente, com relação à extração por Soxhlet. Como matrizes, foram utilizados filtros de quartzo e plantas. A porcentagem de recuperação dos HPAs impregnados às matrizes foi satisfatória apenas nas amostras de filtros de quartzo (69 a 81%), porém não foi eficiente em folhas de plantas (2 a 33%), sendo que três compostos não foram detectados (PHE, BbF e BghiP) (tab.5). Deve-se considerar que a escolha do solvente utilizado na extração de HPAs presentes nas diferentes matrizes ambientais também interfere diretamente nas porcentagens de recuperação encontradas. Diferentes solventes ou mistura de solventes, tais como acetona, acetonitrila, hexano, pentano, diclorometano e metanol são empregados (Szulejko et al, 2014; Cotta et. al., 2009; Oleszczuk, 2008; Panther et. al., 1999). Devido à baixa porcentagem de recuperação dos HPAs em folhas seguiu-se para a próxima etapa com a alteração dos solventes extractores.

Assim, na segunda etapa, foi realizada uma nova tentativa de extração de HPAs em amostras de folhas de plantas por ultrassom, utilizando como solventes diclorometano (DCM) e uma mistura de 3 partes de diclorometano para uma de hexano (DCM:HEX). As

porcentagens de recuperação para esta etapa são apresentadas na tabela 5 e os resultados obtidos para as amostras extraídas somente com DCM (1 a 32%) não foram satisfatórios, não sendo possível detectar 5 compostos de HPAs (ACE, ANT, FLT, PYR e BbF). Porém, é possível observar que houve uma melhor eficiência na extração de alguns compostos de HPAs para a mistura DCM:HEX (8 a 59%), com relação a extração utilizando da acetona como solvente. Considerando que os HPAs encontrados em amostras ambientais, em geral, apresentam concentrações traço, o nível de recuperação na extração deveria ser superior a estes encontrados com utilização de ultrassom, visando a uma boa avaliação de contaminação ambiental por HPAs. De qualquer modo, foi possível observar que os melhores índices de recuperação foram obtidos quando se utilizou uma mistura de solventes, aumentando o caráter apolar do solvente extrator. Desta forma, para extrair os compostos de interesse em amostras de solo, ainda utilizando ultrassom, partiu-se do princípio que a mistura DCM:HEX seria a melhor combinação de solventes. De fato, a recuperação dos HPAs para esta matriz foi mais satisfatória (entre 26 a 97%) do que para plantas (entre 8 a 59%); contudo apenas os compostos ACE (81%) e PHE (97%) obtiveram valores superiores a 50% de recuperação (tab.5).

Tabela 5. Porcentagens de Recuperação dos 14 HPAs após extração em ultrassom. Solventes: Acetona, Diclorometano (DCM) e Diclorometano e Hexano (DCM:HEX). Matrizes: filtros de quartzo, folhas de *P. gonoacantha* e solo. Valores de Recuperação (%), devio-padrão (\pm) e compostos não detectados (nd).

| | Filtros | | Folhas | | Solos |
|----------------|----------------|----------------|---------------|----------------------|----------------------|
| | Acetona | Acetona | DCM | DCM : HEX | DCM : HEX |
| NAF | 76 \pm 2,9 | 27 \pm 2,3 | 32 \pm 3,1 | 59 \pm 3,2 | 42 \pm 3,2 |
| ACE | 69 \pm 3,2 | 25 \pm 2,9 | Nd | 8 \pm 4,7 | 81 \pm 4,7 |
| FLU | 75 \pm 3,3 | 33 \pm 4,2 | 8 \pm 1,3 | 10 \pm 4,2 | 47 \pm 4,2 |
| FEN | 73 \pm 4,4 | nd | 19 \pm 2,4 | 43 \pm 3,5 | 97 \pm 3,5 |
| ANT | 72 \pm 2,5 | 2 \pm 1,1 | Nd | 35 \pm 2,6 | 36 \pm 2,6 |
| FLT | 75 \pm 4,3 | 17 \pm 3,0 | Nd | nd | 27 \pm 1,2 |
| PIR | 74 \pm 4,8 | 16 \pm 3,6 | Nd | 46 \pm 1,8 | 30 \pm 4,3 |
| BaA | 74 \pm 4,6 | 17 \pm 4,2 | 1 \pm 1,2 | 37 \pm 3,9 | 37 \pm 2,5 |
| CRI | 75 \pm 4,8 | 16 \pm 4,1 | 4 \pm 2,3 | 43 \pm 3,3 | 30 \pm 5,1 |
| BbF | 78 \pm 4,3 | nd | Nd | nd | 28 \pm 2,2 |
| BkF | 81 \pm 4,4 | 8 \pm 2,2 | 29 \pm 1,5 | nd | 30 \pm 3,2 |
| BaP | 73 \pm 4,2 | 10 \pm 3,1 | 19 \pm 2,6 | 37 \pm 3,7 | 46 \pm 4,5 |
| DahA | 71 \pm 6,6 | 29 \pm 3,7 | 23 \pm 2,2 | 55 \pm 2,2 | 34 \pm 4,2 |
| BghiP | 76 \pm 4,9 | nd | 24 \pm 1,8 | nd | 26 \pm 3,5 |
| Mín-Máx | 69 – 81 | 2 – 33 | 1 – 32 | 8 – 59 | 26 - 97 |

A extração de HPAs por ultrassom, independente do solvente utilizado, se mostrou eficiente apenas para os filtros. Diversos estudos utilizaram diferentes tipos de filtros em coleta de material particulado (quartzo, vidro, polietileto etc) e, em todos os casos, os níveis de recuperação em geral foram acima de 80%, seja a partir de extrações em Soxhlet ou em ultrassom (Sitaras et al, 2001, 2004; Bourotte et al. 2005; Schneider et al, 2006; Fon et al, 2007; Netto et al, 2007; Vasconcellos et al, 2008; Meire et al. 2008 e 2013).

Problemas associados às análises dos HPAs em matrizes complexas podem explicar esta diferença entre a extração destes compostos em filtros, plantas e solo uma vez que

quando utilizadas as amostras foliares e de solo, o teor e os constituintes orgânicos presentes nessas matrizes podem interferir na extração dos HPAs (Castelo et al, 1993; Chen et al, 1996; Itoh et al., 2008). Portanto, torna-se necessária a escolha de uma extração que retire mais eficientemente os HPAs.

As técnicas de extração de HPAs em matrizes sólidas mais utilizadas ainda são realizadas em extratores do tipo Soxhlet, com tempo de extração que varia entre 16 a 24h (Pio et al, 2001; Zechmeister et al, 2006). Apesar da extração de compostos orgânicos em ultrassom ainda ser praticada, apresentando como vantagem um menor tempo de extração com relação ao Soxhlet, e consequentemente diminuição da utilização de solventes orgânicos para a extração dos HPAs, muitos trabalhos relatam que esse tipo de extração pode causar a degradação dos compostos orgânicos, tais como os HPAs (Carvalho et al, 1995).

Assim, na terceira etapa de testes, foi realizada a extração dos HPAs por Soxhlet utilizando as matrizes folhas de plantas (*P. gonoachanta*) e solo impregnadas com concentração conhecida dos 14 HPAs avaliados. A mistura DCM:HEX (3:1) foi utilizada para extração, por ter apresentado as melhores % de recuperação nos testes com banho em ultrassom. Nesta etapa, a porcentagem de recuperação dos HPAs impregnados às matrizes foi satisfatória para amostras de folhas de plantas (62 a 98%) e solo (41 a 91%) (tab.6). Outros estudos que avaliam contaminação de HPAs em plantas obtiveram valores de recuperação similares, que variaram entre 80 a 100% (Ockenden et al, 1998; Howsan et al, 2000; Wolterbeek, 2002; Lehndorff & Schwark, 2004).

Tabela 6. Porcentagens de Recuperação dos 14 HPAs após extração em soxhlet. Solventes: Diclorometano e Hexano (3:1). Matrizes: folhas de *P. gonoacantha* e solo. Valores de Recuperação (%) e desvio-padrão (\pm).

| | Folhas | Solos | Filtros |
|----------------|--------------|--------------|---------------|
| NAF | 68 \pm 4,2 | 92 \pm 3,1 | 94 \pm 2,4 |
| ACE | 77 \pm 4,7 | 64 \pm 2,2 | 86 \pm 3,7 |
| FLU | 94 \pm 4,2 | 41 \pm 1,3 | 96 \pm 1,8 |
| FEN | 64 \pm 3,5 | 95 \pm 2,4 | 87 \pm 1,3 |
| ANT | 79 \pm 2,6 | 49 \pm 1,1 | 88 \pm 2,1 |
| FLT | 62 \pm 3,7 | 65 \pm 4,3 | 96 \pm 3,1 |
| PIR | 87 \pm 3,5 | 75 \pm 3,0 | 93 \pm 4,2 |
| BaA | 68 \pm 3,9 | 72 \pm 4,8 | 105 \pm 1,9 |
| CRI | 98 \pm 3,3 | 62 \pm 5,1 | 90 \pm 2,2 |
| BbF | 86 \pm 3,7 | 59 \pm 2,6 | 82 \pm 4,3 |
| BkF | 85 \pm 4,2 | 63 \pm 4,6 | 95 \pm 2,5 |
| BaP | 80 \pm 3,7 | 82 \pm 5,2 | 97 \pm 5,2 |
| DahA | 66 \pm 2,2 | 90 \pm 1,8 | 88 \pm 4,0 |
| BghiP | 94 \pm 3,1 | 46 \pm 3,3 | 87 \pm 2,3 |
| mín-máx | 62 – 98 | 41 – 95 | 86 – 105 |

Comparando os dois métodos de extração utilizados para as mesmas matrizes, independentemente do solvente utilizado, foi observado que a extração realizada em Soxhlet foi significativamente mais eficiente ($p<0,001$) (fig.14).

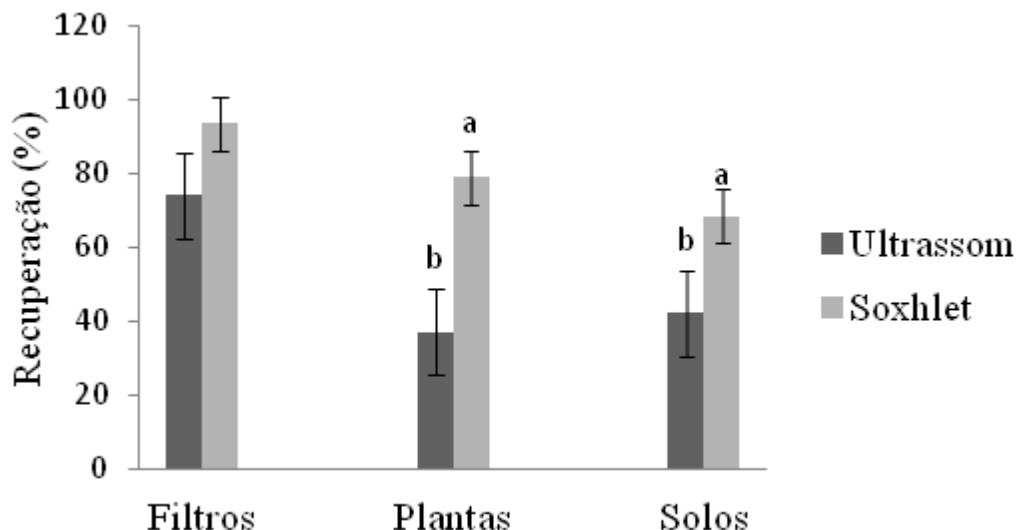


Figura 14 – Recuperação dos ΣPAHs em filtros, plantas (folhas de *P. gonoachanta*) após extração em ultrassom e soxhlet. Barras de erros representa o desvio padrão. Letras minúsculas apresentam as diferenças significativas ($P < 0,001$).

Na quarta e última etapa realizada neste estudo, foram feitos os testes de recuperação dos HPAs adicionados em água de chuva. As amostras foram submetidas à extração líquido-líquido seguindo o protocolo estabelecido (USEPA, 1991) e utilizando também a mistura extratora DCM:HEX (3:1). Foram obtidas porcentagens de recuperação entre 45 e 89% (tab.7). Para a extração de HPAs em amostras de água é, usualmente, necessário transferir o composto de interesse presente na fase aquosa para a fase orgânica (solvente de extração) e, para isso, é empregado muito solvente (Abdel-Aziz et al., 2014). Porém, neste estudo e utilizando a extração líquido-líquido, só não foi eficiente na remoção do composto naftaleno, porém mesmo assim sua recuperação ficou em torno de 50%, já para os demais HPAs os valores encontrados foram considerados eficientes, compensando a utilização de maior volume de solventes (tab.7). Assim, apesar dessa limitação, essa técnica é de fácil execução e ainda muito utilizada em estudos que avaliam o conteúdo de HPAs em água de chuva (Malik et al., 2007; He & Balasubramanian, 2010; Zahed et al., 2010).

Tabela 7. Porcentagens de Recuperação dos 14 HPAs após extração líquido-líquido. Solventes Diclorometano e Hexano (3:1). Matriz: Água de chuva. Valores de Recuperação (%) e devio-padrão (\pm).

| Água de chuva | |
|----------------------|--------------|
| NAF | $45 \pm 5,1$ |
| ACE | $66 \pm 4,6$ |
| FLU | $80 \pm 4,8$ |
| FEN | $84 \pm 3,5$ |
| ANT | $83 \pm 4,7$ |
| FLT | $87 \pm 4,2$ |
| PIR | $87 \pm 3,7$ |
| BaA | $89 \pm 3,1$ |
| CRI | $86 \pm 5,3$ |
| BbF | $85 \pm 4,6$ |
| BkF | $81 \pm 4,7$ |
| BaP | $85 \pm 3,9$ |
| DahA | $81 \pm 4,2$ |
| BghiP | $89 \pm 3,5$ |
| <hr/> | |
| mín-máx | $45 - 89$ |

Considerações finais

A extração em Soxhlet, apesar de ser mais demorada e consumir uma maior quantidade de solvente, foi mais eficiente na extração dos HPAs avaliados em matrizes sólidas mais complexas, como folhas e solos tropicais, assim como também para os filtros. Para a água de chuva, o método de extração líquido-líquido, de fácil execução, foi apropriado para avaliação de HPAs em amostras de água de chuva de clima tropical. Devido ao caráter apolar, a solução extratora mais eficiente foi a mistura dos solventes diclorometano e hexano.

Capítulo 3

Aporte de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos através da deposição atmosférica em fragmentos florestais da região metropolitana de campinas (RMC), São Paulo

Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) encontram-se preponderantemente associados às partículas presentes na atmosfera, com exceção dos HPAs de massas moleculares menores, que estão presentes principalmente na fase gasosa da atmosfera. Esses compostos podem se oxidar, formando compostos ainda mais tóxicos, como os oxi-HPAs, e assim colaborar também com processos do “smog fotoquímico” atmosférico (Martinis et al. 2002, Menichini 2003, Zhu et al. 2009).

Os HPAs nas fases particulada e gasosa podem ser removidos da atmosfera pela deposição seca ou úmida (Manoli & Samara 1999). A deposição seca de HPAs ocorre predominantemente via partículas maiores, sendo depositados próximos à fontes de emissão (Galarneau 2008). Já os compostos presentes na fase gasosa e nas partículas finas podem ser transportados por longas distâncias (Tasdemir et al. 2007), podendo ser acumulados em regiões distantes das fontes emissoras e o seu destino final é determinado, principalmente, pelas suas propriedades físico-químicas, especialmente pelo seu caráter não polar (Callén et al. 2008). Durante o transporte desses compostos na atmosfera, podem ocorrer reações químicas ou partição entre as fases gasosa e particulada (Martinis et al. 2002). Porém, poucos estudos mostram a distribuição dos HPAs nas fases gasosa e particulada e sua distribuição nas partículas de diferentes tamanhos (Ohura et al. 2004). Além disso, os HPAs são altamente móveis no ambiente, pois a deposição e revolatilização faz com que sejam distribuídos entre os compartimentos ambientais como solo, sedimentos e vegetação (Callén et al. 2008).

A classe de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos pode ser formada durante a combustão incompleta de materiais orgânicos, como petróleo e seus derivados, e são emitidos principalmente por fontes antropogênicas. Entre as fontes naturais de HPAs, destacam-se as queimadas naturais de florestas, vulcões e também os processos biológicos, como a atividade

microbiana em detritos de plantas. O perileno é um exemplo de um composto formado por processos biológicos (Boitsov et al. 2009, Wilcke et al. 2004).

Os HPAs derivados de diferentes fontes, como pirogênicas (derivados de processos de combustão), petrogênicas (presentes no óleo mineral / petróleo) e biogênicas (processos biológicos), podem estar presentes no mesmo local. Alguns destes compostos presentes no ambiente podem indicar possíveis fontes emissoras, em função de sua concentração e também de razões entre eles (Ravindra et al. 2008). Para fontes móveis, como os veículos automotores de carga leve ou pesada, a emissão dos HPAs depende, principalmente, do tipo de motor, combustível utilizado, qualidade do combustível, idade do veículo e modo de condução (Abrantes et al. 2004, 2009; Bourotte et al. 2005, Netto et al. 2007).

É importante destacar que esses possíveis marcadores de fontes emissoras de HPAs devem ser utilizados com cuidado, pois em geral as misturas contendo tais compostos são bastante complexas, pois contém uma grande variedade de HPAs e em diferentes níveis de concentração. Além disso, alguns desses compostos podem se degradar mais facilmente que outros.

Contudo, o monitoramento de HPAs pode fornecer uma estimativa do nível geral de poluição atmosférica em região onde ocorrem concomitantemente emissões veiculares, industriais e agrícolas, que é o caso da Região Metropolitana de Campinas (RMC), ainda que não permita indicar com precisão quais destas fontes ocorrem na região monitorada. Desta forma, os objetivos deste trabalho foram monitorar se há variação espacial e sazonal na deposição úmida e seca de HPAs na RMC, buscando inferir sobre possíveis fontes emissoras de poluentes atmosféricos através de proporções e razões entre as concentrações de alguns compostos de HPAs. Esse monitoramento é relevante, visto que a região ainda abriga fragmentos de Floresta Atlântica Semidecidual, que potencialmente recebem esse aporte de HPAs.

Material e Métodos

Áreas de estudo

O monitoramento foi realizado em dois locais da RMC próximos aos fragmentos florestais. O primeiro local está situado no município de Paulínia, nas proximidades da Refinaria do Planalto Paulista (REPLAN) da Petrobras. O segundo local, localizado em Campinas, está mais afastado da REPLAN em relação ao primeiro, mas está próximo a fontes urbanas de poluição. Ambos os locais são circundados por agricultura (fig. 15).



Figura 15. Imagem de satélite do local de estudo. Círculos verdes indicam os fragmentos florestais de Paulínia (1) e de Campinas (2). O círculo vermelho indica a refinaria de petróleo (Replan).

Material particulado ≤ 10 µm (MP10)

Nas proximidades destes dois fragmentos florestais, foi instalado um amostrador de partículas atmosféricas de grande volume de ar para amostrar o material particulado inalável, ou seja, partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm (MP10) (fig.16 A) em campanhas de amostragens. O mesmo equipamento foi utilizado alternando entre os dois locais. Em Paulínia, as coletas ocorreram em três períodos (úmido/2012; seco/2012; úmido/2013) e em Campinas em apenas dois períodos (seco/2012 e úmido/2013), uma vez que a amostragem do período úmido/2012 não pode ser realizada por problemas com o motor do amostrador de partículas.

Cada amostragem teve a duração de 24 horas, sendo repetida durante cinco dias, exceto nos períodos em que houve precipitação (data e duração de cada amostragem: Cap. 1 - Amostragem). As amostragens foram realizadas em filtros de quartzo, que foram preparados previamente através da queima em mufla, a 300°C, para eliminação de compostos orgânicos residuais e, em seguida, pesados em balança analítica e embalados individualmente. Após a coleta, estes filtros foram colocados no mesmo envoltório e levados até o laboratório onde eram pesados novamente em balança analítica e mantidos em freezer a -80 °C, até a extração dos HPAs. No início e final das amostragens, foram realizadas medidas de temperatura, pressão atmosférica, pressão de estagnação (abaixo do filtro), tempo de amostragem e deslocamento do ar através do filtro, visando calcular o fluxo de ar ao qual o filtro foi submetido e determinar a concentração de MP10.

Além dessas amostragens, foi traçado o perfil de poluição atmosférica por MP10 durante os períodos de estudo (úmido e seco de 2012 e seco de 2013), com base nos dados provenientes de três estações de monitoramento da CETESB instalados na RMC (estações Paulínia, Paulínia Sul e Campinas).

Deposição total (seca+úmida)

Ao lado do amostrador de MP10, foram instalados coletores automáticos de deposição atmosférica seca e úmida modelo APS (Acid Precipitation Sampler), um em Paulínia e outro em Campinas (fig. 16 A e B). Este tipo de coletor possui um sensor de precipitação que aciona uma tampa móvel que controla a abertura e fechamento de dois recipientes, sendo um exposto durante eventos de precipitação e o outro exposto somente à deposição seca. Embalagens feitas com filme de teflon foram inseridas dentro dos baldes coletores para evitar contaminação.

Foram realizados quatro (4) períodos de amostragem de deposição seca e úmida (úmido/2012; seco/2012; úmido/2013; seco/2013), referentes as campanhas 2, 3, 4 e 5 do presente estudo (detalhes em Cap 1- Amostragem). A amostragem em Campinas referente ao período úmido/2013 foi encerrada antes do planejado por problema com equipamento, inclusive levando a perda da amostra de deposição seca deste período para esse local.

Em cada período, a deposição úmida de HPAs foi monitorada, por meio da coleta de eventos diários de chuva, imediatamente após cessar o primeiro evento de precipitação do dia. Foram realizadas medidas do volume total de cada evento de chuva e, em seguida, uma alíquota de 250 mL de cada amostra foi armazenada em frasco de vidro âmbar, identificado com o dia e local da coleta, sendo mantida em um refrigerador até o momento do transporte para o laboratório. Essas coletas foram feitas por pessoas residentes na região, previamente treinadas. A deposição seca foi coletada ao final de cada período de amostragem, retirando-se o saco de teflon contendo a deposição seca do equipamento. Este foi embalado em papel alumínio e armazenado em freezer, até a extração dos HPAs. As concentrações dos compostos avaliados nessa etapa do estudo foram expressas em massa de composto por área do coletor.



Figura 16. Equipamentos instalados próximos ao fragmento florestal de Paulínia. A- à esquerda e em primeiro plano o amostrador de partículas de grande volume (MP10), à direita e ao fundo, amostrador para deposição seca e úmida (APS). B - Amostrador APS com indicação dos coletores de deposição seca e úmida. FOTOS: Marcelle Dafré Martinelli.

Extração e quantificação dos HPAs

Os métodos utilizados para extração de HPAs do MP10 e de amostras de deposição seca e úmida foram definidos em função dos testes de recuperação descritos no Capítulo 2, sendo utilizada como solvente de extração a mistura Diclorometano e Hexano (3:1). A extração de HPAs das matrizes sólidas (filtros de MP10 e deposição seca) foi realizada em soxhlet por 24h e a extração líquido-líquido em funil de decantação para matriz: água de chuva. A análise dos compostos de interesse foi realizada em HPLC/FLUR. A descrição detalhada dos procedimentos de extração e analíticos encontram-se descritos no Capítulo 2.

Tratamento dos dados e estatística

-As concentrações de HPAs (somatórias e individuais) de cada matriz (mp10, deposição seca e água de chuva) foram apresentadas em gráficos de barras de proporção e/ou boxplot, para destacar diferenças entre locais e períodos, realizando análises de variância não paramétrica (teste de Kruskal-Wallis), seguidas de testes de comparações múltiplas (Teste de Student-Newman-Keuls ou de Dunn), quando pertinentes. No gráfico tipo boxplot, a linha que divide os retângulos (boxes) indica a mediana dos dados; os retângulos delimitam os 25% dos dados acima e abaixo da mediana (percentis de 25 e 75); as barras de erro mostram os valores menores situados entre os percentis de 10 e 25 ou maiores entre os de 75 e 90; os símbolos (●) apontam os valores extremos (abaixo do percentil de 10 ou acima de 90).

- Análises de correlação de Pearson foram realizadas para encontrar associações entre concentrações MP10 coletado neste estudo com o obtido através da CETESB e também para correlacionar os HPAs encontrados ao volume de água de chuva.

- Análises de agrupamento (cluster) foram aplicadas para evidenciar diferenças entre as concentrações dos HPAs presentes nas amostras de deposição seca e úmida coletadas em cada local e período, após padronização.

- Para a deposição total (seca+úmida), foi calculado o fluxo ($\text{ng}/\text{m}^2/\text{dia}$) de HPAs seguindo a metodologia proposta por Birgül e colaboradores (2011), com modificações; foram utilizadas as somas das concentrações (ng/m^2) de HPAs nas deposições seca e úmida, para os compostos com 2, 3 , 4 e 5 + 6 anéis aromáticos, para cada local e período e estes dados foram apresentados em gráfico de barras com proporções.

- Utilizando toda a matriz de dados de concentração de HPAs em cada matriz (MP10 e água de chuva), foi calculada a concentração de fundo ou background por HPA. Para isso, calcularam-se a média (X_1) e o desvio padrão (S_1) para cada conjunto de valores. Valores superiores a $X_1 + 1,96 * S_1$ foram considerados fora da faixa normal e excluídos. Uma nova média (X_2) e desvio-padrão (S_2) dos valores restantes foram calculados novamente e os valores mais elevados do que o limiar de $X_2 + 1,96 * S_2$ também foram excluídos. Este procedimento foi repetido até que não tivessem valores acima do valor de limiar, chegando-se ao valores de background (BG) para cada HPA. A partir desses valores, foi calculado o fator de enriquecimento (FE) dos HPAs em cada amostra de PM10. Assim, as concentrações verificadas para cada composto presente nas matrizes em questão foram divididas pelo seu valor de BG. As amostras com FE acima de 1 foram consideradas enriquecidas, ou seja, receberam uma contribuição antrópica (impactadas pela poluição). Essas estimativas foram realizadas com base em método proposto por Erhardt et al. (1996) para avaliar o acúmulo de poluentes em uma gramínea acumuladora padronizada. Segundo esses autores, tal método estimativo pode ser aplicado a diferentes matrizes de dados biológicos e ecológicos, permitindo distinguir valores altos ou baixos de concentração de um dado elemento ou

composto da concentração considerada “normal” (BG) para a região monitorada. Optou-se pela apresentação desses resultados em gráficos do tipo box-plot.

- Cálculo das razões entre seguintes compostos $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PIR})$, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CRI})$, $\text{AN}/(\text{AN}+\text{FEN})$ e BaP/BghiP , buscando evidenciar possíveis fontes emissoras de HPAs. Para esse estudo, utilizaram-se as concentrações verificadas para a deposição total. Estes valores são comumente utilizados em diversos estudos sobre poluição ambiental por HPAs (Akyüz et al. 2010, Alam et al. 2013, Bourotte et al. 2005, Bozlaker et al. 2008, Cecinato et al. 2014, Pies et al. 2008, Ravindra et al. 2008, Sofowote et al. 2010, Wu et al. 2014, Yunker et al. 2002).

Resultados e discussão

Material particulado ≤ 10 µm (MP10)

Os perfis diários de poluição atmosférica por MP10 registrada através das estações de monitoramento de poluentes da CETESB Paulínia, Paulínia Sul e Campinas durante os períodos de coleta estão representados na figura 17. Em ambos os anos, as maiores médias diárias de MP10 ocorreram nos meses abrangidos pelos períodos secos, resultando em uma média de 40,5 µg/m³ no período seco/12 e 38,4 µg/m³ no período seco/13. O valor máximo diário, de 99 µg/m³, foi registrado no período seco/2012 em 11 de setembro de 2012, em Paulínia Sul e em 19 de setembro de 2012, em Campinas. Os menores valores médios ocorreram nos meses de ambos os períodos úmidos monitorados (26,7 µg/m³ em 2012 e 23,6 µg/m³ em 2013). A concentração mínima diária foi registrada em 23 de março (09 µg/m³) na estação de monitoramento Paulínia, durante o período úmido/2013. Durante eventos de chuva, o material particulado pode ser retirado da atmosfera, o que explica os menores valores de MP10 nos períodos úmidos. De acordo com CETESB (2013), as concentrações médias anuais em 2012 e 2013 para todo o estado de São Paulo (36 µg/m³ e 33 µg/m³, respectivamente) foram mais baixas do que as registradas neste estudo durante os períodos secos e mais altas do que as registadas nos períodos úmidos. Ainda, medidas de MP10 realizadas no centro de Campinas, no período de agosto de 2003 a agosto de 2004, mostraram uma média anual de 20,85 µg/m³ e as concentrações verificadas no verão e inverno foram próximas (Miranda & Tomaz, 2008).

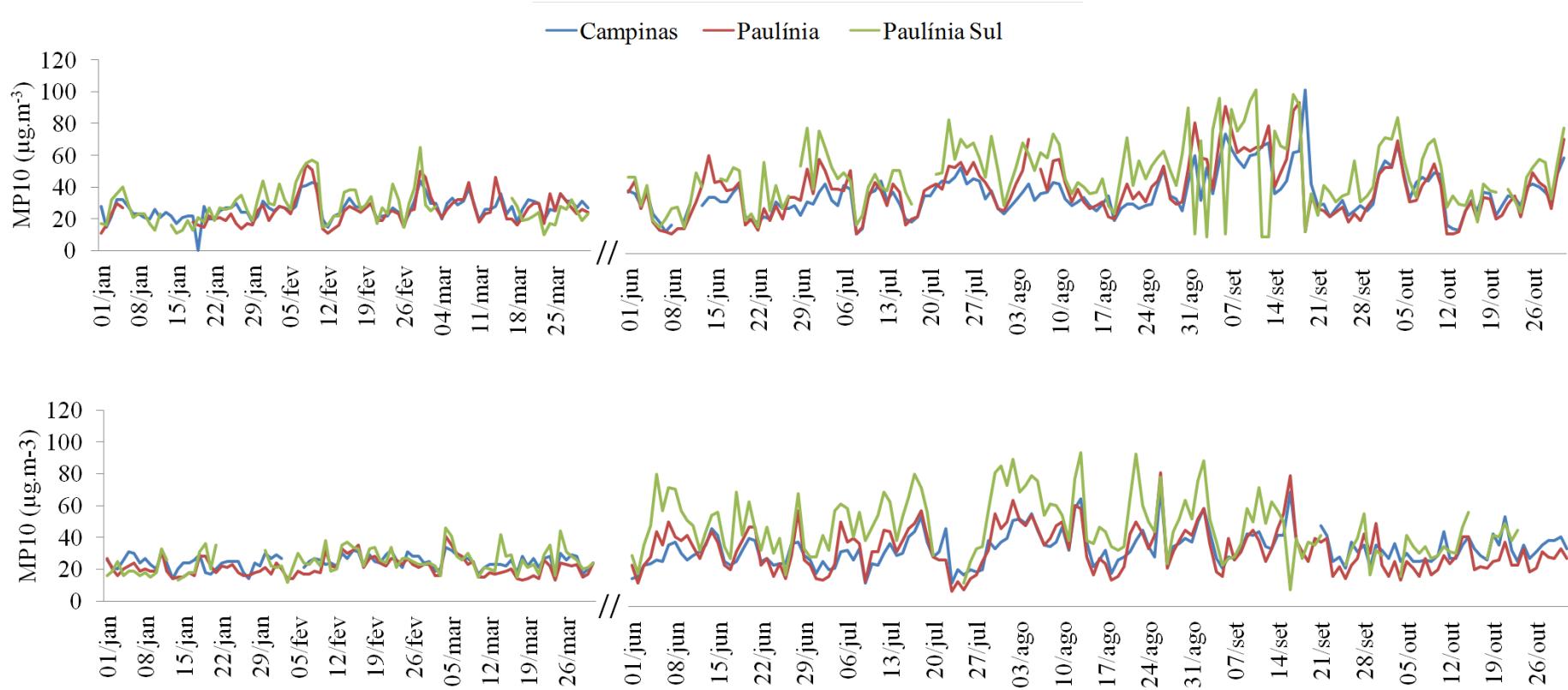


Figura 17. Concentrações médias diárias de MP10 em três estações de monitoramento da CETESB durante os períodos de estudo. Úmido e seco de 2012 (em cima), períodos úmido e seco de 2013 (em baixo).

Na figura 18, são apresentadas as concentrações diárias de MP10 e respectivas somatórias das concentrações dos 14 HPAs (Σ HPAs) registradas ao longo das amostragens realizadas no presente estudo. Os valores da concentração de MP10 obtidas neste estudo variaram entre $12,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrada no dia 25 de janeiro/2012 em Paulínia e $151,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrada no dia 14 de janeiro/2013 em Campinas, obtendo-se como média de todos os períodos de estudo valor de $54,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Paulínia e de $39,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Campinas.

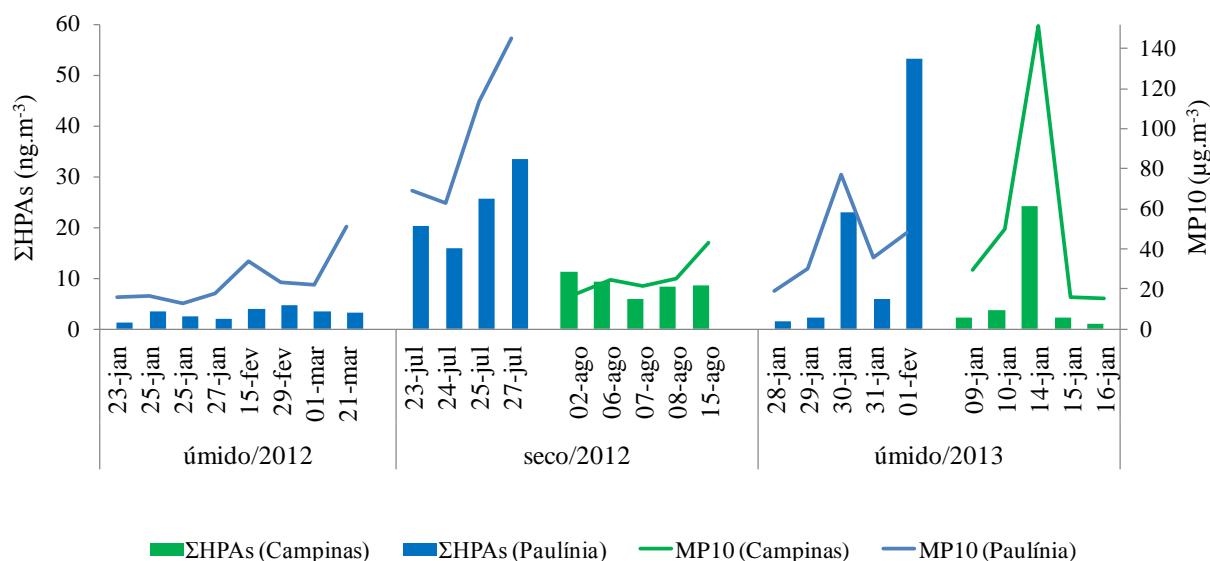


Figura 18. Concentração de MP10 e somatória das concentrações de HPAs adsorvidos a esse poluente, em cada dia de amostragem em Paulínia e Campinas.

Houve correlação positiva entre concentrações de MP10 medidas durante os dias de amostragem em à Paulínia e dados obtidos nas estações da CETESB Paulínia ($r = 0,83; p<0,001$) e Paulínia Sul ($0,81; p<0,05$). Em Campinas não foi verificada correlação significativa entre os dados de MP10 verificados neste estudo com os da CETESB para a estação de monitoramento de Campinas.

Ao compararmos os níveis médios de MP10 encontrados em outras cidades brasileiras por Andrade e colaboradores (2012), é possível observar que, na região de estudo, a poluição atmosférica foi similar à descrita para a cidade de São Paulo (40,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e mais alta do que a encontrada em outras capitais (Rio de Janeiro = 28,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Belo Horizonte = 24,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Curitiba = 22,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; Recife = 17,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e Porto Alegre = 25,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Do mesmo modo, a concentração máxima registrada na RMC se aproximou das máximas encontradas por Oyama (2010) também para região urbana de São Paulo (125,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Os níveis de MP10 na região de estudo também foram mais altos do que os encontrados por: Almeida Filho (2006) para a cidade de Cuiabá (valor máximo de 23,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), mesmo durante a estação mais propícia ao acúmulo de material particulado na atmosfera e Godoy e colaboradores (2009) para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (concentração média máxima de 16,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Já Quiterio e colaboradores (2007), em estudo realizado em região industrial do Rio de Janeiro, registraram concentrações mais elevadas do que na RMC. Vale destacar que, em alguns destes estudos citados, mediu-se o MP \leq a 2,5 e que, para fins de comparação com o presente estudo, estes valores foram calculados correspondendo em média a 65% do MP10, proporção sugerida por Steverns e colaboradores (2009).

Ainda considerando a figura 18, verifica-se que os valores de ΣHPAs variaram entre 1,25 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$, obtido dia 23 de janeiro de 2012 em Paulínia e 53,2 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ obtido dia 1.^º de fevereiro de 2013 em Campinas. O valor médio de ΣHPAs encontrado no MP10 para Paulínia foi de 12,13 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$ e para Campinas foi de 7,75 $\text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$. Destaca-se, também, a correlação positiva significativa ($r = 0,89$ $p < 0,001$) entre as concentrações de MP10 e os valores de ΣHPAs nos dois locais de amostragem.

HPAs associados ao MP10 na cidade de São Paulo foram relatados por De Martinis e colaboradores (2002) e por Vasconcellos e colaboradores (2003), sendo

encontrados por estes autores valores máximos de 95,5 ng/m³ e 122 ng/m³, respectivamente, que são mais altos do que o valor máximo registrado na RMC. Por outro lado, os valores médios de Σ HPAs encontrados em Paulínia foram similares aos encontrados em outro trabalho realizado em São Paulo, no Campus da Universidade de São Paulo (USP) por Bourotte et al. (2005) (Σ HPAs: média no MP10 = 13,3 ng/m³; mínima = 5,41 ng/m³; e máxima = 20,8 ng/m³). Em um trabalho de revisão realizado por Barra e colaboradores (2007), foram comparados resultados de estudos realizados em Salvador, Amazonas, Araraquara (SP), São Paulo, Cubatão (SP), Londrina, Niterói, e Candioca (Rio Grande do Sul e Porto Alegre). Os valores mais elevados da Σ HPAs encontrados no MP10 foram detectados na área industrial de Cubatão (55 ng/m³) onde as concentrações variaram de 3 a 150 ng/m³ comparado com 0,003-1,5 ng/m³ das outras regiões. Demircioglu e colaboradores (2011) compararam valores médios totais de 14 HPAs encontrados em amostras de particulado de dois locais obtendo 109,7 ng/m³ em área urbana e 12,3 ng/m³ em área periférica afastada da mesma cidade da Turquia. Estes dados compilados na literatura evidenciam que os valores de Σ HPAs encontrados no MP10 deste estudo estão em concentrações mais baixas àqueles registrados em centros urbanos e áreas industriais.

Entretanto, a avaliação individual destes compostos no MP10, entre os dias coletados em cada período amostrado apontou diferenças entre períodos e locais estudados (fig.19). Comparando os locais, em Paulínia foram observadas, de uma maneira geral, maiores concentrações de HPAs do que em Campinas, principalmente para compostos mais leves. Wu e colaboradores (2014), em estudo realizado em área industrial da China, também observaram maiores concentrações de HPAs mais leves em regiões próximas a refinarias de petróleo e ressaltaram a possível origem petrogênica destes, o que parece ser o caso do presente estudo.

Em Paulínia, as menores concentrações para todos os compostos foram obtidas no período úmido de 2012, quando comparado aos demais períodos. Houve maiores concentrações de NAF, FEN, FLT, PIR e CRI no período seco de 2012. Kulkarni e Venkataraman (2000) apontaram que, quando associados, CRI, BaP, FLT e PIR indicam indícios de combustão de gás natural, enquanto que CRI e PIR aparecem associados quando há queima de biomassa (Vasconcellos et al. 2008, Bourotte et al. 2005). A emissão de indústrias que utilizem gás natural como geradoras de energia, bem como as queimadas na região que ocorrem principalmente em épocas secas podem ser consideradas como possíveis fontes destes HPAs em Paulínia no período seco de 2012. Já durante o período úmido de 2013, houve maiores concentrações de ANT, BbF, BaP, BghiP. Muitos autores associam ANT, BkF e BbF à queima de diesel, enquanto que como BghiP aparece muitas vezes associado à emissão por veículos leves (Callen et al. 2013, Ravindra et al. 2008, Bourotte et al. 2005). Estes últimos resultados demonstram que pode haver também uma contribuição por emissão veicular a este local.

Em Campinas, durante o período seco observaram-se maiores concentrações de NAF, FLU e BghiP enquanto que no período úmido maiores concentrações de FLT, CRI e BkF. Abrantes e colaboradores (2004) em estudo realizado sob condições controladas, avaliaram a emissão de escapamentos de diferentes veículos utilizando combustíveis brasileiros e verificaram que NAF, FEN, FLT, PIR e CRI corresponderam a 87% dos HPAs emitidos pela maioria dos veículos a diesel avaliados. Outros HPAs associados às emissões veiculares são BbF e BkF e BghiP (Callen et al. 2013, Ravindra et al. 2008, Bourotte et al. 2005). É importante lembrar que o fragmento florestal de Campinas está inserido entre duas grandes rodovias com alto fluxo de veículos leves e pesados e sendo, provavelmente, as principais fontes de HPAs para este local.

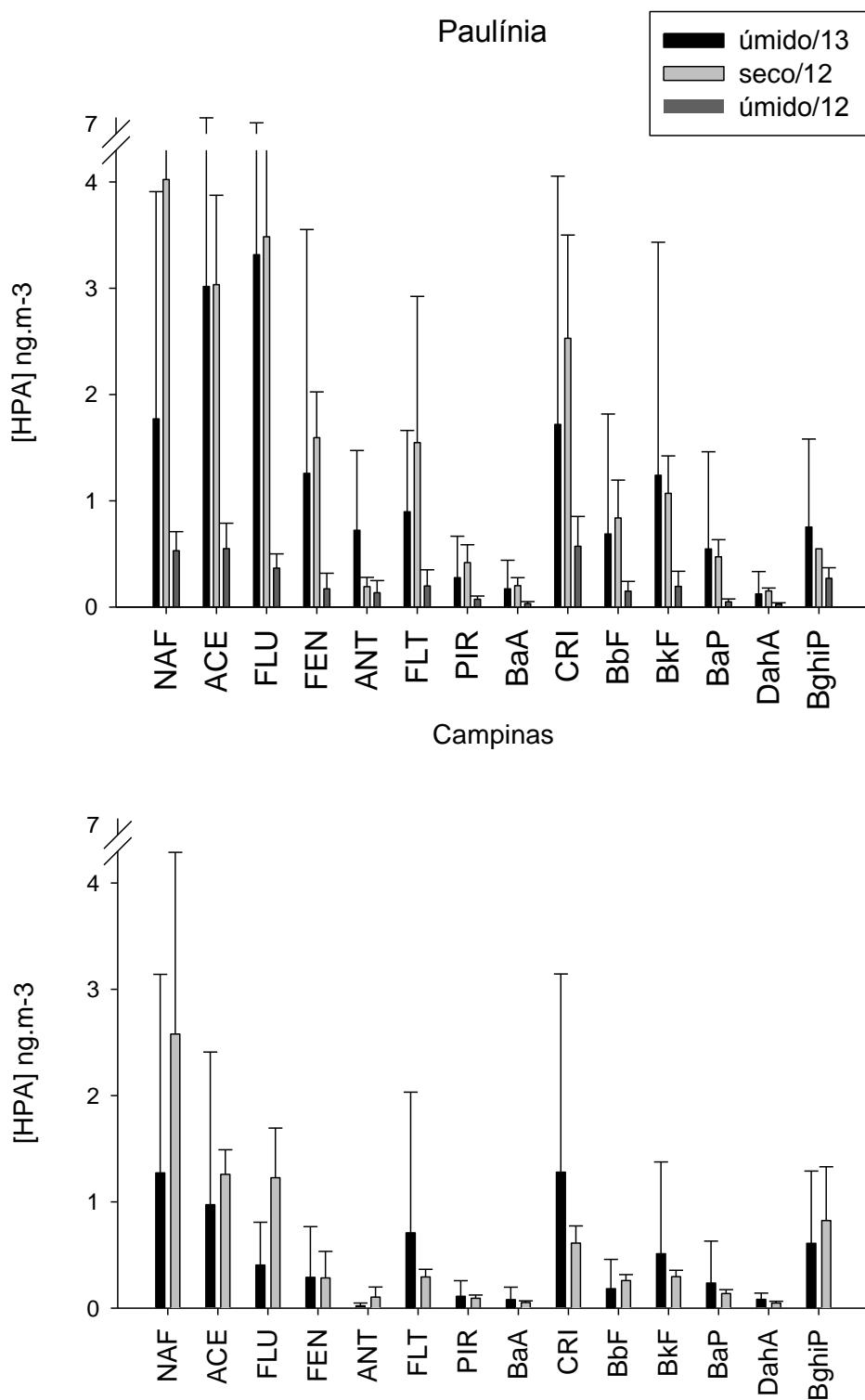


Figura 19. Concentrações médias e respectivos desvios padrão (barras) de cada HPA por período amostrado em Paulínia e Campinas. Barras indicam o desvio padrão entre os dias amostrados.

A fim de evidenciar semelhanças e diferenças entre os locais e períodos, foi feita uma análise de agrupamento (clusters) utilizando os dados das concentrações de HPAs

no MP10. Observa-se que houve uma pequena distância de ligação entre os grupos, mostrando similaridade entre os dados, principalmente para os mesmos períodos, contudo os agrupamentos não foram separados por locais (fig.20).

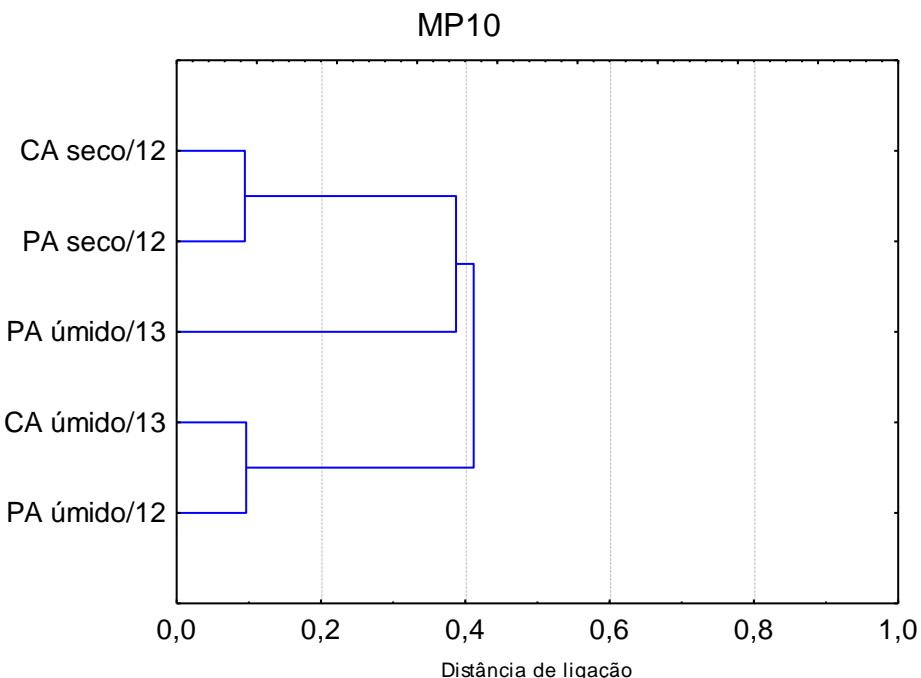


Figura 20. Dendrograma resultante da análise de agrupamentos (cluster) aplicada aos dados de concentração dos 14 HPAs analisados nas amostras de MP10 de Paulínia, nos períodos úmido/12, seco/12 e úmido/13 e de Campinas, nos períodos seco/12 e úmido/13.

Considerando que não foi possível distinguir claramente variações entre locais e períodos com base apenas na variação das concentrações dos HPAs nas amostras de MP10, conforme mostrou a análise de cluster, o próximo passo foi calcular valores de background (BG) (tab.8), considerando toda a matriz de dados, e então calculado os fatores de enriquecimento (FE) para cada HPA.

Tabela 8. Concentrações de background para cada HPA no material particulado (MP10). Cálculo feito através das concentrações encontradas em ambos locais e todos os períodos em estudo.

| | NAF | ACE | FLU | FEN | ANT | FLT | PIR | BaA | CRI | BbF | BkF | BaP | DahA | BghiP |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| MP10 (ng/m³) | 0,62 | 1,11 | 0,59 | 0,38 | 0,21 | 0,71 | 0,10 | 0,07 | 0,78 | 0,25 | 0,30 | 0,10 | 0,06 | 0,48 |

É nítido que as amostras de MP10 coletadas em Paulínia, tanto no período seco quanto no úmido, estiveram mais enriquecidas pela maioria dos HPAs do que as amostras provenientes de Campinas (fig. 21).

Em ambos os locais, maior amplitude de variação no FE foi observada nas amostras obtidas no período úmido, sendo estimados $FE < 1$ com maior frequência do que no período seco. Verificou-se, ainda, que os valores máximos de FE foram estimados para a maioria dos compostos nas amostras do período úmido de ambos os locais. Também é possível destacar que 100% das amostras de MP10 provenientes de Campinas, no período seco, foram enriquecidas por BAP (EF entre 1 e 2), FLU (FE entre 1,5 e 3) e NAF (FE entre 2 e 7). Por outro lado, menos que 50% das amostras desse local coletadas no período seco foram enriquecidas com os demais compostos, visto que as medianas dos respectivos FE foram menores que 1. Em Paulínia, 100% das amostras de MP10 do período seco foram enriquecidas com todos os HPAs, com exceção de ANT.

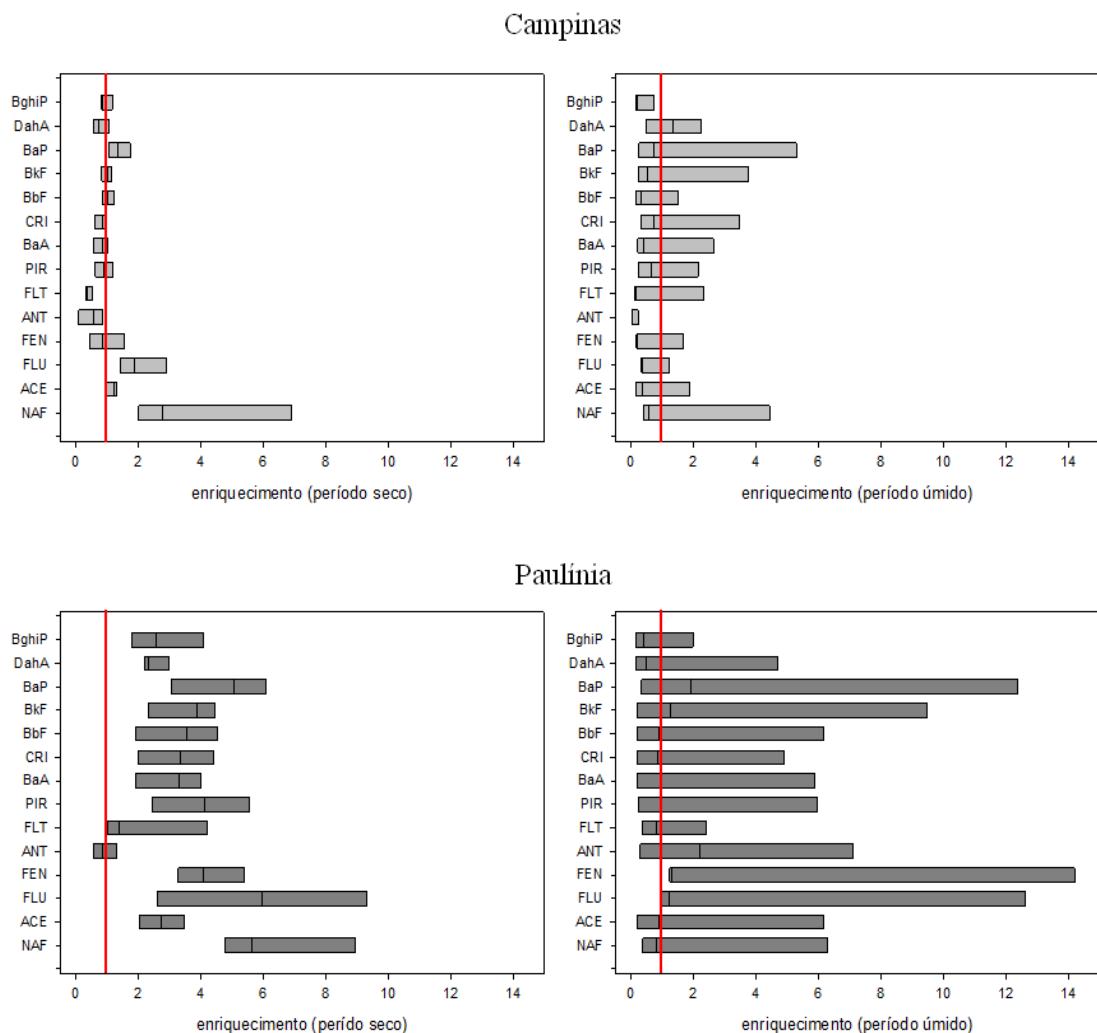


Figura 21. Gráficos box plot mostrando a variação no fator de enriquecimento dos HPAs nas amostras de MP10 coletadas nos períodos seco/12 e úmido/13, em Campinas e Paulínia . Valores acima de 1 (linha vermelha) indicam enriquecimento.

Observa-se ainda na figura 21 que PIR, BaP, FLU, FEN e NAF foram os compostos mais enriquecidos nas amostras de MP10 em relação aos respectivos valores de BG em pelo menos um períodos monitorados em Paulínia. Altos enriquecimentos de BaP, FLU, NAF e DahA também foram estimados nas amostras de Campinas. Outros estudos mostram que os compostos PIR, BaA e DahA estão geralmente associados a emissões veiculares (Callen et al. 2013, Ravindra et al. 2008, Bourouette et al. 2005), indicando que esta seja uma importante fonte de HPAs na região e está presente em

ambos os locais de estudo. Ravindra e colaboradores (2008), em um trabalho de revisão, relata que elevados níveis de FEN e BaP tem sido frequentemente associados a emissões da indústria siderúrgica.

Paulínia também apresentou indícios de maior poluição por HPAs ao considerar a quantidade proporcional desses compostos encontrada no MP10 (0,014%, 0,025% e 0,034% para os períodos úmido/12, seco/12 e úmido/13 respectivamente). Em Campinas, essas proporções foram mais baixas para os mesmos períodos (0,016% no período seco/12 e 0,011% no período úmido/13). Esses confirmam que o maior aporte de HPAs via material particulado ocorreu em Paulínia, durante o período úmido/13.

Deposição total (úmida+seca)

A região de estudo é caracterizada por duas estações climáticas distintas e bem definidas (detalhes em: Cap. 1 “Região de estudo”), o que pode ser observado ao longo das amostragens de eventos de chuva nos períodos avaliados, tanto que durante nos períodos secos (inverno), as coletas foram estendidas para a coleta demais eventos de precipitação. Durante o período úmido de 2013, em Paulínia coletou-se o maior número de eventos de chuva (20 eventos). Porém, nesse mesmo período, o número inferior de eventos em Campinas (6 eventos) deve-se à interrupção da amostragem citada anteriormente. Durante a amostragem em Campinas (7 a 31 de janeiro de 2013), ocorreram apenas dois eventos de precipitação em Paulínia. Para os demais períodos, o número de eventos foi similar entre as áreas (tab. 9).

Tabela 9. Número de eventos de chuva coletados em Paulínia e Campinas durante os períodos úmido e seco de 2012 e 2013. * Coleta interrompida dia 31/jan/2013.

| | úmido/2012 23-jan a 23- mar (60 dias) | seco/2012 21-jun a 11- out (112 dias) | úmido/2013 * 7-jan a 20- mar (72 dias) | seco/2013 21-jun a 10- out (111 dias) |
|---------|--|--|---|--|
| Eventos | Paulínia | 11 | 7 | 20 |
| | Campinas | 8 | 6 | 6* |
| | Total | 19 | 13 | 26 |
| | | | | 8 |

Considerando a somatória das concentrações dos compostos de HPAs (Σ HPAs) por evento de chuva, o maior valor ocorreu em Campinas no dia 25 de setembro de 2012 ($92,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) após um longo período sem precipitação e nos eventos posteriores houve uma diminuição na concentração destes compostos. Em Paulínia, o maior valor da Σ HPAs ($55,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ocorreu dia 09 de janeiro de 2013, ou seja, no primeiro evento coletado no período úmido de 2013 e teve subsequente queda nas concentrações destes compostos nas amostras coletadas nos dias seguintes. As concentrações de HPAs maiores após um período de estiagem provavelmente devido a estes estarem também presentes em maiores concentrações na atmosfera. Desta forma, os eventos de precipitação, depois um longo período de estiagem, “lavaram” a atmosfera destes materiais em suspensão.

Para amostras dos períodos úmidos, houve correlação positiva ($p < 0,001$) entre Σ HPAs e volume de chuva amostrado, tanto em Paulínia quanto em Campinas, indicando que na maioria dos dias com maior precipitação (fig.22 - losângulos azuis e verdes), mediram-se as maiores concentrações de HPAs (fig.22 - barras azuis e verdes). Porém, no período seco tal correlação não foi comprovada, fato que seria esperado uma vez que o volume água de chuva por evento na estação seca é menor, porém suficiente

para carregar partículas em suspensão na atmosfera, o que gera uma maior concentração de HPAs em um menor volume de chuva.

Considerando a deposição seca (fig.22 - barras roxas e vermelhas), os maiores valores de Σ HPAs também ocorreram durante o período úmido de 2013 em Paulínia ($63,8 \mu\text{g}/\text{m}^2$). Em Campinas, apesar da perda da amostragem para esse período úmido de 2013, observa-se que os valores de Σ HPAs foram maiores no período úmido de 2012 ($60,6 \mu\text{g}/\text{m}^2$).

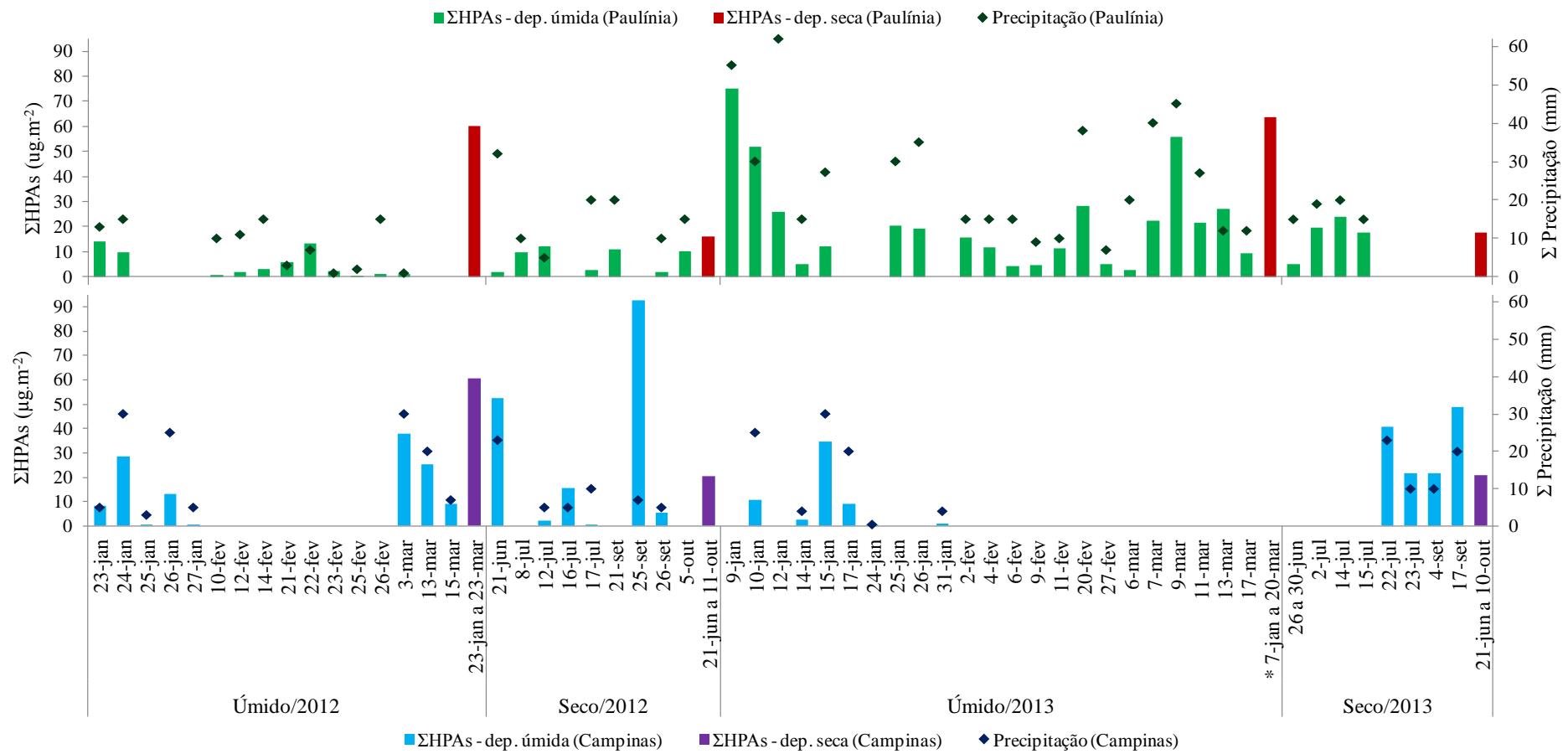


Figura 22. Concentração total de HPAs em amostras de deposição úmida e seca e valores diários de precipitação para Paulínia e Campinas. Dep. úmida por evento de precipitação e dep. seca acumulada até o final de cada período. A- Campinas B- Paulínia. * amostra perdida = deposição seca em Campinas.

O maior valor de fluxo diário de HPAs, que indica a entrada destes compostos por deposição total (seca+úmida) em um determinado período e área, ocorreu em Paulínia ($7.738 \text{ ng. m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) no período úmido/13, que foi significativamente superior ($p < 0,05$), com relação aos outros períodos. O segundo maior fluxo de HPAs foi estimado no período úmido/12 em Campinas ($5.364 \text{ ng. m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) (fig.23). Cavalcante e colaboradores (2012) mediram HPAs em amostras de precipitação da região metropolitana de Fortaleza, obtendo valores de fluxo de HPAs que variaram de indetectável a $0,87 \mu\text{g/m}^2/\text{mês}$, o que seria equivalente a aproximadamente $29 \text{ ng. m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. Um estudo realizado em área urbana da Turquia (Birgül et al. 2011) também estimou fluxos de deposição total (seca + úmida) de 12 HPAs encontrando valores bem mais elevados (entre 21.000 a $30.000 \text{ ng. m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) do que no presente estudo.

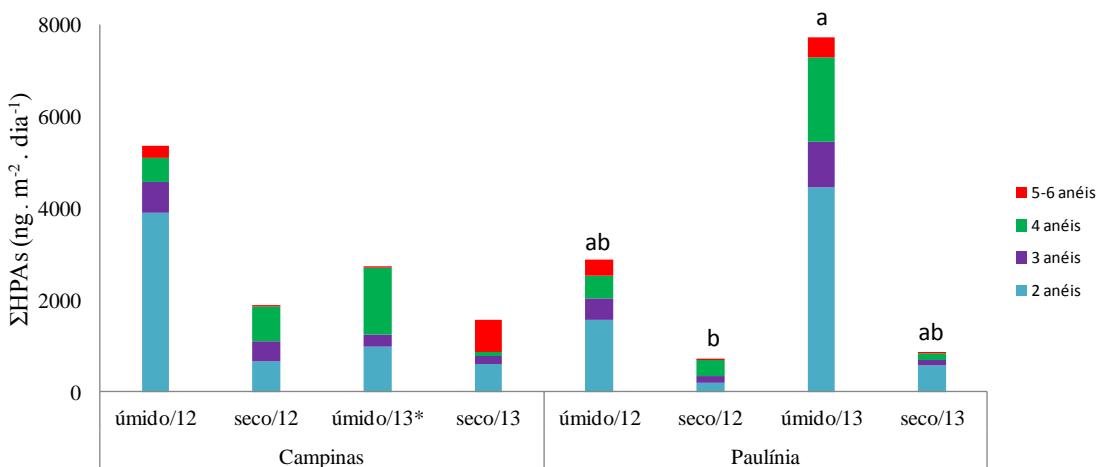


Figura 23. Fluxo diário de deposição de HPAs, agrupados em função do número de anéis aromáticos, em amostras de deposição total (úmida+seca) em Paulínia e Campinas. 2 anéis = NAF+ACE+FLU; 3 anéis = FEN+ANT+FLT; 4 anéis = PIR+BaA+CRI+BbF+BkF; e 5-6 anéis = BaP+DahA+BghiP. Letras minúsculas distintas representam diferenças entre os períodos para Paulínia ($p < 0,05$); não houve diferenças significativas entre as demais amostras. * não foi considerada a entrada por deposição seca devido à perda da amostra.

A ocorrência de fluxos mais altos de HPAs na deposição total, durante os períodos úmidos em ambos os locais, se deve principalmente à maior concentração de HPAs-leves, com relação ao período seco. No período mais úmido, que coincide com o verão, pode ter ocorrido maior volatilização dos HPAs depositados no ambiente em frações orgânicas do solo e vegetação do que durante o inverno, uma vez que os HPAs depositados são volatilizados durante as estações mais quentes e úmidas, fato que ocorrem principalmente para os HPAs de baixo peso molecular. Resultado semelhante foi encontrado por Bozlaker e colaboradores (2008) em região industrial da Turquia, onde a concentração de HPAs em partículas de deposição seca foi maior no verão, com relação ao inverno. Esses autores concluíram que o solo atua como uma fonte de HPAs para atmosfera em períodos quentes, através da volatilização destes. A maior radiação e temperatura dos períodos úmidos também podem ter contribuído para uma maior volatilização de HPAs mais leves no entorno da refinaria de petróleo localizada em Paulínia. De Nicola e colaboradores (2008) ressaltam que a distância das fontes emissoras e as propriedades físico-químicas de cada HPA, que controlam a partição destes na fase particulada e gasosa, podem determinar o seu transporte e sua concentração atmosférica.

A figura 25 apresenta os dendogramas resultantes da análise de agrupamento (clusters) para as deposições úmida e seca, durante os períodos úmidos e secos de 2012 e 2013. Para deposição úmida, verificam-se dois agrupamentos, sendo que apenas no agrupamento superior há associações mais fortes entre si (menores distâncias) para ambos os locais nos períodos úmido/12 e seco/13, evidenciando que a quantia de HPAs encontrado foi semelhante entre os locais nestes períodos. Para deposição seca, os dados aparecem agrupados primeiramente por período seco e úmido, com uma grande

distância de ligação entre eles separando em dois grupos que apresentam associações mais fortes entre os locais.

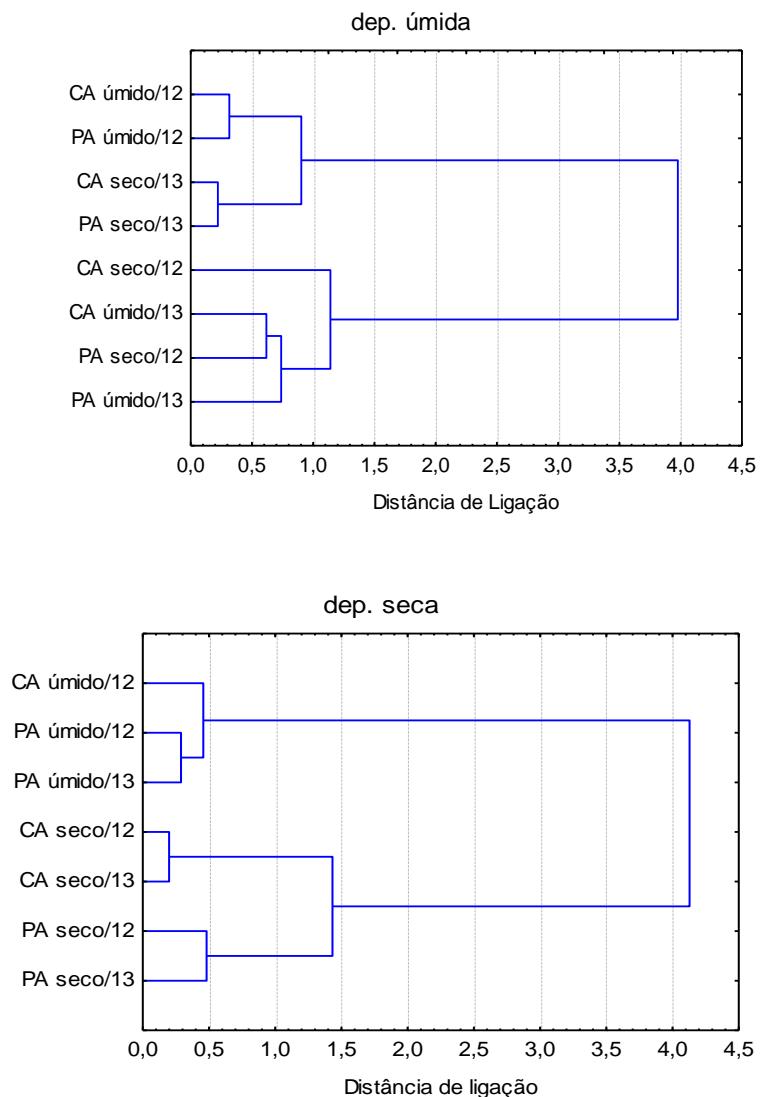


Figura 25. Dendograma resultante de análise de agrupamentos (cluster) aplicada aos dados dos 14 HPAs analisados nas amostras de deposição úmida e seca provenientes de Campinas e Paulinia, durante os períodos úmidos e secos de 2012 e 2013.

O cálculo de background (BG) e enriquecimento foi realizado também com as amostras de deposição úmida (tab. 10).

Tabela 10. Concentrações de background para cada HPA na água de chuva. Cálculo feito através das concentrações encontradas em ambos locais e todos os períodos em estudo.

| | NAF | ACE | FLU | FEN | ANT | FLT | PIR | BaA | CRI | BbF | BkF | BaP | DahA | BghiP |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|-------|
| Chuva ($\mu\text{g/m}^2$) | 0,65 | 2,61 | 21,3 | 2,71 | 2,52 | 2,37 | 3,7 | 0,26 | 1,27 | 2,92 | 2,07 | 0,35 | 0,32 | 1,48 |

A figura 25 mostra que a concentração da maioria dos HPAs medida nas amostras de água de chuva não ultrapassaram o valor de BG (note que a mediana é inferior a 1 em muitos casos, indicando que mais de 50% dos valores de FE estão abaixo desse valor). Porém, é possível verificar um enriquecimento de nafatleno em mais de 50 % das amostras de Campinas, no período seco, e de Paulínia, nos dois períodos. Entre as fontes de emissão desse composto, destacam-se a volatilização no refino do petróleo, combustão de combustíveis fósseis e queima de madeira (Lu et al., 2005). É verificado também um enriquecimento do composto DahA na maioria das amostras de Paulínia e Campinas, no período seco. O aumento de DahA pode indicar as emissões veiculares e da combustão de óleo pesado (Masiol et al., 2014) e, deve-se considerar também que, a presença de HPAs acima de 5 anéis pode indicar emissões de veículos a gasolina (Boström et al., 2002).

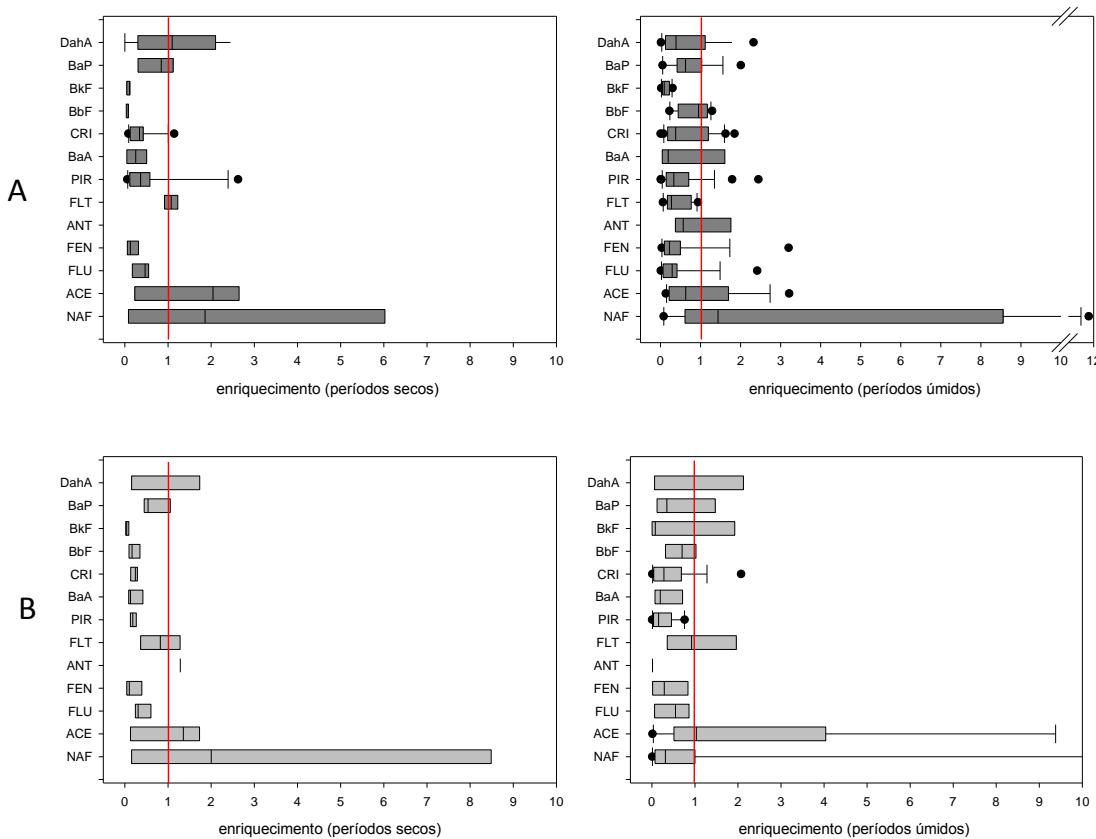


Figura 25. Gráficos tipo box plot mostrando a variação no fator de enriquecimento dos HPAs nas amostras de deposição úmida coletadas nos períodos secos e úmidos, em Campinas e Paulínia . Valores acima de 1 (linha vermelha) indicam enriquecimento.

Razões entre as concentrações de alguns compostos de HPAs, usualmente entre os isômeros, têm sido usadas para indicar possíveis origens de tais compostos orgânicos (Yunker et al. 2002). Porém, é importante mencionar que essas razões devem ser usadas com cuidado pois os HPAs podem ser emitidos por diversas fontes e as concentrações na atmosfera podem ser alterada devido a maior reatividade de alguns desses compostos (Ravindra et al., 2008). Ainda, o perfil destes na atmosfera, e por sua vez as razões entre eles, pode ser afetada também pela composição dos combustíveis, variáveis meteorológicas, como radiação, umidade e temperatura, e reatividade desses compostos com outros componentes da atmosfera, como ozônio e óxidos de nitrogênio (Agudelo-Castañeda & Teixeira, 2014). As razões devem ser usadas com cautela ainda porque as

proporções desses compostos podem ser modificadas entre a emissão e o destino no ambiente (Tobiszewski & Namięsnik, 2012). Assim, essas razões podem ser utilizadas apenas para confirmar algumas tendências de possíveis fontes emissoras verificadas através da presença e do perfil dos compostos de HPAs em várias matrizes ambientais.

A tabela 11 faz uma compilação de resultados de diferentes autores sobre valores encontrados para razões de alguns HPAs que possam indicar possíveis fontes emissoras. Na sequência a mesma tabela apresenta os resultados encontrados neste estudo, considerando as razões entre fluxos de deposição de HPAs previamente discutidos. É possível observar que as razões apresentadas em Paulínia, principalmente para amostras do período úmido/13, indicam possíveis fontes petrogênicas enquanto que para amostras de Campinas há um predomínio de valores indicativos de fontes pirogênicas. Porém, em Paulínia, deve-se considerar também a presença de HPAs pirogênicos, emitidos, por exemplo, durante os processos de refino do petróleo. Campinas deve receber uma carga maior de HPAs de origem pirogênica, como pela emissão veicular, através da queima de combustíveis fósseis.

Esses resultados reforçam que a refinaria de petróleo próxima ao fragmento florestal de Paulínia é a principal fonte de emissão destes HPAs para esta floresta, enquanto que para Campinas são as rodovias próximas ao fragmento florestal que parecem ser a principal fonte emissora destes compostos para este fragmento.

Tabela 11. Razões entre HPAs com valores que indicam possíveis fontes de emissão referentes a outros estudos e valores encontrados neste estudo para razões entre os valores de fluxo de HPAs na deposição total.

Razões e indicação de fontes em outros estudos

| | FLT/ (FLT+PIR) | BaA/ (BaA+CRI) | AN/ (AN+FEN) | BaP/ BghiP |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------------|---------------|
| fontes petrogênicas | <0,4 g, i, j | <0,2 a, i | >0,2 f, i, j | <0,5 b |
| fontes pirogênicas | | | <0,1 f, i, j | >0,8 b |
| combustão de gasolina | <0,5 c, g | >0,45 a, c, e, h | | ~0,5 c |
| combustão de diesel | >0,5 c, g | <0,4 a, c, e, h | | ~ 1,0 c |
| combustão de biomassa | >0,7 i, j | | | ~0,1 c |
| volatilização do solo | | ~0,3 d, e | | |

Razões encontradas neste estudo (locais e períodos)

| | | FLT/ (FLT+PIR) | BaA/ (BaA+CRI) | AN/ (AN+FEN) | BaP/ BghiP |
|--------------|-------------|-------------------|-------------------|-----------------|---------------|
| Campinas | úmido/2012 | 0,56 | 0,26 | 0,001 | 0,99 |
| | seco/2012 | 0,67 | 0,90 | 0,65 | 4,33 |
| | úmido/2013* | - | 0,04 | 0,01 | 0,33 |
| | seco/2013 | 0,50 | 0,42 | 0,63 | 0,16 |
| Média | | 0,58 | 0,41 | 0,32 | 1,45 |
| Paulínia | úmido/2012 | 0,50 | 0,29 | 0,001 | 0,91 |
| | seco/2012 | 0,01 | 0,25 | 0,16 | 1,11 |
| | úmido/2013 | 0,20 | 0,10 | 0,35 | 0,49 |
| | seco/2013 | 0,49 | 0,49 | 0,27 | - |
| Média | | 0,30 | 0,28 | 0,20 | 0,84 |

~ aproximadamente

* perda amostragem da deposição seca

- algum dos compostos não detectados

REFERÊNCIAS: a) Akyüz et al., 2010; b) Alam et al. 2013; c) Bourotte et al. 2005; d) Bozlaker et al. 2008; e) Cecinato et al. 2014; f) Pies et al., 2008; g) Ravindra et al. 2008; h) Sofowote et al. 2010; i) Wu et al. 2014; j) Yunker et al. 2002

Considerações finais

Paulínia foi o local em que foram obtidas as concentrações mais altas de MP10, assim como maiores proporções de HPAs contidos nessa matriz. A refinaria de petróleo pode ter sido a principal fonte de aporte de HPAs nos materiais amostrados no fragmento florestal de Paulínia. O tempo de residência dos compostos suspensos na atmosfera é maior nos períodos com menor precipitação; assim, a avaliação da deposição neste estudo pode evidenciar que a deposição úmida teve importante papel na remoção de HPAs da atmosfera, em especial de compostos mais leves, e consequente aporte destes aos fragmentos florestais da região. Contudo, a deposição seca se mostrou também importante principalmente na caracterização dos locais estudados. O período úmido de 2013 foi aquele em que houve maiores concentrações de HPAs, tanto para amostras de MP10 como para amostras de deposição total.

Capítulo 4

**Acúmulo foliar de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
(HPAs) em espécies arbóreas nativas de Floresta Atlântica
(SE-Brasil)**

Introdução

Dentre os poluentes atmosféricos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são destacados pela sua alta persistência e ampla distribuição no ambiente, podendo causar danos às florestas. A análise do acúmulo de alguns destes compostos na folhagem afetada por poluição aérea permite inventariar fontes de emissão destes poluentes na região, como também estimar a entrada e a remoção destes em fragmentos florestais (Andrade et. al. 2010, Callén et al., 2010, Huang et. al. 2009, Lemieux et. al. 2003).

A vegetação tem um papel importante na retirada da atmosfera desses compostos tóxicos presentes nas partículas e na fase gasosa. De acordo com modelo proposto por Wagrowski & Hites (1997), a vegetação remove 40% dos HPAs emitidos em áreas urbanas e 4% em áreas rurais. O material particulado e parte de seus constituintes podem ser depositados sobre as folhas e adsorvidos em suas superfícies, podendo sofrer degradação (fotolítica; metabólica) ou então ser relançados para a atmosfera ou depositados no solo. Alguns componentes do material particulado podem ainda interagir com a superfície foliar e serem “encapsulados” na cera, ou seja, armazenados sob as camadas de cera de forma mais permanente. Alguns HPAs presentes nas partículas podem até ser absorvidos e metabolizados pelo vegetal (Terzaghi et al. 2013, Simonich and Hites, 1994; Desalme et al., 2013). Porém, a magnitude de retenção de HPAs nas superfícies foliares ou absorção depende das características morfológicas das folhas. A composição da cera epicuticular e a estrutura da superfície foliar parecem ser características mais importantes para definir a propriedade bioacumuladora de HPAs das espécies do que a extensão da área foliar ou área foliar específica (Bakker et al. 2000, Jouraeva et al. 2002). Schreiber & Schonherr (1992). Chen e colaboradores (2005), por exemplo, demonstraram experimentalmente que os HPAs são facilmente

adsorvidos nas superfícies foliares de plantas com altas proporções de compostos hidrofóbicos na cera epicuticular, como n-alcanos.

Tendo em vista que foi comprovado haver deposição seca e úmida de HPAs originados de fontes antropogênicas na Região Metropolitana de Campinas (cf. resultados apresentados no capítulo anterior), assumimos a hipótese de estes compostos serem retidos nas folhas de espécies arbóreas ocorrentes em fragmentos florestais presentes nessa região, em maior ou menor nível a depender das características morfológicas de suas folhas. Assim, esta etapa do presente estudo objetivou monitorar o nível de remoção de HPAs da atmosfera pela folhagem das três espécies arbóreas mais abundantes nos mencionados fragmentos florestais (*Piptadenia gonoacantha* (Mart.) J.F. Macbr., *Croton floribundus* (L.) Spreng. e *Astronium graveolens* Jacq.), empregando-se os princípios do biomonitoramento passivo e protocolos já estabelecidos na comunidade europeia, com adaptações necessárias. Buscou-se, também, a espécie, entre as avaliadas, com maior potencial para acumular esses compostos para fins de monitoramento. Adicionalmente, o monitoramento de HPAs na vegetação apresenta vantagem de complementar o inventário de fontes emissoras desses compostos presentes na fase gasosa e particulada, em região de grande complexidade de poluição atmosférica oriunda de emissões veiculares, industriais e/ou agrícolas.

Material e Métodos

Amostragem de folhas das espécies arbóreas

A três espécies arbóreas selecionadas para este estudo foram *Piptadenia gonoacantha* (Mart.) J.F. Macbr., *Croton floribundus* (L.) Spreng. e *Astronium graveolens* Jacq). Estas espécies estão entre as arbóreas mais representativas destas florestas e possuem folhas morfologicamente distintas (detalhes Introdução geral: Amostragem). A amostragem de folhas teve como base as recomendações estabelecidas no protocolo ICP-Forests (2006a e b), com adaptações para amostragem em clima tropical (Augusto et al. 2010).

Foram realizadas 4 campanhas de coletas nos 4 fragmentos florestais da RMC já mencionados e localizados em Campinas, Paulínia, Cosmópolis e Holambra, abrangendo os períodos seco/11, úmido/12, seco/12 e úmido/13. Em cada fragmento florestal, foram estabelecidos 4 pontos de coletas usando como ponto de referência o polo industrial de Paulínia, sendo dois no interior da mata (interior oposto e interior voltado ao polo industrial) e dois nas bordas (borda oposta e borda voltada ao polo industrial).

A figura 26 apresenta um esquema da localização dos pontos de coleta, tendo como exemplo o fragmento florestal de Campinas. No interior do fragmento florestal, foram marcados 16 transectos paralelos de 50 m cada e distantes 20 m entre si, sendo que a demarcação destes sempre se iniciou a 100 m da borda da floresta. Oito dos transectos foram instalados no lado mais próximo ao polo industrial (fig. 26 - Área A), e os demais no lado oposto e mais distante do polo industrial (fig. 26 - Área B). O direcionamento dos transectos, em ambos os lados do fragmento, foi o mesmo e foi determinado com o auxílio de bússola. Da mesma maneira, nas bordas do fragmento

florestal foram selecionados dois lados, um voltado e outro oposto ao polo industrial (fig. 26 - lado A e lado B) e as amostras eram coletadas ao longo de toda a extensão da borda da mata.

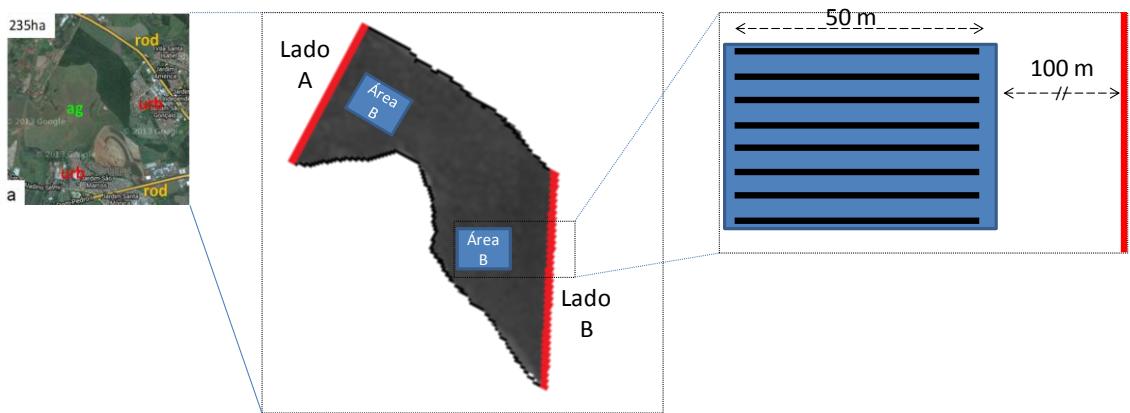


Figura 26. Esquema de localização dos pontos de coleta. a) imagem de satélite do fragmento florestal de Campinas e entorno. A- lado e área voltados ao polo industrial e B- lado e área opostos ao polo industrial. Linhas vermelhas representam as bordas, retângulos azuis representam as áreas dentro da mata, traços pretos representam os 8 transectos da área B, setas tracejadas indicam as medidas de comprimento dos transectos (50m) e a distância da área de estudo até a borda (100m).

Em cada um dos pontos de amostragem foram coletadas amostras mistas de folhas das três espécies arbóreas selecionadas. As amostras eram retiradas das árvores marcadas em cada um dos pontos indicados na figura 1, totalizando quatro (4) amostras mistas por fragmento (borda oposta, borda voltada ao polo industrial, interior oposto, interior voltado ao polo industrial). Com o auxílio de um podão (fig. 27), foram coletadas folhas adultas e expostas a luz de no mínimo quatro (4) e no máximo seis (6) indivíduos por espécie (De Nicola et al., 2008).



Figura 27. Coleta de folhas com auxilio de um podão no fragmento florestal de Holambra.

Após a coleta das folhas, ainda no campo, cada amostra mista foi pesada em balança semi-analítica (fig.28) até se obter aproximadamente 25 g de folhas frescas. Após pesagem, as folhas foram embaladas em papel alumínio e congeladas em freezer.



Figura 28. Pesagem de folhas em balança semi-analítica logo após a coleta em campo.

Ao chegar ao laboratório, as amostras foram mantidas em freezer -80°C até o momento da extração e análise dos compostos de interesse. Os métodos utilizados para extração dos HPAS foram definidos em função dos testes de recuperação descritos no Capítulo 1. Em síntese, a extração foi realizada utilizando soxhlet e uma mistura de diclorometano e hexano por 24h. Após extração, as amostras foram concentradas, centrifugadas e retomadas com acetonitrila. O extrato obtido foi analisado em HPLC/FLUR para a pesquisa dos 14 HPAs de interesse (detalhes analíticos estão no capítulo 1).

Tratamento de dados e estatística

- As concentrações de HPAs nas folhas das 3 espécies foram expressas em ng/g de massa seca, sendo apresentadas com somatórias totais, agrupados em função do número de anéis, ou ainda individualmente. As somatórias totais foram comparadas por análises de variância não paramétrica (teste de Kruskal-Wallis), seguidas de testes de comparações múltiplas (Teste de Student-Newman-Keuls ou de Dunn), para indicar diferenças entre espécies, diferentes locais e períodos de amostragem.

- Realizaram-se análises de componentes principais (PCA), com resultados obtidos em cada período do ano, para HPAs leves (NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT) e pesados (PIR, BaA, CRI, BbF, BkF, BaP e DahA). Foram usados os valores médios por planta obtidos em cada dia de amostragem, transformados por ordenação. Ressalta-se que para esta análise foram excluídas as concentrações de BghiP, uma vez que este composto não foi detectado em diversas amostras.

- Utilizando todos os dados disponíveis para as arbóreas avaliadas, foram calculados os valores de concentração de fundo ou background e os fatores de enriquecimento por HPA, seguindo a metodologia já descrita no Capítulo 3.

- Análise de variância não paramétrica descrita acima também foi empregada para indicar a espécie com maior potencial de acumular os HPAs analisados.

- Finalmente, utilizando os valores de enriquecimento dos HPAs encontrados na espécie com maior potencial acumulador, foi realizada uma análise fatorial, após a padronização dos dados, utilizando o método de componentes principais e rotação varimax. Os fatores foram extraídos por autovalores $> 1,5$ e somente os HPAs associados a cada fator por *factor loadings* $> 0,6$ foram considerados.

Resultados e Discussão

P. gonoacantha reteve mais ΣHPAs em suas folhas em comparação com as demais espécies, durante os períodos secos ($p<0,001$). Durante o período úmido/2012, as folhas de *P. gonoacantha* e *C. floribundus* acumularam significativamente mais ΣHPAs do que *A. graveolens*. Porém, no período úmido/13, observou-se a mesma tendência descrita no período úmido anterior, porém sem comprovação estatística (fig. 29-letras maiúsculas). Comparando os períodos por espécie, *P. gonoacantha* apresentou valores ΣHPAs significativamente mais elevados durante os períodos secos do que durante os úmidos. Para *A. graveolens*, maior acúmulo foi observado apenas no período seco/2012. Contudo, os valores de ΣHPAs em *C. floribundus* não variaram significativamente entre as campanhas (fig. 29- letras minúsculas). Os maiores valores totais de HPAs para *P. gonoacantha* e *A. graveolens* ocorreram no período seco de 2012 (1.025 e 494 ng/gs, respectivamente), enquanto que para *C. floribundus* ocorreu no período úmido de 2013 (452 ng/gs). Os menores valores ΣHPAs para as três espécies foram obtidos no período úmido de 2012, sendo 116 ng/gs para *P. gonoacantha*, 8 ng/gs para *A. graveolens* e 49 ng/gs para *C. floribundus*.

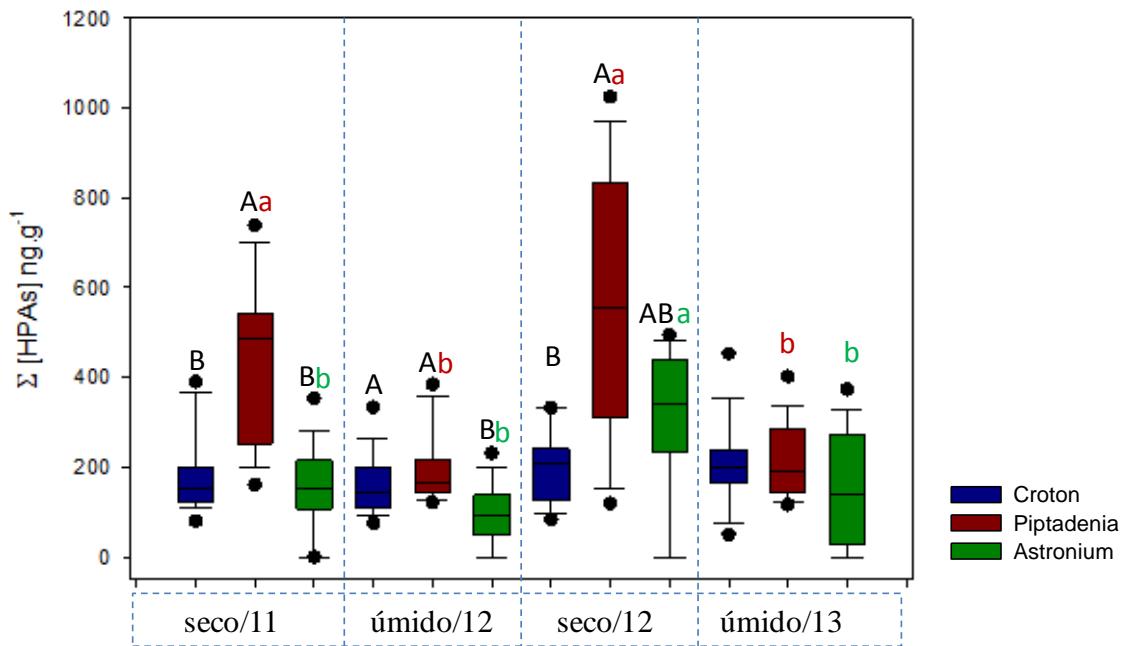


Figura 29. Concentrações totais de HPAs em folhas de *Croton floribundus*, *Piptadenia gonoacantha* e *Astronium graveolens* nos períodos estudados. Letras maiúsculas distintas mostram diferenças significativas entre as espécies arbóreas para cada período; para o período úmido/13, não houve diferenças significativas entre as espécies. Letras minúsculas distintas representam diferenças entre os períodos por espécie, para *C. floribundus*, não houve diferenças significativas.

Diferentes fatores espécie-específicos desempenham papel importante no acúmulo foliar de compostos orgânicos persistentes na vegetação como um todo; portanto, é esperado que ocorram diferenças no teor acumulado de HPAs nas folhagens das espécies estudadas. As características que alteram a afinidade por HPAs são, principalmente: 1) as diferentes propriedades químicas das ceras (ex. quantidade de lipídeos); 2) a área e superfície foliar em contato com o ar, considerando principalmente a disposição espacial da folha (vertical ou horizontal); 3) a morfologia de tricomas, assim como a quantidade de estômatos (Barber et al., 2004; Bakker 2000, Schreiber & Schönherr 1992; Jouraeva et al., 2002). Depois de interceptado pela folha, o HPA presente na partícula ou na fase gasosa pode seguir por dois caminhos, a adsorção à superfície da cutícula ou absorção dentro de tecidos internos, sendo que o primeiro

envolve um passo rápido reversível uma vez que o HPA fica mais exposto ao ambiente, já o segundo compreende um longo caminho irreversível, com a difusão através das ceras e cutina e absorção através das membranas (Desalme et al. 2013). A adsorção à cera e o tempo de permanência do HPA exposto ao ambiente pode favorecer a fotodegradação e volatilização dos HPAs, sendo um importante mecanismo de perda de HPAs acumulados na vegetação (Wild et al. 2005 e Terzaghi et al. 2013).

Entre as espécies avaliadas, as folhas de *P. gonoacantha* apresentaram maior capacidade de acumular compostos de HPAs. Dois fatores podem explicar essa maior capacidade em relação às demais espécies. O primeiro refere-se à morfologia externa de suas folhas, que se apresenta na forma de pequenos folíolos paralelos e dispostos bastante próximos entre si, que podem interceptar mais eficientemente os HPAs presentes nas fases gasosas e particulada do que as folhas de outras espécies, que até são significativamente maiores em área, biomassa e/ou área foliar específica do que *P. gonoacantha* (tab.12). Smith (1981), Bakker et al. (2000) e Jouraeva et al. (2002) sugeriram que folhas menores têm maior capacidade de acumular e reter partículas se comparadas às folhas maiores. O segundo fator envolve a composição química da cera epicuticular. Como mostram alguns estudos em ambiente controlado, os HPAs são facilmente adsorvidos em plantas que apresentam maiores conteúdos de compostos hidrofóbicos nas superfícies foliares (Paterson et al. 1991, Schreiber & Schonherr 1992, Chen et al. 2005). Contudo, em estudos de campo não é comum observar esta correlação direta entre presença de compostos hidrofóbicos na cutícula e acúmulo de poluentes orgânicos (McLachlan 1996; Simonich & Hites, 1994; Desalme et al., 2013), uma vez que devem ser consideradas também possíveis perdas dos HPAs aderidos nas superfícies das folhas por fotólise e volatilização (Wang et al. 2014). O comportamento fotoquímico dos HPAs depende de sua estrutura molecular e também das propriedades

físicas e químicas do substrato sobre o qual estão adsorvidos (Wang et al., 2005), sendo neste caso a superfície foliar.

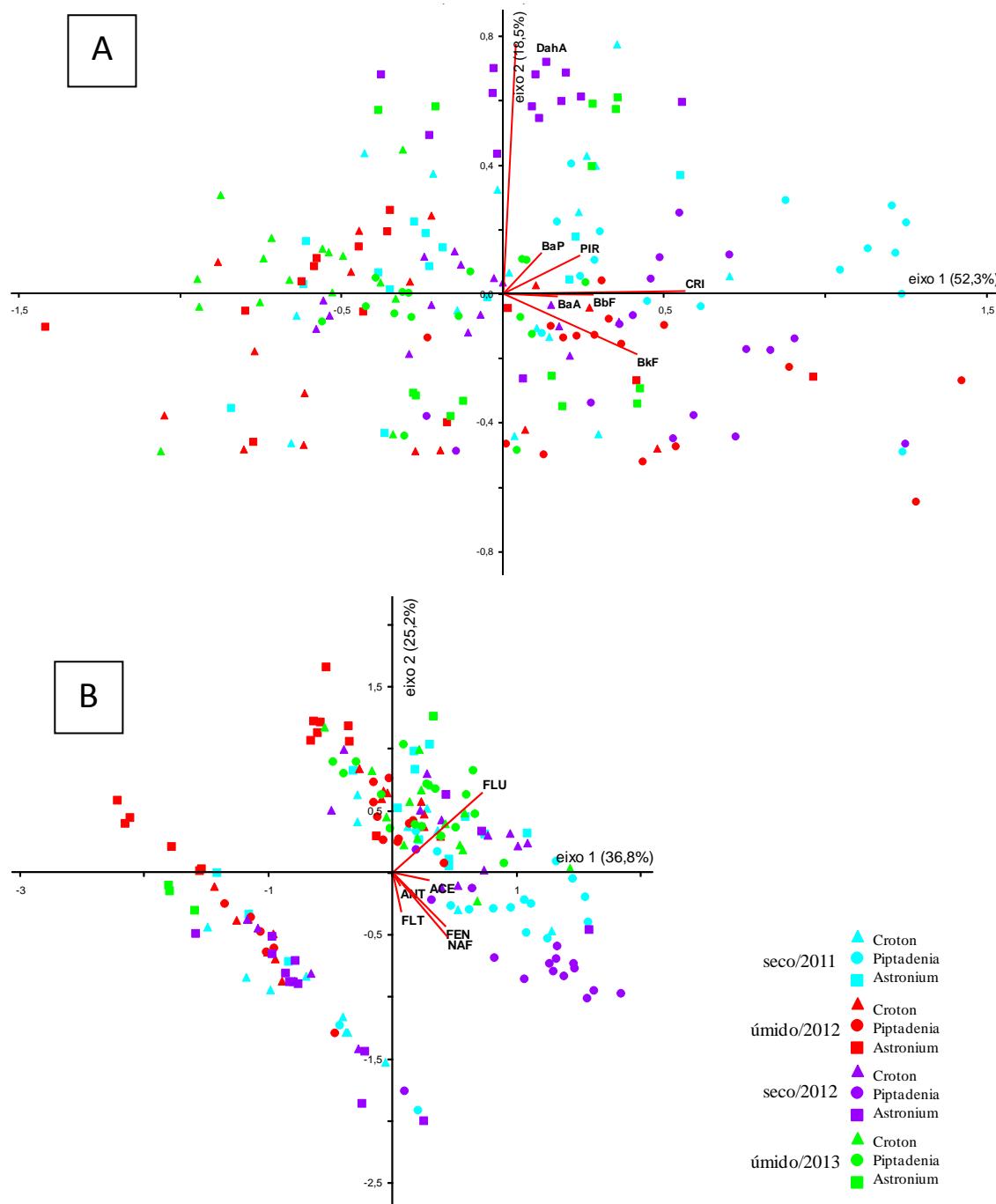
A tabela 12 apresenta a composição química das ceras epicuticulares nas três espécies avaliadas no presente estudo (resultado obtido por Claudia M. Furlan e disponibilizado em Domingos et al., 2015), coletadas mesmos mesmos fragmentos florestais estudados. Verificou-se significativamente maior conteúdo de ceras e maiores proporções de n-alcanos (mais hidrofóbico entre os compostos avaliados) nas plantas de *C. floribundus*, embora essa espécie não tenha acumulado mais ΣHPAs do que *P. gonoacantha*. Assim, o menor acúmulo de HPAs em folhas de *C. floribundus* pode estar relacionado à maior adsorção desses compostos nas camadas mais externas das folhas, devido à alta concentração de n-alcanos, podendo favorecer a fotodegradação e volatilização dos HPAs. Por outro lado, as maiores proporções de alcoóis, ácidos carboxílicos e triterpenos (totalizando, em média, 64% do conteúdo total de ceras) nas folhas de *P. gonoacantha*, que são menos hidrofóbicos parecem ter favorecido a mobilização de HPAs da superfície para o interior da cutícula e, provavelmente, minimizando a fotodegradação e volatilização destes compostos. Alguns estudos mostram que a absorção química dos HPAs e subsequente transporte para o interior da cutícula favorece o acúmulo foliar desses compostos orgânicos associados às partículas atmosféricas (Bakker et al. 2000; Kaupp et al., 2000; Li et al. 2010).

Tabela 12. Valores médios (M), medianos (MD), mínimos e máximos (Min-Max) d área, biomassa e área foliar específica e quantidade e composição proporcional da cera epicuticular em folhas de *A. graveolens*, *C. floribundus* e *P. gonoacantha*. Letras distintas representam diferenças entre as espécies para cada parâmetro (ANOVA on ranks e Dunn test; p<0.05). NI = compostos não identificados; -- compostos não presentes.

| Características foliares | <i>A. graveolens</i> | | | <i>C. floribundus</i> | | | <i>P. gonoacantha</i> | | |
|---|----------------------|---------|-------------|-----------------------|---------|-------------|-----------------------|---------|-------------|
| | M | MD | Min-Max | M | MD | mín-máx | M | MD | mín-máx |
| Área (cm ²) | 194 | 185 a | 105 - 386 | 102 | 99 b | 46 - 175 | 52 | 51 c | 27 - 79 |
| Massa seca (g) | 1,51 | 1,41 a | 0,62 - 3,17 | 0,98 | 0,95 b | 0,39 - 1,79 | 0,56 | 0,54 c | 0,36 - 0,86 |
| Área específica (cm ² .g ⁻¹) | 139 | 128 a | 85 - 270 | 106 | 101 b | 63 - 172 | 95 | 99 b | 35 - 133 |
| Cera epicuticular (µg.cm ²) das quais: | 0,010 | 0,007 b | 0,00 - 0,03 | 0,017 | 0,013 a | 0,00 - 0,05 | 0,015 | 0,006 b | 0,00 - 0,06 |
| % Alcoóis | 6 | 4 b | 1 - 41 | 12 | 10 a | 3 - 54 | 11 | 11 a | 4 - 20 |
| % Ácidos Carboxílicos | 7 | 7 c | 2 - 13 | 11 | 9 b | 4 - 26 | 21 | 19 a | 8 - 42 |
| % n - Alcanos | 30 | 27 b | 11 - 54 | 47 | 47 a | 15 - 78 | 22 | 17 b | 4 - 60 |
| % Esteroides | 19 | 18 a | 4 - 33 | -- | -- | -- | 3 | 3 b | 1 - 14 |
| % Triterpenos | 27 | 26 ab | 7 - 50 | 21 | 15 b | 9 - 47 | 32 | 32 a | 10 - 58 |
| % NI | 9 | 8 a | 2 - 29 | 4 | 4 b | 1 - 13 | 9 | 8 a | 4 - 21 |

FONTE: Dados contidos em Domingos et al. (2015)

A PCA de HPAs-leves (fig.30 A) resumiu 62% da variabilidade dos dados nos seus dois primeiros eixos, enquanto que a PCA de HPAs-pesados (fig.30 B) resumiu 70,8%, ambas com alto nível de significância ($p < 0,001$). Ambas as PCAs separaram as unidades amostrais em dois grupos, sendo mais evidentes para os HPAs-leves. As unidades amostrais de ambos os períodos secos (símbolos azuis e roxos) estão em oposição ao dos dados relativos ao período úmido (símbolos vermelhos e verdes), principalmente para *P. gonoacantha* (círculos). É possível visualizar agrupamentos de dados desta espécie provenientes dos períodos secos no lado direito do eixo 1, juntamente com os vetores dos compostos PIR, BaA, CRI, BbF e BkF, mostrando que há maior quantidade destes HPAs nestes períodos. A PCA com HPAs-pesados apresentou um agrupamento de dados de *A. graveolens* (quadrados roxos) no lado positivo do eixo 2 em associação ao vetor DahA próximo ao mesmo eixo, indicando uma possível afinidade deste composto com esta espécie. Observou-se que muitas das unidades amostrais de *C. floribundus* (triângulos) e *A. graveolens* (quadrados), de uma maneira geral, se agruparam no lado esquerdo do eixo 1, em ambas PCAs, em oposição aos vetores dos HPAs, reafirmando que estas espécies acumulam menos desses compostos em relação a *P. gonoacantha*.



| Eixos | NAF | ACE | FLU | FEN | ANT | FLT | PIR | BaA | CRI | BbF | BkF | BaP | DahA |
|----------|------|------|-----|------|------|------|-----|-------|------|-------|------|-----|------|
| 1 | 0,6 | 0,5 | 0,8 | 0,6 | 0,1 | 0,1 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 0,7 | 0,8 | 0,4 | 0,1 |
| 2 | -0,6 | -0,1 | 0,6 | -0,5 | -0,2 | -0,6 | 0,2 | -0,03 | 0,01 | -0,01 | -0,2 | 0,3 | 1,0 |

Figura 30. Análise de componentes principais (PCA). Concentrações de HPAs em folhas de plantas de *C. floribundus* (triângulos), *P. gonoacantha* (círculos) e *A. graveolens* (quadrados) nos períodos seco/2011 (símbolos azuis), úmido/2012 (símbolos vermelhos) e seco/2012 (símbolos roxos). Vetores em vermelho representam HPAs. A- HPAs pesados (4 e 5 anéis aromáticos) e B- HPAs leves (2 e 3 anéis aromáticos)

Quando comparados os valores Σ HPAs por fragmentos florestais, podem-se observar apenas tendências de variação entre os locais estudados não significativas e sem seguir a um padrão característico. Considerando a somatória de HPAs resultante do agrupamento destes pelo número de anéis aromáticos para a *P. gonoacantha* e *C. floribundus*, observa-se que as proporções de HPAs mais pesados (fig.31- verde e roxo), em geral, foram similares em todos os fragmentos florestais. Assim, as principais tendências de variação entre os fragmentos florestais foram reflexos de mudanças nas quantidades dos HPAs leves. Para *A. graveolens*, tal tendência não foi notada, uma vez que esta espécie apresentou maior acúmulo de compostos mais pesados do que leves, os HPAs leves depositados sobre a superfície das folhas nessa espécie podem ter sido lixiviados pela água de chuva em maior proporção do que ocorreu nas demais espécies estudadas, uma vez que amostras de *A. graveolens* do período chuvoso apresentaram menores proporções de HPAs leves. Deve-se considerar que, em amostras de deposição úmida analisadas por Manoli & Samara (1999) foi observado que 70% do benzo[a]pireno presente na água de chuva estava adsorvido em partículas, enquanto o naftaleno, devido a sua solubilidade em água, estava presente predominantemente dissolvido na água de chuva.

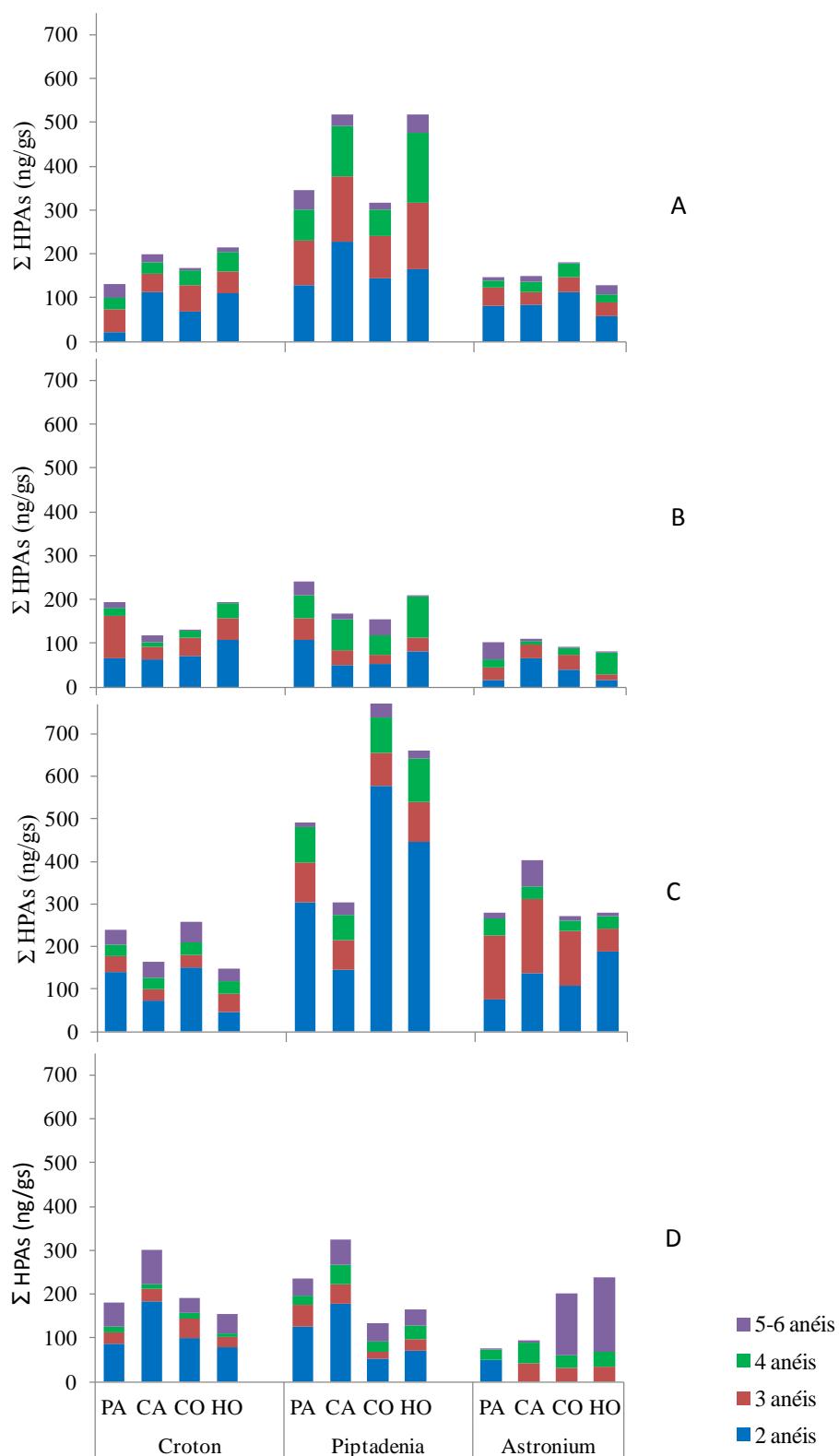


Figura 31. Concentrações de HPAs, agrupados por número de anéis aromáticos, em plantas de *C. floribundus*, *P. gonoacantha* e *A. graveolens* nos períodos seco/2011 (A), úmido/2012 (B), seco/2012 (C) e úmido/2013 (D) nos fragmentos florestais de Paulínia (PA), Campinas (CA), Cosmópolis (CO) e Holambra (HO). : 2 anéis = NAF+ACE+FLU; 3 anéis = FEN+ANT+FLT; 4 anéis = PIR+BaA+CRI+BbF+BkF; e 5-6 anéis = BaP+DahA+BghiP.

Desalme e colaboradores (2013) reuniram, em ampla revisão de trabalhos de campo realizados em diferentes países, os valores totais de HPAs acumulados em folhas de diferentes espécies vegetais (Gimnospermas e Angiospermas). A tabela 13 apresenta alguns destes resultados e também os valores encontrados para cada espécie do presente estudo, nos quatro locais avaliados. Os autores classificaram as áreas metropolitanas e industriais como URBANAS (U) e áreas rurais ou longe de centros urbanos como RURAIS (R), salientando que as principais fontes emissoras destes compostos são a queima de combustíveis e emissões industriais. Segundo esta classificação e considerando o entorno mais próximo dos fragmentos florestais deste estudo, Paulínia e Campinas foram classificadas como áreas mistas (U+R) e Cosmópolis e Holambra como áreas rurais (R).

Os valores máximos relacionados por Desalme et al. (2013) para áreas rurais são menores do que nas áreas consideradas rurais do presente estudo. Porém, as somatórias máximas de HPAs em áreas classificadas como urbanas por esses autores são mais altas do que as obtidas no presente estudo. Na verdade, a somatória pode não ser a melhor forma de comparar a poluição de diferentes locais, considerando que esta oferece uma visão parcial de poluição por HPAs e que os HPAs-leves em geral são ubíquos a muitas regiões do mundo. Assim, a avaliação da proporção entre os HPAs estudados seria uma forma mais interessante de avaliar a poluição antropogênica por HPAs (Callén et al., 2010), como será discutido no último capítulo desta tese.

Tabela 13. Concentração total máxima e mínima de HPAs neste e em outros estudos em diversos países com diferentes espécies vegetais. Áreas rurais (R) incluindo áreas semi-rurais e áreas remotas e áreas urbanas (U) incluindo locais sub-urbanos e industriais.

| Espécie | País/cidade | área | n.º de HPAs estudados | ΣHPAs (ng gs⁻¹) | |
|---|--------------------|-------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------|
| | | | | Mín | Máx |
| Valores encontrados neste estudo | | | | | |
| Astronium | BR/Campinas | U+R | 14 | 43 | 480 |
| | BR/Paulínia | U+R | | 28 | 388 |
| | BR/Cosmópolis | R | | 98 | 494 |
| | BR/Holambra | R | | 8 | 479 |
| Croton | BR/Campinas | U+R | 14 | 75 | 452 |
| | BR/Paulínia | U+R | | 103 | 333 |
| | BR/Cosmópolis | R | | 49 | 330 |
| | BR/Holambra | R | | 83 | 358 |
| Piptadenia | BR/Campinas | U+R | 14 | 122 | 738 |
| | BR/Paulínia | U+R | | 178 | 684 |
| | BR/Cosmópolis | R | | 116 | 894 |
| | BR/Holambra | R | | 119 | 1.025 |
| Valores apresentados por Desalme et. al (2013) | | | | | |
| <i>Cedrus deodara</i> | China/Dalian | U | 14 | 490 | 3.241 |
| <i>Pinus halepensis</i> | Itália/Sicília | U | 15 | 400 | 1.000 |
| <i>Pinus halepensis</i> | Espanha/Ebro | R+U | 16 | 63 | 808 |
| <i>Pinus nigra</i> | EUA/Ohio | U | 16 | 2.543 | 6.111 |
| <i>Pinus nigra</i> | Itália | R+U | 9 | 12 | 507 |
| <i>Pinus nigra</i> | Alemanha/Colônia | R+U | 16 | 51 | 455 |
| <i>Pinus strobes</i> | EUA/Indiana | U | 11 | 600 | 1.600 |
| <i>Pinus sylvestris</i> | Argentina | U | 5 | 196 | 4.399 |
| <i>Acer saccarum</i> | EUA/Bloomington | U | 11 | 500 | 1.100 |
| <i>C. gigantea</i> | India | U | 18 | 372 | 4.362 |
| <i>C. endivia</i> | Grecia/Salonica | R | 17 | 112 | 239 |
| <i>Ficus benghalensis</i> | India | U | 16 | 630 | 3.358 |
| <i>Quercus ilex</i> | Itália/Caserta | U | 16 | 1.270 | 3.900 |
| <i>Trifolium repens</i> | Inglaterra | R | 16 | 130 | 940 |

A comparação entre os perfis de poluição do ambiente por HPAs em cada fragmento florestal deste estudo, evidenciando possíveis fontes locais de emissão, foi feita também por meio do cálculo das concentrações de background (BG) de cada HPA, para o material foliar das três espécies vegetais da região de estudo e estimativas do

nível de enriquecimento de cada amostra obtida. Em geral, os maiores valores de BG foram propostos para *A. graveolens* (28,8 ng/gs, em média, para os 14 HPAs) e mais baixos para *P. gonoacantha* (20,1 ng/gs, em média), e *C. floribundus* (18,7 ng/gs, em média) (tab.14).

Tabela 14. Concentrações de background para cada HPA por espécie (Astro = *A. graveolens*, Cro= *C. floribundus* e Pip= *P. gonoacantha*). Cálculo feito através das concentrações encontradas em todos os locais e períodos em estudo.

| (ng/gs) | NAF | ACE | FLU | FEN | ANT | FLT | PIR | BaA | CRI | BbF | BkF | BaP | DahA | BghiP |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|------|-----|-----|-----|------|-------|
| Astro | 32,8 | 71,0 | 67,8 | 57,4 | 10,4 | 52,2 | 11,3 | 0,6 | 31,3 | 2,3 | 2,0 | 4,2 | 8,5 | 50,9 |
| Cro | 30,0 | 41,2 | 56,5 | 5,2 | 7,3 | 25,2 | 8,3 | 0,8 | 17,9 | 1,9 | 2,6 | 1,7 | 2,5 | 61,2 |
| Pip | 21,4 | 32,3 | 44,1 | 10,7 | 5,2 | 30,6 | 11,3 | 0,9 | 72,2 | 3,2 | 4,0 | 1,3 | 2,3 | 42,4 |

Amostras com concentrações acima desses valores de BG foram consideradas como enriquecidas, ou seja, acima de uma distribuição normal destes na região, possivelmente devido à contribuição antropogênica desses poluentes. A figura 32 apresenta os valores de enriquecimento para as três espécies estudadas. Novamente, as amostras foliares de *P. gonoacantha* foram significativamente mais enriquecidas para 09 dos 14 compostos avaliados (NAF, ACE, FLU, FEN, ANT, BaA, BaP, DahA e BghiP) e tenderam a ser mais enriquecidas para os demais HPAs (FLT, PIR, CRI, BbF e BkF). As amostras de *C. floribundus* foram enriquecidas de modo similar à *P. gonoacantha* apenas para FLU, FEN, DahA e BaP. As amostras de *A. graveolens* apresentaram uma menor proporção de valores enriquecidos para todos os HPAs. Considerando toda a área de estudo, os compostos que alcançaram os mais altos valores de enriquecimento foram os HPAs-leves NAF, ACE, FEN e ANT. A presença de altas concentrações de HPAs-leves em geral é atribuída a fontes de origens petrogênicas, por vezes estes são oriundos de evaporação de combustíveis e solventes orgânicos, sendo

comum a presença de maiores concentrações destes em regiões industriais petroquímicas (Wu et al. 2014).

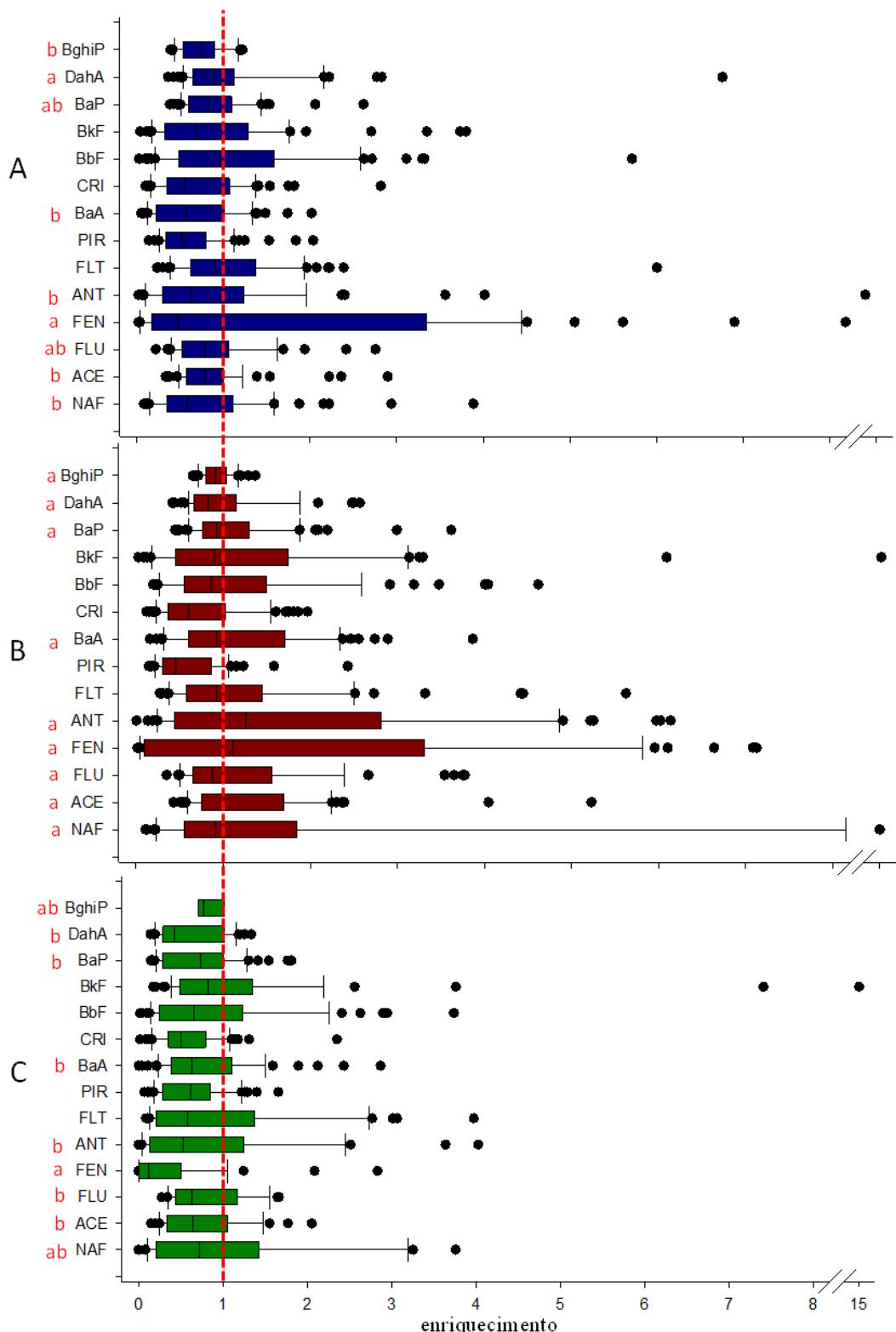


Figura 32. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de *C. floribundus* (A), *P. gonoacantha* (B) e *A. graveolens* (C) em todos os fragmentos florestais. Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

Tendo em vista a maior capacidade de enriquecimento mostrada por *P. gonoacantha*, assumimos que esta espécie seria a mais apropriada para caracterizar o nível de poluição dos diferentes locais e períodos por HPAs. Assim, as figuras a seguir apresentam os valores de enriquecimento, para cada local de estudo e durante os períodos secos e úmidos, utilizando apenas os dados obtidos para essa espécie.

De um modo geral, em Campinas e Paulínia (figs. 33 e 34), foram estimados os valores maiores de enriquecimento para a maioria dos HPAs, quando comparados aos valores obtidos em plantas amostradas em Cosmópolis e Holambra (figs. 35 e 36). Contudo, estas diferenças representaram apenas tendências, não havendo diferenças significativas entre os fragmentos florestais. Ao comparar os períodos por local, verificou-se que os valores médios de enriquecimento para a Σ HPAs foram significativamente mais elevados nos períodos secos do que nos úmidos ($p<0,001$), para todos os locais de estudo.

No entorno do fragmento florestal de Campinas, apesar de ser o mais distante do polo industrial de Paulínia, há duas grandes rodovias, além de uma região urbana muito próxima. Durante os períodos secos, mais de 50% das amostras foliares de *P. gonoacantha* provenientes deste local acumularam mais NAF, ACE, FEN, ANT, FLT, BaA, BbF, BkF, BaP e DahA do que os respectivos valores de BG (enriquecimento > 1), enquanto que durante os períodos úmidos as mesmas condições foram encontradas somente para FLU, ANT e BghiP. A sazonalidade, no fragmento de Campinas, influenciou principalmente o FEN, que foi encontrado em 100% das amostras acima do BG durante os períodos secos, fato que se inverteu nas amostras do período úmido, quando a concentração deste esteve abaixo do BG em todas as amostras (enriquecimento < 1). De forma similar, o NAF apresentou maior enriquecimento durante os períodos secos. Ainda para Campinas, durante os períodos secos, os

compostos FLT, BaA e DahA apresentaram mais de 75% de valores acima do BG (fig 33). Em diversos estudos estes três últimos compostos, juntamente com BbF, BkF e BaP, estão frequentemente associados a emissões de veículos automotivos, sendo que a associação FLT e BaA é considerada como marcadora de queima de diesel (Ravindra et al. 2008). Considerando estudos realizados com combustíveis brasileiros, NAF, FEN, FLT, PIR e CRI correspondem a 87% dos HPAs emitidos por motores movidos a diesel (Abrantes et al. 2004), enquanto que NAF, FLU, FEN e FLT são os compostos mais abundantes na queima de gasolina brasileira (mistura de gasolina e aproximadamente 22% de etanol) (Abrantes et al. 2009). Ainda em outros estudos, HPAs de 5 e 6 anéis aromáticos podem ser oriundos de queima de gasolina; frequentemente DahA e BghiP são indicativos deste tipo de combustão, enquanto que a queima de óleo diesel gera maiores proporções de HPAs com 4 anéis aromáticos, como é o caso da associação BaA e BbF, que são considerados marcadores de emissões de veículos a diesel (Yunker et al. 2002; Netto et al., 2007; Callen et al. 2013). Assim, o perfil de HPAs enriquecidos em amostras de *P. gonoacantha* da floresta de Campinas parece estar mais associado à emissão veicular do que a emissão industrial petroquímica.

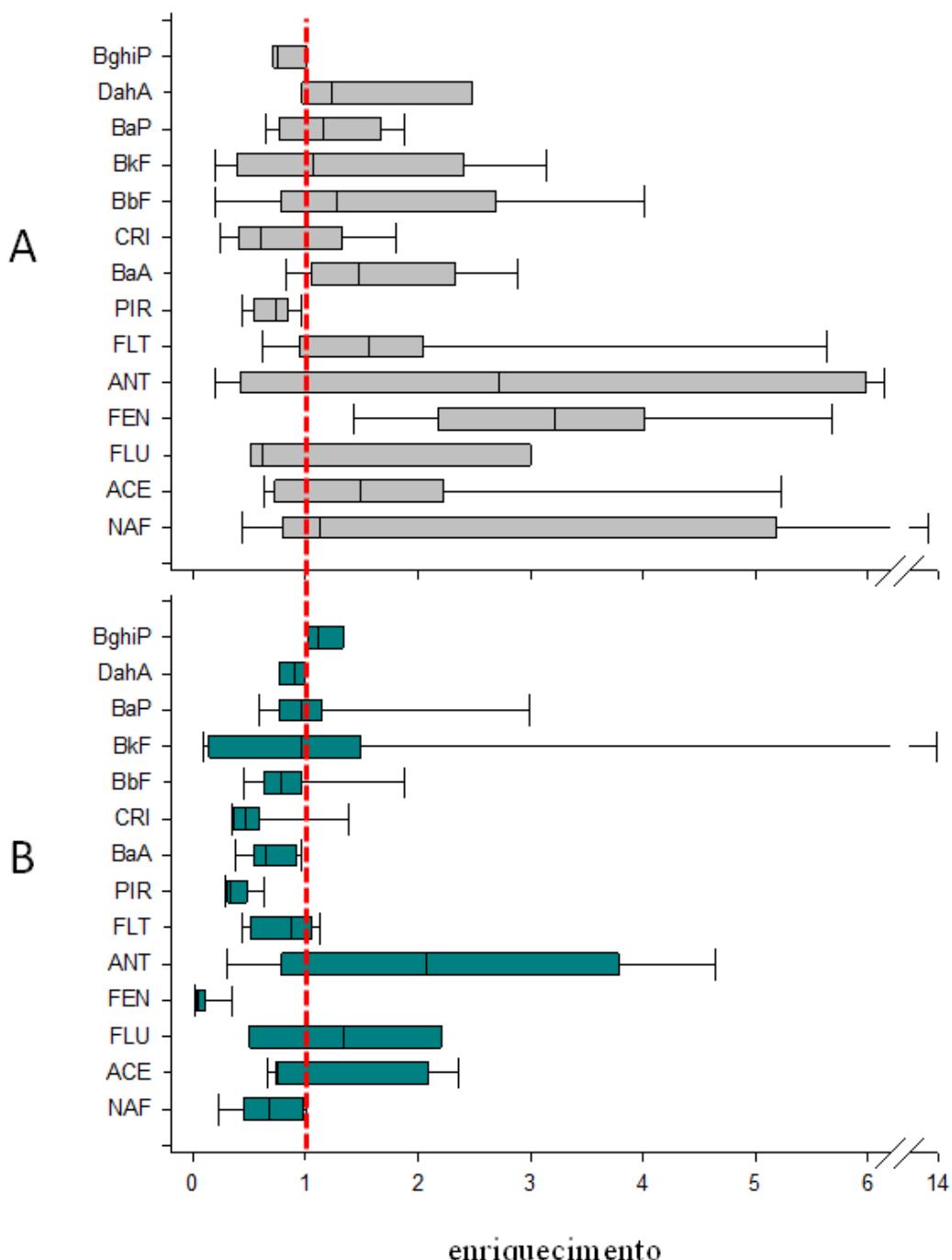


Figura 33. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de *P. gonoachanta* no fragmento florestal de Campinas. A- períodos secos (2011 e 2012) e B- períodos úmidos (2012 e 2013). Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

Mais de 50% de amostras foliares coletadas durante os períodos secos no fragmento florestal de Paulínia, o mais próximo ao polo industrial, se mostraram enriquecidas por 8 HPAs (NAF, ACE, FEN, ANT, BaA e DahA, enquanto que durante os períodos úmidos esse número caiu para 4 HPAs (ACE, FLU, ANT e FLT). A sazonalidade influenciou novamente o enriquecimento observado para o composto FEN neste local, onde 100% das amostras continham esse composto acima do BG somente durante os períodos secos. NAF, ACE, FEN, ANT e BaA também foram medidos em concentrações acima do BG em torno de 75% das amostras desse local coletadas nos períodos secos (fig. 34).

A presença de uma maior proporção dos compostos de baixo peso molecular pode ser atribuída a fontes petrogênicas oriundas, principalmente, de regiões industriais petroquímicas (Wu et al. 2014). BaA é emitido em altas concentrações durante a queima de gás natural e muitos autores em países frios atribuem o aquecimento doméstico como principal fonte de emissão deste composto (Rogge et al, 1993; Simcik et al, 1999; Callen et al. 2013). Essa realidade que, ao primeiro momento parece distante do cotidiano brasileiro, pode até ser considerada neste caso em regiões industriais do Brasil, uma vez que muitas indústrias utilizam gás natural para gerar energia para conduzir seus processos industriais. Além disso, a Refinaria de Petróleo sediada em Paulínia, de acordo com a PETROBRÁS (2015), utilizava até setembro de 2014, um sistema de controle de segurança que, em caso de excesso de gás, este era enviado para uma Unidade Recuperadora de Hidrogênio (URH) e o excedente era queimado no sistema de tocha ao ar livre, podendo ter sido uma possível fonte de BaA para as plantas no entorno de Paulínia. Contudo, tal mecanismo foi modificado de modo a eliminar o envio de gás para o sistema de tocha.

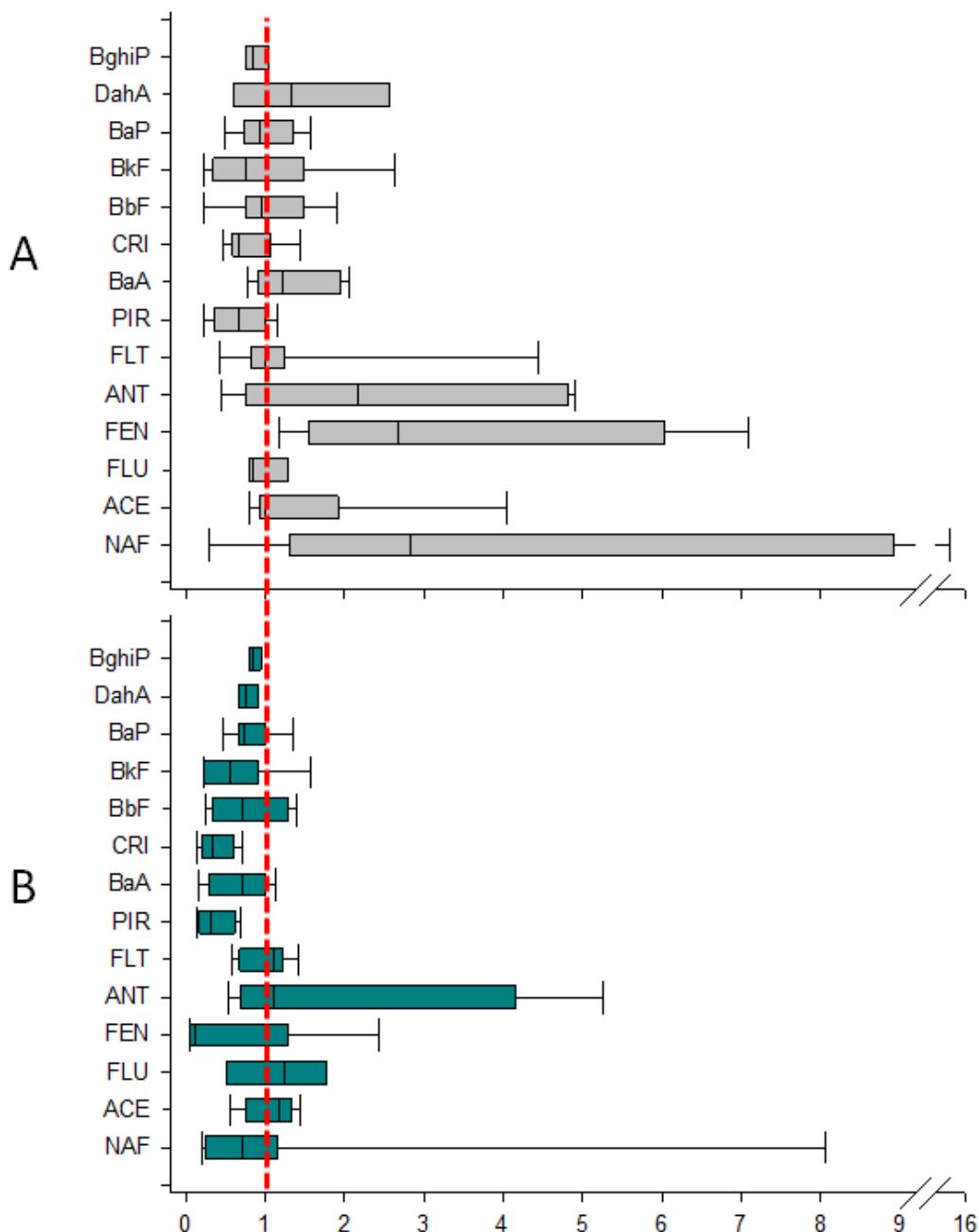


Figura 34. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de *P. gonoacantha* no fragmento florestal de Paulínia. A- períodos secos (2011 e 2012) e B- períodos úmidos (2012 e 2013). Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

O fragmento florestal de Cosmópolis é segundo local mais distante do polo industrial de Paulínia. Durante os períodos secos, as concentrações de 7 HPAs (NAF, ACE, FEN, ANT, BaA, BbF e DahA) foram superiores aos seus BG em 50% ou mais em amostras foliares de *P. gonoacantha* provenientes desse fragmento. Já durante os períodos úmidos, apenas o BghiP foi detectado em concentrações acima do BG em mais de 50% das amostras. No período seco, enriquecimento > 1 foi verificado em 75% das amostras para NAF, ACE, FEN e BaA. Estes compostos foram similares aos encontrados em Paulínia, porém em menor proporção, evidenciando que a fonte emissora de HPAs é similar aos dois locais (fig.35).

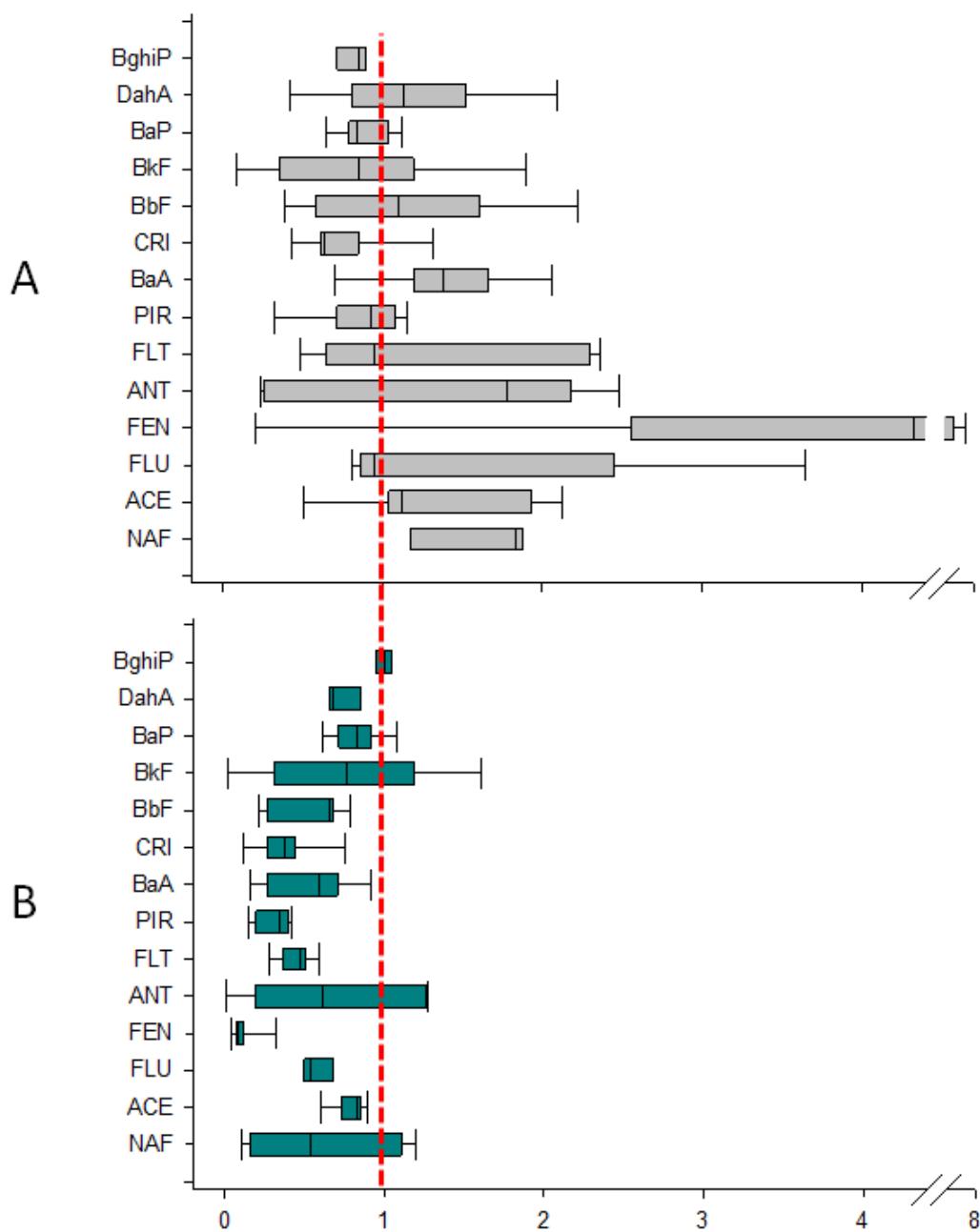


Figura 35. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de *P. gonoacantha* no fragmento florestal de Cosmópolis. A- períodos secos (2011 e 2012) e B- períodos úmidos (2012 e 2013). Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

No fragmento de Holambra, que está inserido dentro de uma área de extenso cultivo canavieiro e mais próximo ao polo industrial do que o de Cosmópolis, a diferença sazonal foi a mais evidente dentre as registradas nos demais locais. Enquanto que, durante as amostragens realizadas nos períodos secos, todos os 14 HPAs avaliados foram encontrados em níveis acima do BG em mais de 50% das amostras desse local, somente ANT apresentou tal condição durante os períodos chuvosos. Além disso, durante os períodos secos, os enriquecimentos >1 para NAF e FLU foram observados em 100% dos casos acima do BG e na grande maioria das amostras para FEN e FLT. Segundo, Simoneit (2002), Santos et al. (2002) e Andrade et al. (2012), por exemplo, pode haver proporções elevadas dos compostos FEN e FLT no material particulado formado durante a queima de folhas de cana-de-açúcar, como observado na zona canavieira em Araraquara, interior de São Paulo. Além disso, o perfil de poluição por HPAs no fragmento de Holambra foi diferente do encontrado nos demais locais e a maior sazonalidade permitiu inferir que a queima para pré-colheita de cana-de-açúcar, que ainda era permitida pela legislação (detalhes em Cap 1. “Região de estudo”) no momento em que as amostras foram coletadas, pode ser uma importante fonte emissora de HPAs e o fragmento florestal naquela região pode ser um receptor destes compostos, uma vez que a fase de colheita se estende de abril a novembro, que abrange os períodos secos de amostragem no presente estudo.

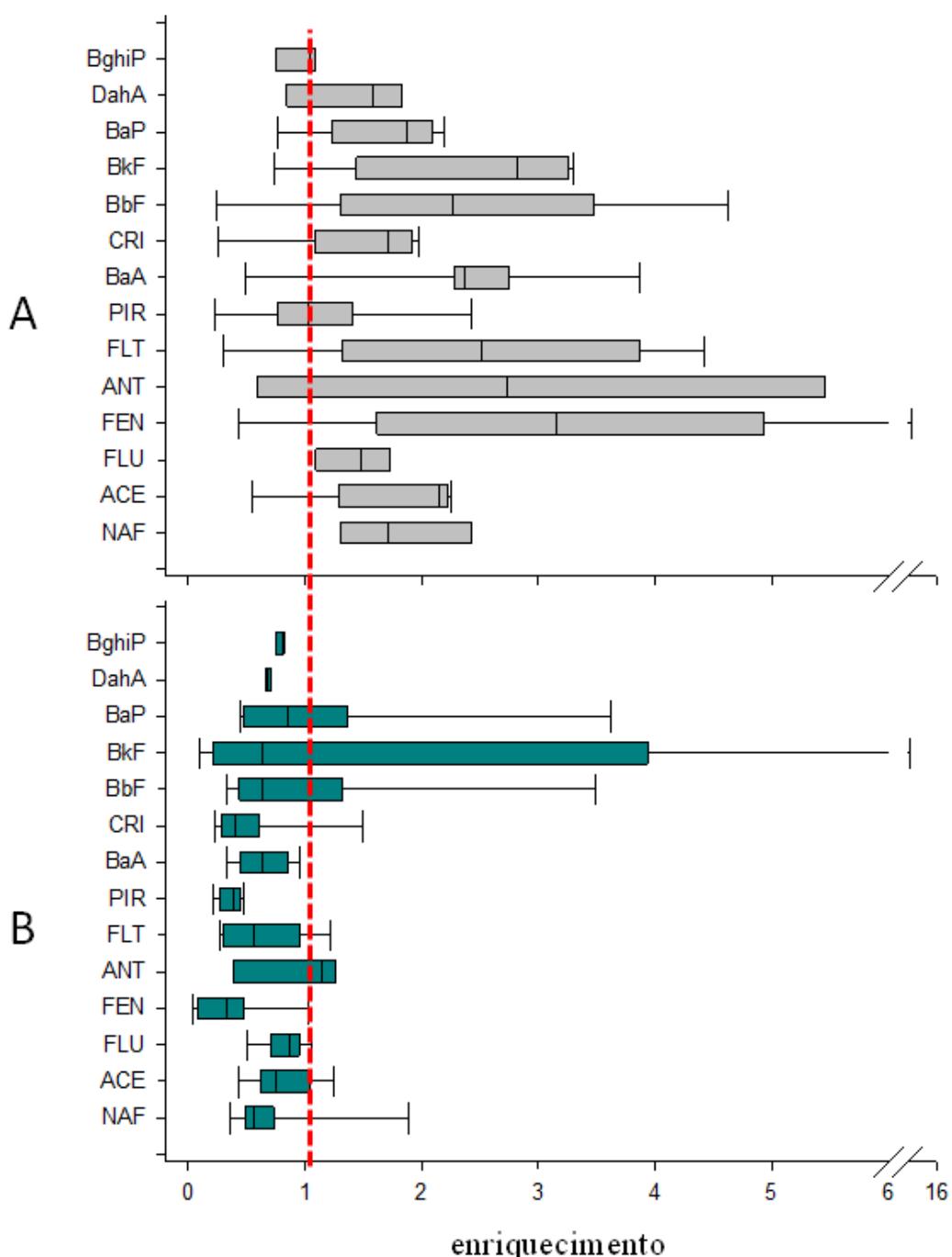


Figura 36. Valores de enriquecimento para cada HPA em folhas de *P. gonoacantha* no fragmento florestal de Holambra. A- períodos secos (2011 e 2012) e B- períodos úmidos (2012 e 2013). Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

Os enriquecimentos acima das concentrações de BG puderam apontar os principais compostos enriquecidos da região de estudo como um todo, evidenciando principalmente o maior potencial de remoção para os HPAs-leves. A análise fatorial, por sua vez, permitiu separar possíveis marcadores de emissão da região de estudo, com base nos dados de concentrações foliares individuais dos HPAs (exceto BghiP) acumulados em amostras de *P. gonoacantha* para todos os locais estudados.

A análise fatorial extraiu 3 fatores com autovalores $> 1,5$. Os HPAs de dois anéis aromáticos (ACE e FLU) e três anéis (ANT e FLT) foram fortemente correlacionados (*factor loadings* $> 0,7$ e $> 0,6$, respectivamente) com fator 1, que reuniu 40% de variância total dos dados). NAF, FEN, PIR e BaA (*factor loadings* $> 0,7$) compuseram o fator 2 (18% de variância), enquanto que o fator 3 (13%) agrupou os HPAs mais pesados (CRI, BbF, BkF e BaP) (tab.15).

Tabela 15. Analise factorial das concentrações foliares de HPAs em folhas de *P. gonoacantha* para toda a área de estudo. *Factor loadings* $> 0,7$, que indicam forte associação aos fatores estão destacados em negrito; HPAs associados aos fatores com *factor loadings* abaixo de 0,55 foram omitidos.

| | Fator 1 | Fator 2 | Fator 3 | |
|--------------------|-------------|-------------|---------|-------------|
| ACE | 0,76 | 0,85 | CRI | 0,70 |
| FLU | 0,78 | 0,84 | BbF | 0,71 |
| ANT | 0,66 | 0,88 | BkF | 0,91 |
| FLT | 0,67 | 0,80 | BaP | 0,93 |
| Autovalores | 5,8 | 2,6 | 1,9 | |
| Total de variância | 41% | 18% | 13% | |

O primeiro fator, que concentrou quase a metade da variabilidade total dos dados, parece ter indicado a principal fonte de emissão de HPAs da região. Uma maior proporção de HPAs-leves ACE, FLU, ANT e FLT são em geral provenientes de fontes petrogênicas (Pies et al., 2008; Zhang et al., 2008; Akyüz et al., 2010; Wu et al. 2014),

evidenciando que a principal fonte emissora de HPAs da região é, provavelmente, o polo industrial petroquímico.

Os demais fatores agruparam compostos geralmente de origem pirogênica, sendo que o segundo fator agrupou HPAs de 3 e 4 anéis aromáticos (BaA, PIR e FEN), mais presentes em queima de biomassa, óleo diesel e gás natural (Abrantes et al, 2004; Bourotte et al. 2005; Ravindra et al. 2008; Callen et al. 2013) e o terceiro fator agrupou HPAs acima de 4 anéis aromáticos (CRI, BbF, BkF e BaP), podendo indicar origens pirogênicas, principalmente queima de combustíveis fósseis (Abrantes et al, 2004; Bourotte et al. 2005; Ravindra et al. 2008; Andrade et al. 2012; Callen et al. 2013).

O NAF é o HPA mais simples e abundante no ambiente, composto por apenas dois anéis benzênicos, pode ser emitido em grandes quantidades tanto de fontes petrogênicas como liberado após combustão de materiais orgânicos (Ravindra et al. 2008). Além disso, NAF e perileno são dois HPAs emitidos por fontes biogênicas; é comum a biossíntese destes compostos por microorganismos presentes no solo, assim suas concentrações devem ser consideradas com cautela (Desalme et.al., 2013; Meire et.al., 2008).

Considerações Finais

Entre as espécies avaliadas, a *P. gonoachanta* foi a mais eficiente no acúmulo de HPAs na área de estudo. Além disso, foi capaz de indicar possíveis fontes emissoras através análise comparativa entre os fragmentos florestais da região. O polo industrial petroquímico de Paulínia parece ser a mais importante fonte emissora de HPAs para a vegetação no seu entorno, considerando a folhagem de espécies arbóreas nos fragmentos florestais da região. Contudo, outras fontes como a emissão veicular, queima de gás natural e queima de biomassa também foram evidenciadas.

Contudo, é importante reforçar a dificuldade de se buscar possíveis fontes emissoras na área do presente estudo devido às diversas atividades existentes na região. Deve-se mencionar também que alguns desses compostos podem se degradar mais facilmente do que outros, por ação de fatores ambientais na região de estudo, como altas temperatura e radiação solar, que podem influenciar diretamente no nível de acúmulo foliar dos HPAs nas plantas avaliadas.

Capítulo 5

Acúmulo no solo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
(HPAs) em Floresta Atlântica (SE-Brasil)

Introdução

Em ecossistemas florestais, as plantas são expostas não somente à poluição por HPAs a partir da atmosfera, que são depositados diretamente sobre a copa das árvores, mas também a esses compostos orgânicos acumulados no solo desses ecossistemas (Andrade et. al. 2010, Callén et al., 2010, Desalme et al. 2013). Por isso, o acúmulo de HPAs em plantas “in situ” pode representar a integração dessas duas vias de captação desses compostos (Desalme et al. 2013).

Como já foi demonstrado em estudos compilados por Desalme et al. (2013), uma fração dos HPAs pode migrar da raiz para a parte aérea ou vice-versa, a depender dos processos químicos e fisiológicos que ocorrem no interior das plantas. Assim, o solo de um ecossistema florestal, ao reter parte dos HPAs provenientes das emissões antropogênicas, pode ser uma fonte adicional destes para as plantas, aumentando a possibilidade de distúrbios à vegetação, ainda que estes poluentes estejam firmemente ligados às partículas orgânicas do solo e fracamente biodisponíveis, principalmente HPAs de alto peso molecular como o BaP, devido à sua elevada hidrofobicidade (Pilon-Smits 2005; Amellal et al. 2006). Além disso, há de se considerar que o nível de acúmulo e de biodisponibilidade de HPAs no solo depende de suas propriedades químicas e físicas. Teoricamente, solos com maior teor de matéria orgânica devem reter mais HPAs do que solos menos orgânicos e mais arenosos (Desalme et al. 2013), ressaltando a necessidade de se monitorar também o nível de remoção destes no solo de ecossistemas florestais impactados por poluentes.

Portanto, nesta etapa do presente estudo, pretendeu-se monitorar o nível de remoção de HPAs no solo de fragmentos florestais inseridos na Região Metropolitana de Campinas, utilizando os princípios do biomonitoramento passivo e empregando-se os protocolos já estabelecidos na comunidade europeia, com as adaptações necessárias.

Adicionalmente, o monitoramento de HPAs no solo pode auxiliar na indicação de possíveis origens de emissão de material particulado, em região de grande complexidade de poluição atmosférica oriunda de emissões veiculares, industriais e/ou agrícolas.

Material e Métodos

Amostragem

A amostragem teve como base os critérios estabelecidos no protocolo ICP-Forests (2006a e b), com adaptações para amostragem em clima tropical (Augusto et al. 2010). Foram realizadas 4 campanhas de coletas nos 4 fragmentos florestais da RMC, localizados em Campinas, Paulínia, Cosmópolis e Holambra, abrangendo os períodos seco/11, úmido/12, seco/12 e úmido/13. Em cada fragmento florestal, as amostragens foram realizadas nos mesmos 4 pontos de coletas de folhas das espécies arbóreas, definidos em função do polo industrial de Paulínia, sendo dois no interior da mata (interior oposto e interior voltado ao polo industrial) e dois nas bordas (borda oposta e borda voltada ao polo industrial). Para cada fragmento florestal, eram coletadas amostras compostas (com 16-24 subamostras cada) de solo com profundidade de 0-10 cm com o auxílio de um trato de aço inoxidável, obtendo-se uma amostra mista a cada um dos quatro pontos acima citados (fig.37).



Figura 37. Coleta de amostras de solo com auxilio de um trado no fragmento florestal de Cosmópolis - borda oposta ao polo industrial.

Cada amostra mista foi pesada em balança semi-analítica até obter cerca de 100g de solo fresco. Após pesagem, as amostras foram embaladas em sacos de papel alumínio e congeladas em freezer. No laboratório, estas amostras foram estocadas em freezer -80°C até o momento da extração em soxhlet e análise em HPLC, evitando-se a secagem do solo coletado para evitar a volatilização dos compostos de menor peso molecular.

Outra alíquota de cada amostra de solo foi pesada para determinar o peso fresco e, então, seca em estufa sob 60°C para determinar o peso seco do solo coletado.

Os métodos utilizados para extração dos HPAs das amostras de solo congeladas foram definidos em função dos testes de recuperação descritos no Capítulo 1. Em síntese, a extração foi realizada em soxhlet por 24h, depois as amostras eram

evaporadas, centrifugadas e os extratos obtidos eram analisados em HPLC/FLUR para a pesquisa dos 14 HPAs de interesse.

Tratamento de dados e estatística

- Para as concentrações de HPAs (totais e por anéis) foram realizadas análises de variância não paramétrica (teste de Kruskal-Wallis), seguidas de testes de comparações múltiplas (Teste de Student-Newman-Keuls ou de Dunn), quando pertinentes.
- Para as concentrações individuais dos HPAs foram realizadas duas análises de componentes principais (PCA), incluindo resultados obtidos em cada período do ano dividindo em HPAs leves e pesados (HPAs-leves = NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT e HPAs-pesados = PIR, BaA, CRI, BbF, BkF, BaP e DahA). Ressalta-se que para esta análise foram excluídas as concentrações de BghiP, uma vez que este composto não foi detectado em diversas amostras. Para esta análise, foram usados os valores médios por local obtidos em cada dia de amostragem, que foram transformados por ordenação.
- Utilizando todos os dados disponíveis foram calculados valores considerados como concentração de fundo ou background por HPA e enriquecimento conforme previamente descrito no Capítulo 3.
- A partir dos valores de enriquecimento para os HPAs encontrados no solo foi realizada uma análise fatorial conforme previamente descrito no Capítulo 4.

Resultados e discussão

Os valores médios da Σ HPAs nos solos dos fragmentos florestais de Campinas, Cosmópolis e Holambra coletados durante os períodos úmidos (Campinas = 213,9 ng/gs, Cosmópolis = 193,1 ng/gs e Holambra = 171,7ng/gs) foram significativamente mais altos do que os valores encontrados nos períodos secos (Campinas = 5,9 ng/gs, Cosmópolis = 6,3 ng/gs e Holambra = 14,2 ng/gs). Por outro lado, não houve diferenças espaciais significativas (entre os locais) em cada período de amostragem. Apenas foram verificadas tendências de maior acumulo de HPAs nos solos de Campinas, Cosmópolis e Holambra durante o período úmido/12, de Paulínia, Cosmópolis e Holambra no período seco/2012 e de Paulínia no período úmido de 2013 (fig.38).

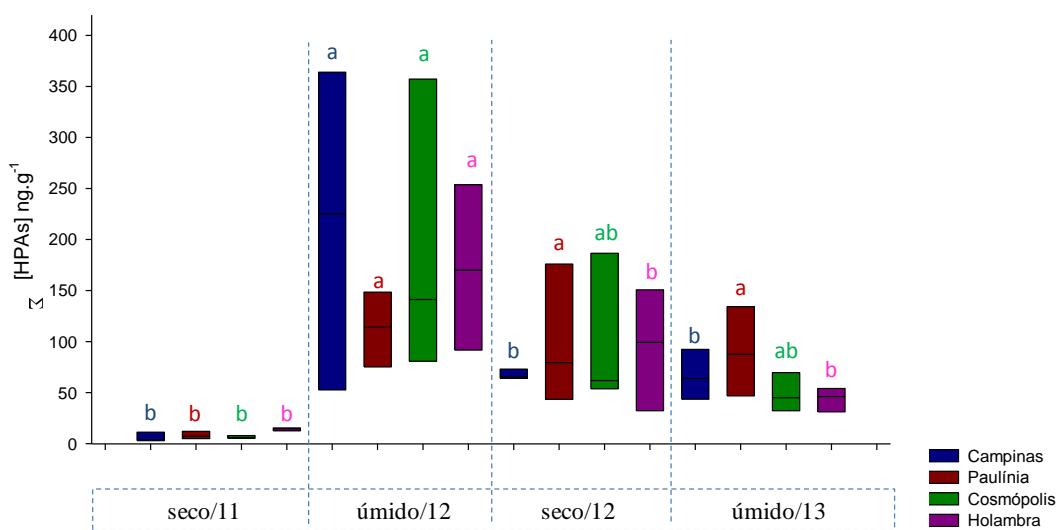


Figura 38. Valores médios da somatória das concentrações de HPAs em solo dos fragmentos florestais de Campinas, Paulínia, Cosmópolis e Holambra, durante os períodos estudados. Letras minúsculas distintas de mesma cor representam diferenças entre os períodos em cada local.

A CETESB estabelece Valores Orientadores de Prevenção para a fixação de limite de concentração de substâncias no solo do estado de São Paulo, a que se refere o artigo 1º da Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005 e alterada em 2014, conforme decisão de diretoria no 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro de 2014. Os valores obtidos neste estudo não ultrapassaram nenhum dos valores estabelecidos para os 9 HPAs indicados neste artigo, como pode ser visto na primeira parte da tabela 16. A segunda parte dessa tabela reúne valores médios para a Σ HPAs obtidos neste estudo e em solos brasileiros estudados por Wilcke e colaboradores (2003), que realizaram estudo em solos de diferentes zonas ecológicas brasileiras (Amazônia em Manaus-AM; Pantanal em Cuiabá-MS; Cerrado em Uberlândia-MG, Mata Atlântica em Caruaru-SP e Caatinga em Caiacó-PE) e por Bourotte e colaboradores (2009), que realizaram estudo em solo de Floresta Atlântica amostrado no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (área urbana na cidade de São Paulo) e no Parque Estadual da Serra do Mar, em fragmento florestal preservado no município de Cunha. Os autores obtiveram valores médios para Σ HPAs entre 17 ng/g em Uberlândia (cerrado) e 818ng/g em São Paulo (área urbana). Embora os valores médios encontrados no presente estudo estejam em torno de 80 ng/g, todos os locais apresentam valores máximos entre 198 e 416 ng/g que ultrapassam aqueles apresentados pelo primeiro estudo (Wilcke et al. 2003), porém não chegam a alcançar o valor apresentado em área urbana, na cidade de São Paulo (Bourotte et al. 2009) (tab.16).

Tabela 16. Comparação entre os Valores de Prevenção (VP) propostos pela CETESB para as concentrações de alguns HPAs e as concentrações médias, máximas e mínimas obtidas nas amostras de solo neste estudo e entre a somatória de concentrações de HPAs (Σ HPAs) obtidas neste estudo e as obtidas em outros solos brasileiros. Todos os valores estão em ng/g.

Comparação entre Valores de Prevenção (VP) e obtidos neste estudo

| | VP | Concentração média (mínima-máxima) | | | |
|-----------------------|------|------------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| | | Campinas | Paulínia | Cosmópolis | Holambra |
| Naftaleno | 700 | 21,2 (4,8-86,5) | 13,4 (1,16-44,3) | 11,78 (2,42-47,7) | 13,4 (2,1-32,5) |
| Fenantreno | 3600 | 21,7 (0,6-112,4) | 21,1 (3,7-59,5) | 27,2 (1,5-94,9) | 17,7 (3-39,5) |
| Antraceno | 300 | 4,77 (0,02-21,7) | 5,6 (0,36-17,9) | 5,8 (0,2-31,2) | 5,1 (0,16-17,3) |
| Benzo(a)antraceno | 200 | 0,76 (0,05-2,5) | 0,47 (0,11-1,4) | 0,41 (0,03-1,2) | 0,51 (0,07-2,1) |
| Criseno | 1600 | 5,76 (0,03-18,9) | 3,7 (0,05-19,7) | 5,2 (0,03-14,3) | 4,4 (0,03-19,9) |
| Benzo(k)fluoranteno | 800 | 0,85 (0,1-4,2) | 0,45 (0,11-1,4) | 0,98 (0,08-3,3) | 0,88 (0,12-2,6) |
| Benzo(a)pireno | 100 | 0,27 (0,09-0,93) | 0,2 (0,07-0,39) | 0,25 (0,09-0,52) | 0,18 (0,09-0,32) |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 200 | 0,51 (0,18-1,3) | 0,45 (0,14-1,5) | 0,43 (0,18-0,93) | 0,42 (0,2-0,89) |
| Benzo(g,h,i)perileno | 500 | 11,6 (6,86-18,11) | 9,1 (6,6-13,3) | 9,4 (5,59-16,2) | 7,59 (5,15-10,3) |

Comparação entre Σ HPAs obtidas neste estudo e em outros solos brasileiros

| Ref. | Profundidade | n.º HPAs | Somatória média (mínima-máxima) |
|------------------------|--------------|----------|---------------------------------|
| Campinas | | | 88 (3-369) |
| Paulínia | | | 77 (4-198) |
| Cosmópolis | | | 87 (5-416) |
| Holambra | | | 81 (12-269) |
| Amazônia (terra firme) | | | 145 |
| Amazônia (igapó) | | | 38 |
| Pantanal | | | 68 |
| Cerrado Central | a | 0-10 cm | 17 |
| Mata Atlântica | | | 115 |
| Caatinga | | | 23 |
| Cunha | | | 180 |
| (Serra do Mar - SP) | b | 0-20 cm | 14 |
| PEFI | | | 818 |
| (capital - SP) | | | |

VP: é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais a qualidade do solo (CETESB, 2014)

a-Wilcke et al. (2003)

b- Bourotte et al. (2009)

Com o intuito de observar diferenças sazonais, as proporções entre as Σ HPAs, agrupados em função do número de anéis benzênicos, obtidas no solo de cada fragmento florestal nos períodos secos (2011 e 2012) e úmidos (2012 e 2013) foram comparadas na figura 37. Para todos os locais e períodos, os valores de HPAs-leves (2-3 anéis) superaram os 65% do total, sendo que em Paulínia no período seco e em todos os locais no período úmido, essa porcentagem foi maior que 80% (fig. 37 - cores azul e vermelho). Nota-se, também, que os HPAs com 5-6 anéis foram encontrados no solo em menores proporções em relação à Σ HPAs total nos períodos úmidos do que nos períodos secos. Tal distribuição proporcional entre as classes de HPAs definidas em função do número de anéis nas amostras de solo é esperada devido a dois fatores principais: 1) os HPAs encontrados no solo podem ser provenientes da deposição atmosférica, que é comumente composta por maior proporção de HPAs-leves em relação àqueles com maior peso molecular, por estarem presentes tanto na fase gasosa quanto na partícula fina, podendo ser transportados por longas distâncias (Tasdemir et al., 2007); 2) podem também ser provenientes de fontes naturais, visto que a microbiota e outros organismos presentes no solo podem produzir HPAs, em geral com 2 e 3 anéis aromáticos. Há evidências que existem fontes biológicas de emissão de naftaleno, fenantreno e perileno nos trópicos, que podem contribuir significativamente a preponderância desses compostos em solos rurais (Wilcke et al., 2000, 2003, 2004).

A menor concentração total de HPAs durante os períodos secos pode ter sido devido principalmente a uma menor fração de HPAs de 3 e 4 anéis aromáticos (fig.39 - vermelho e verde), resultando em uma maior contribuição de HPAs de 5 e 6 anéis benzênicos (fig. 39 - cor roxa). Perdas por degradação e/ou transporte de HPAs-leves na fase gasosa da atmosfera podem explicar a diminuição de deposição destes compostos sobre o solo durante períodos secos. Alguns estudos sugerem que os HPAs na fase

gasosa são mais suscetíveis às reações químicas que os presentes na fase particulada (Wild & Jones 1995; Ravindra et al. 2008). Além disso, em temperaturas mais baixas verificadas no período seco, ocorre maior adsorção dos HPAs-pesados às partículas (Ravindra et al. 2008), de modo que a deposição seca contribui de forma importante para a entrada de HPAs no solo nesse período.

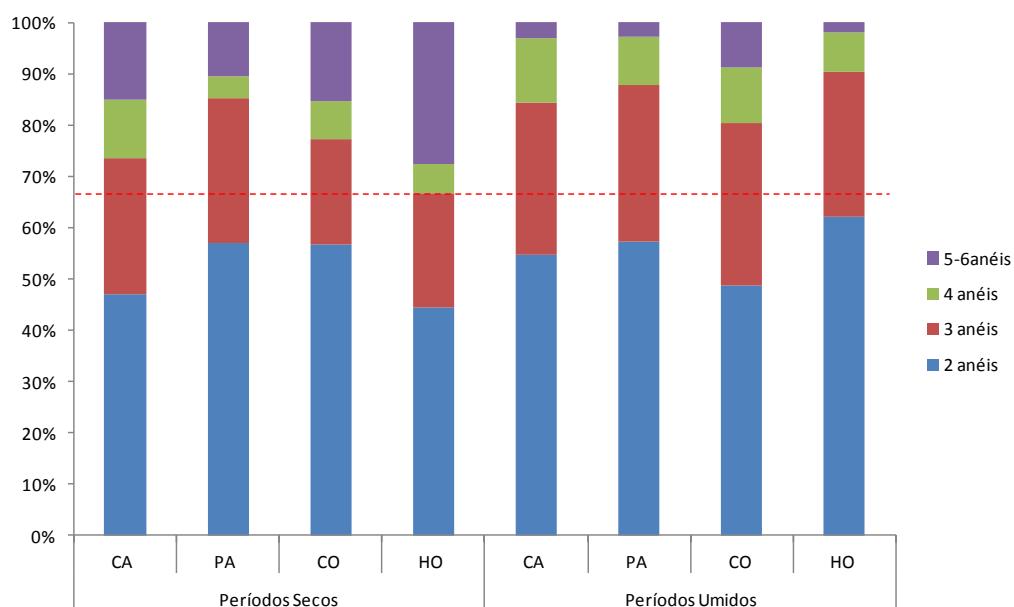


Figura 39. Proporções entre a somatória de concentrações de HPAs agrupados em função do número de anéis benzênicos (2 anéis: NAF, ACE, FLU; 3 anéis: FEN, ANT, FLT; 4 anéis: PIR, BaA, CRI, BbF, BkF; 5-6 anéis: BaP, DahA e BghiP no solo dos fragmentos florestais de Campinas (CA), Paulínia (PA), Cosmópolis (CO) e Holambra (HO), durante os períodos secos (2011 e 2012) e úmidos (2012 e 2013) A linha pontilhada vermelha ressalta a maior proporção de HPAs-leves(> 65% da somatória total).

Diferenças entre as concentrações individuais dos HPAs puderam ser melhor visualizadas pelas duas análises de componentes principais (PCAs), a primeira realizada com HPAs-leves (NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT) e a outra com os HPAs-pesados (PIR, BaA, CRI, BbF, BkF, BaP e DahA) utilizando as concentrações médias no solo de cada fragmento de floresta amostrado nos períodos úmido/12, seco/13 e úmido/13.

Neste caso, optou-se por não utilizar os dados referentes ao período seco/11 devido aos baixos valores encontrados, que impediria a distribuição das demais unidades amostrais de forma homogênea. Ainda, para análise dos HPAs-pesados, foram excluídas as concentrações de BghiP, pois este HPA não foi detectado em diversas amostras. A PCA com os HPAs-leves resumiu 74% da variabilidade dos dados nos seus dois primeiros eixos, enquanto que a PCA com HPAs-pesados 79%, ambas com alto nível de significância ($p<0,001$) (fig. 40).

Na PCA de HPAs-leves, a maioria da variabilidade dos dados (62%) foi reunida no eixo 1, que está correlacionado ($r > 0,7$) aos vetores ACE (-0,78), FEN (-0,85), ANT (-0,83) e FLT (-0,85). A maioria das unidades amostrais dos períodos seco/12 e úmido/13 (fig. 38A - símbolos vermelhos e azuis escuros), que estão posicionadas no lado positivo do eixo 1, foram caracterizadas por concentrações mais baixas desses HPAs. Em oposição, encontram-se as unidades do período úmido de 2012, juntamente com a maioria das amostras de Paulínia, mesmo que de outros períodos (fig. 40A - triângulos), que estão no lado negativo do eixo 1, apresentaram as maiores concentrações desses HPAs (fig. 40A - símbolos azul-claros). Ainda, ACE, FEN, ANT e FLT foram os compostos que mais fortemente separaram as unidades amostrais provenientes das diferentes estações climáticas e/ou locais ($r = 0,8$). Por outro lado, não ocorreram correlações significativas dos vetores com o eixo 2 (12%) (fig. 38).

O NAF contribuiu menos para explicar a distribuição espacial e sazonal da remoção de HPAs pelo solo, por ser o mais simples e abundante entre os HPAs encontrados em ambientes poluídos e por ser volatilizado durante o refino do petróleo e a combustão de combustíveis fósseis e madeira (Lu et al. 2005), atividades antrópicas amplamente distribuídas na área de estudo. Além disso, cabe lembrar que a contribuição

biogênica para o solo se faz importante para os compostos NAF e FEN (Wilcke et al. 2000, 2003, 2004).

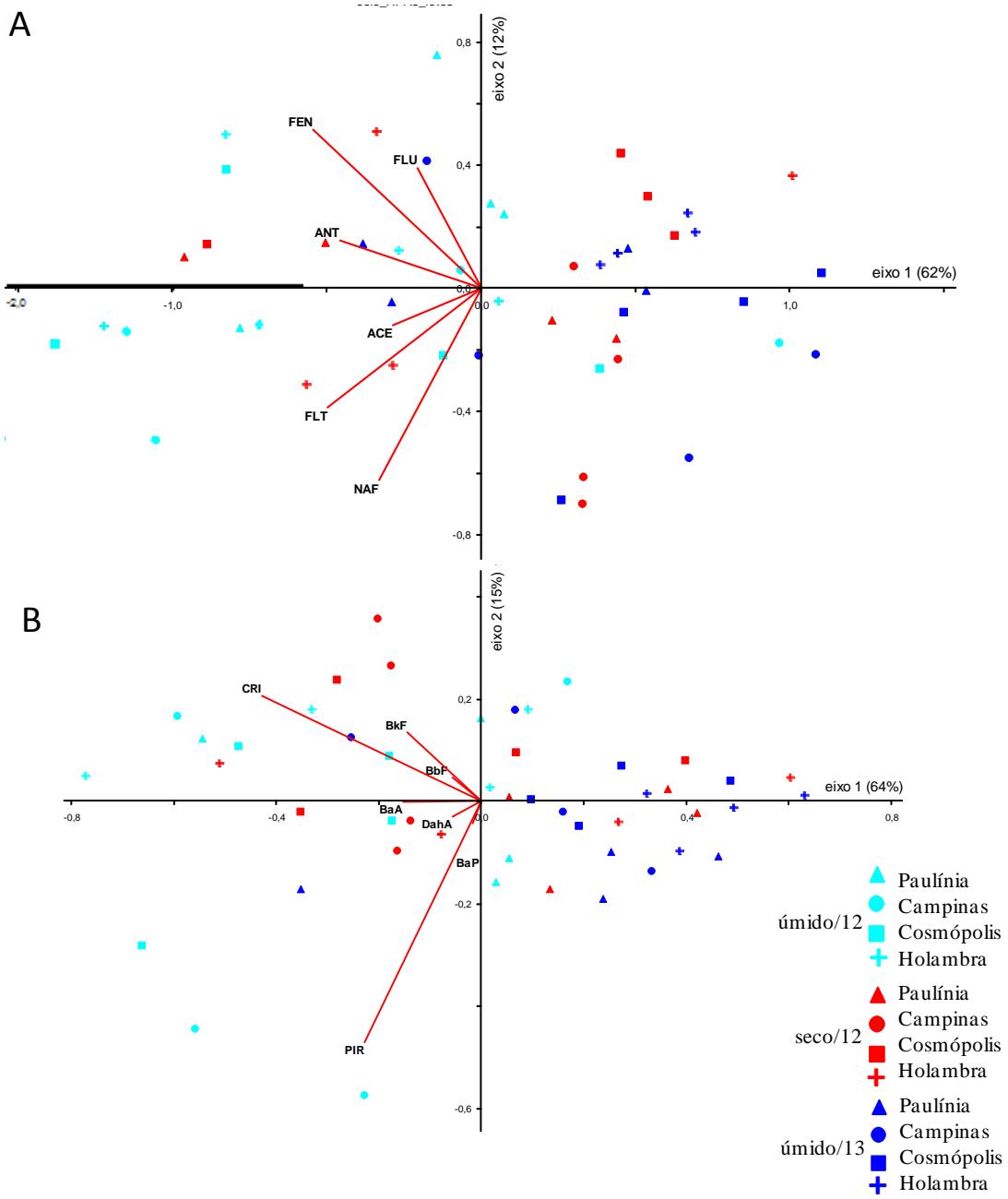
A ocorrência de HPA-leves em maiores concentrações durante os período úmidos pode ser explicada pela maior solubilidade destes compostos em água. De fato, como pode ser observado no Capítulo 3, os HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos foram encontrados em maiores concentrações nos eventos de chuva coletados nos períodos úmidos. Sendo assim, a água de chuva pareceu ser um veículo importante para transferência de HPAs da atmosfera para o solo. Em geral, as amostras de todas as matrizes provenientes de Paulínia avaliadas neste estudo apresentaram uma maior proporção ou enriquecimento de HPA-leves, que reforça a provável origem petrogênica de parte destes compostos, que poderia estar associada a volatilização de derivados de petróleo nos pátios da refinaria de Paulínia.

Na PCA de HPAs-pesados, a maior variabilidade dos dados (64%) foi resumida pelo eixo 1, que está correlacionado ($r > 0,7$) aos vetores PIR (-0,71), BaA (-0,74) e principalmente CRI (0,95). Enquanto a maioria das unidades amostrais do período úmido de 2013 (fig. 40B - símbolos azuis escuros), posicionadas no lado positivo do eixo 1, foram caracterizadas por baixas concentrações desses compostos, as do período úmido de 2012 (fig. 38B - símbolos azuis claros) e as de Campinas durante o período seco/12 (círculos vermelhos), localizadas no lado negativo deste, foram caracterizadas por altas concentrações dos mencionados HPAs. O eixo 2, que resumiu 15% da variação dos dados, foi explicado mais fortemente por PIR (-0,69), separando algumas amostras de solo de Campinas e Cosmópolis obtidas no período úmido de 2012 (fig. 38B - símbolos azuis claros), com menor conteúdo de PIR, de outras dos mesmos locais obtidas no período seco/2012, com menor teor de PIR. Assim, BbF, BkF e DahA, que

não apresentam correlação forte com ambos os eixos, são compostos que não contribuíram para diferenciar as estações climáticas ou locais.

Os compostos BbF, BkF e DahA são em maior parte de origem pirogênica; os compostos BkF e BbF são bons marcadores de emissões de veículos a diesel (Miguel 1998) e DahA de emissão de motores movidos a gasolina (Ravindra et al. 2008, Callen et al. 2013). Estes três compostos quando associados a outras partículas orgânicas, são altamente persistentes no ambiente, o que pode contribuir para explicar sua ampla ocorrência em toda a região do presente estudo e em ambas as estações climáticas. Resultado similar foi encontrado por Yunker e colaboradores (2002), em estudo realizado no Canadá, ao avaliarem os HPAs acumulados em sedimentos e partículas em suspensão em rios de Vancouver e Georgia. Os autores discutiram que o DahA foi encontrado em toda extensão dos sedimentos estudados devido à sua estabilidade química.

O solo amostrado na floresta de Campinas foi o que apresentou maior associação com os HPAs-pesados. Tendo em vista que no seu entorno há duas grandes rodovias, a entrada de HPAs no solo dessa floresta pode ocorrer devido à emissão veicular.



| Eixos | NAF | ACE | FLU | FEN | ANT | FLT | PIR | BaA | CRI | BbF | BkF | BaP | DahA |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 1 | -0,7 | -0,8 | -0,5 | -0,8 | -0,8 | -0,8 | -0,7 | -0,7 | -0,9 | -0,3 | -0,6 | -0,3 | -0,5 |
| 2 | -0,5 | -0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | -0,3 | -0,7 | -0,01 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | -0,4 | -0,1 |

Figura 40. Análise de componentes principais (PCA). Concentrações totais de HPAs em solo nos fragmentos florestais de Paulínia (triângulos), Campinas (círculos), Cosmópolis (quadrados) e Holambra (cruzes) nos períodos úmido/2012 (azul-claro), seco/2012 (vermelho) e úmido/2013 (azul-escuro). Vetores em vermelho representam HPAs. A- HPAs de 2 e 3 anéis aromáticos e B- HPAs de 4 e 5 anéis aromáticos. A Tabela sob os gráficos apresenta as correlações de “Pearson & Kendall” entre vetores e eixos.

Para facilitar a comparação entre os perfis de poluição do ambiente por HPAs em cada fragmento florestal, foi estimada a concentração de fundo (background/BG) de cada composto de HPA avaliado no solo dos fragmentos florestais da região de estudo (tab.17).

Um alto valor de BG pode indicar que um determinado composto provavelmente vem se acumulando no solo, refletindo uma maior exposição a tal poluente ao longo de um período de tempo. Esse fenômeno é válido principalmente para HPAs mais estáveis no ambiente, como é o caso do BghiP (Ravindra et al. 2008).

Tabela 17. Concentrações de background para cada HPA no solo dos fragmentos florestais. Cálculo feito através das concentrações encontradas em todos os locais e períodos em estudo.

| (ng/gs) | NAF | ACE | FLU | FEN | ANT | FLT | PIR | BaA | CRI | BbF | BkF | BaP | DahA | BghiP |
|-------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-------|
| Solo | 10,9 | 14,1 | 12,0 | 29,5 | 2,6 | 5,1 | 3,2 | 0,4 | 7,4 | 0,7 | 0,6 | 0,3 | 0,5 | 10,7 |

Valores acima do BG foram considerados como enriquecidos (acima de uma distribuição normal desses na região). Assim, os resultados a seguir apresentam os valores de enriquecimento, para cada local de estudo e durante os períodos secos e úmidos. Nos períodos úmidos, os valores de enriquecimento foram significativamente maiores ($p<0,001$) para todos os compostos em relação aos períodos secos, porém entre locais não houve diferença significativa.

O fragmento florestal onde houve mais de 50% das amostras de solo enriquecidas com HPAs foi o de Campinas; 9 dos 14 compostos analisados, sendo 3 HPAs-leves e 6 HPAs-pesados, foram preponderantemente encontrados em concentrações acima das concentrações de BG (NAF, FEN, FLT, PIR, BaA, BkF, BaP, DahA e BghiP) (fig. 41). Na floresta localizada em Cosmópolis, esse fato foi verificado para BkF, FLT, ACE e ANT (fig. 42) em Paulínia para FLT, ANT, FLU e ACE (fig. 43)

e em Holambra para BkF, BaA, FLT, ANT, FLU, ACE, NAF (fig. 44). A maior amplitude nesse fator de enriquecimento também foi verificada no solo da floresta de Campinas (enriquecimento máximo de 28,3 para FLT).

O fragmento florestal de Campinas, assim como já havia sido destacado no caso do acúmulo foliar em *P. gonoacantha* (capítulo 4), foi um local que apresentou maiores valores de enriquecimento de HPAs que refletem a emissão veicular, como é o caso do FLT e BkF, que aparecem juntos e que podem estar associados à queima de óleo diesel, ou do DahA e BghiP, que são comumente encontrados em emissões de veículos leves movidos a gasolina (Yunker et al. 2002, Ravindra et al. 2008, Callen et al. 2013).

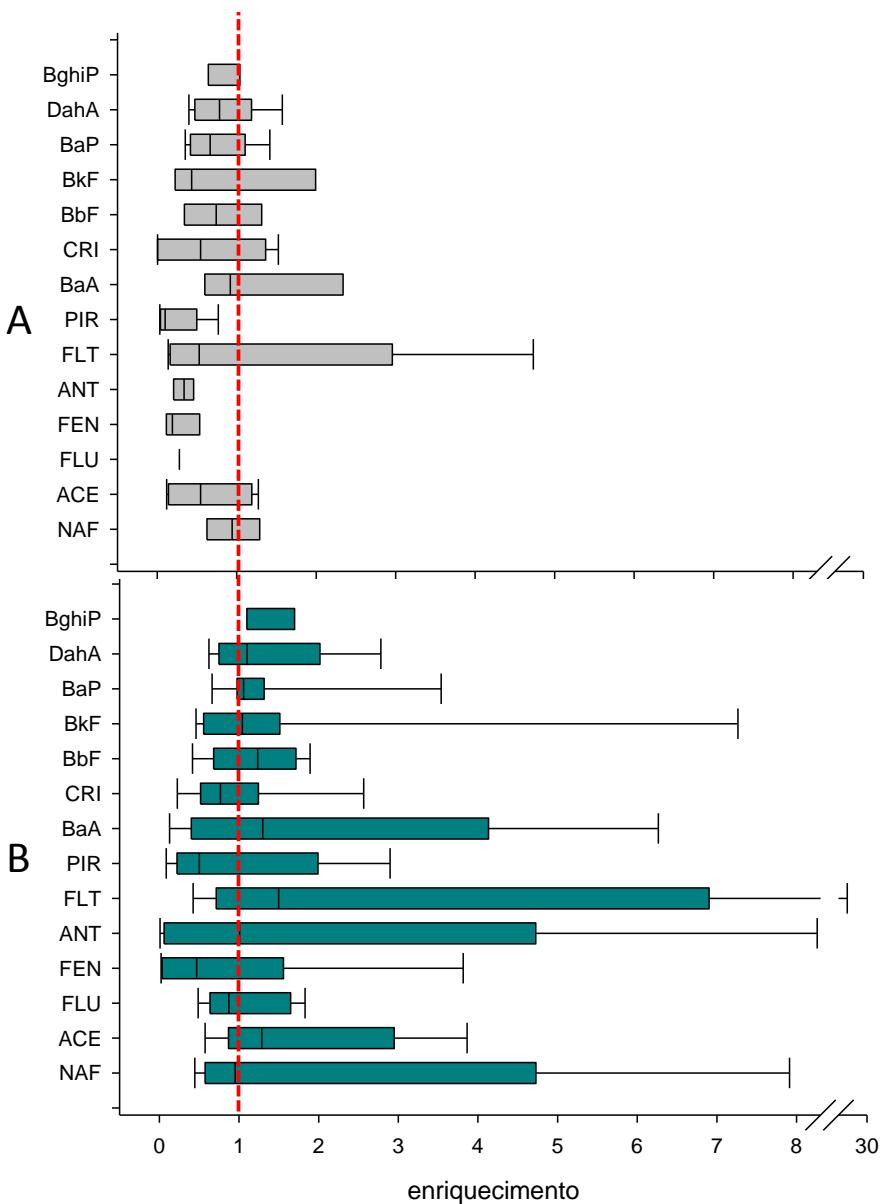


Figura 41. Valores de enriquecimento para cada HPA em solo no fragmento florestal de Campinas. A- períodos secos (2011 e 2012) e B- períodos úmidos (2012 e 2013). Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

No fragmento florestal de Cosmópolis, BkF, FLT, ACE e ANT foram os mais enriquecidos nesse solo. Novamente os compostos FLT e BkF aparecem mais enriquecidos de maneira similar ao encontrados em Campinas, porém ACE e ANT estavam enriquecidos apenas em Cosmópolis (fig 42). Cabe lembrar que o entorno deste fragmento florestal de Cosmópolis apresenta uma rodovia de médio porte.

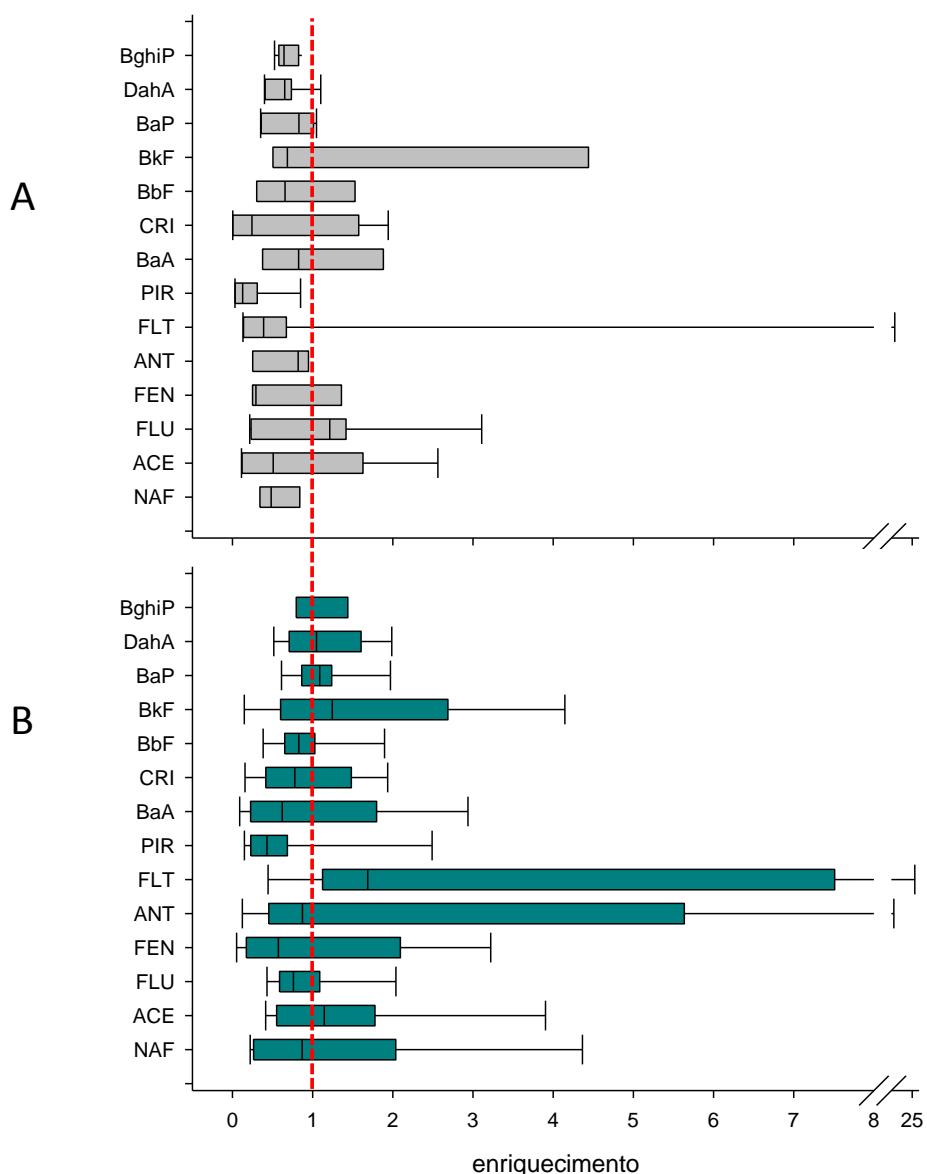


Figura 42. Valores de enriquecimento para cada HPA em solo no fragmento florestal de Cosmópolis. A- períodos secos (2011 e 2012) e B- períodos úmidos (2012 e 2013). Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

No solo do fragmento florestal de Paulínia houve maiores valores de enriquecimento para os HPAs-leves e discute-se novamente que estes maiores valores podem ser atribuídos a volatilização de compostos petroquímicos neste fragmento próximo a REPLAN (fig. 43).

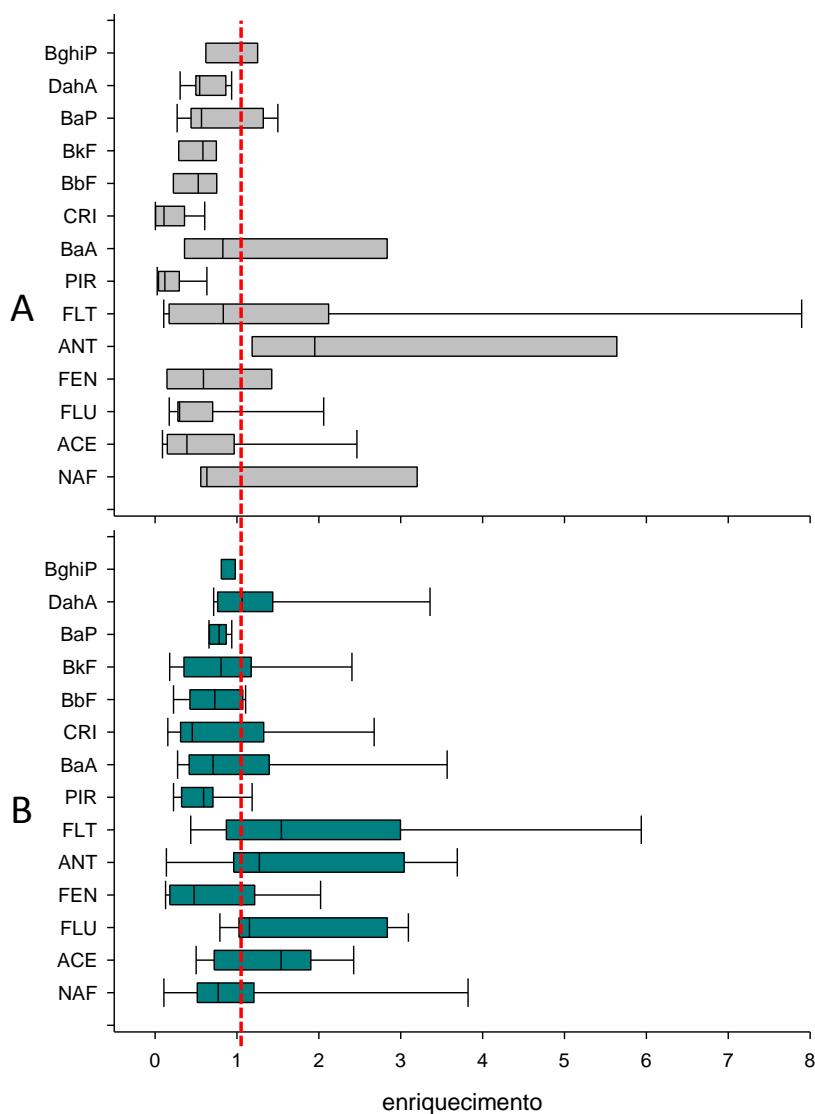


Figura 43. Valores de enriquecimento para cada HPA em solo no fragmento florestal de Paulínia. A- períodos secos (2011 e 2012) e B- períodos úmidos (2012 e 2013). Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

No solo do fragmento florestal de Holambra, assim como ocorrido com as plantas, foi observado o menor acúmulo de HPAs, refletindo em menores valores de enriquecimento do que nos demais locais, embora valores acima do BG para NAF, ACE, FLU, ANT, FLT, BaA e BkF tenham sido observadas em mais de 50% das amostras dos períodos chuvosos (fig. 44). Em estudo realizado em Araraquara-SP em região canavieira, Fujita (2009) mostrou que, em época de safra (outubro/2008), houve um aumento substancial na concentração total de HPAs nos solos coletados, e maior incremento da concentração de FLU, ANT, PIR e BkF e no presente estudo com exceção do PIR, os outros três compostos estão entre os mais enriquecidos para este local.

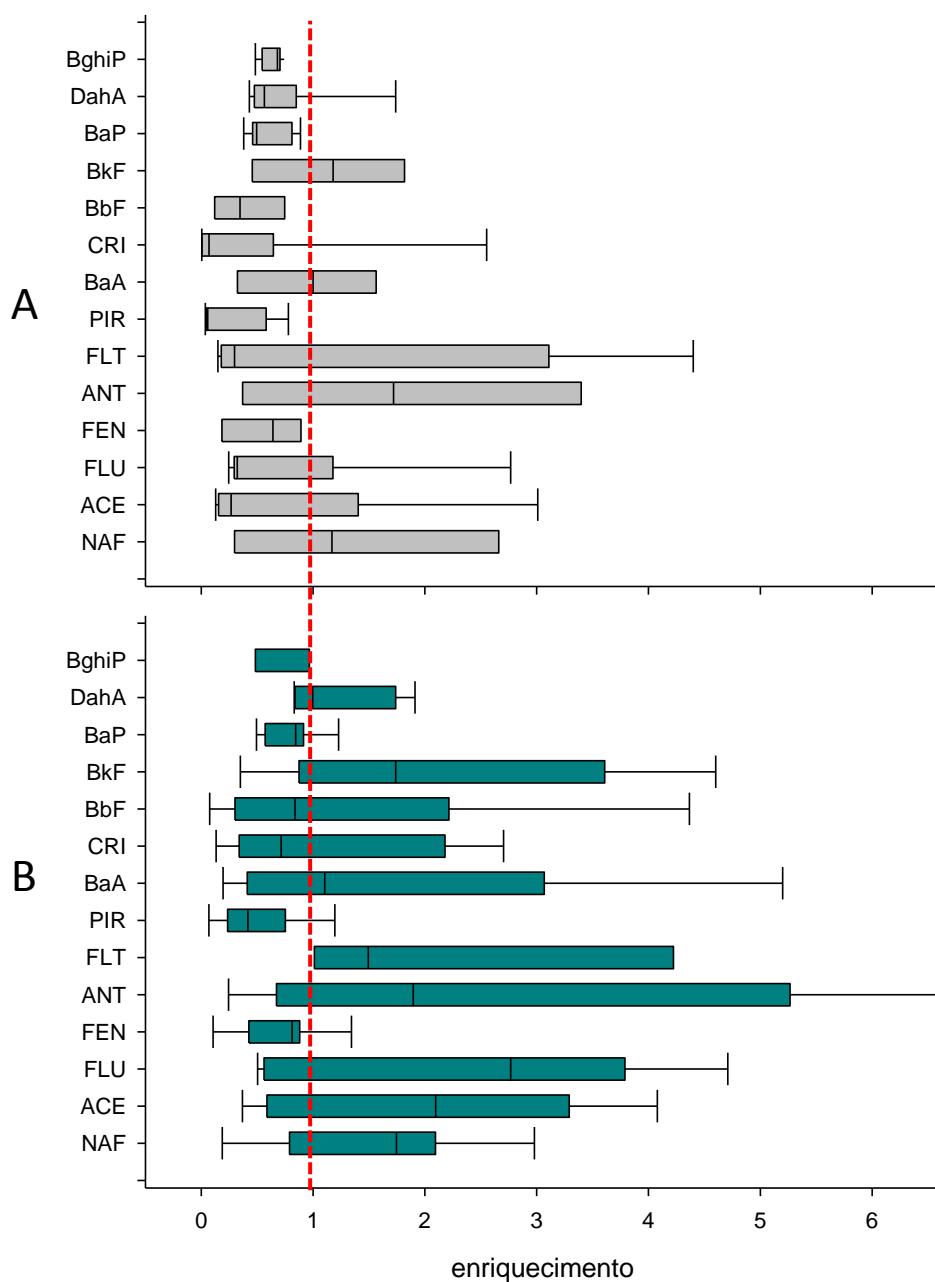


Figura 44. Valores de enriquecimento para cada HPA em solo no fragmento florestal de Holambra. A- períodos secos (2011 e 2012) e B- períodos úmidos (2012 e 2013). Valores acima de 1 representam concentrações acima do BG (linha vermelha).

Entre todos os locais avaliados, Campinas apresentou os maiores valores de enriquecimento para a grande maioria dos HPAs. Apesar de ser apenas uma tendência, é interessante avaliar quais seriam as características deste solo que poderiam contribuir para uma melhor compreensão referente ao acúmulo de HPAs. Em um estudo paralelo a este, amostras de solo foram coletadas nos mesmos fragmentos florestais e dentro do mesmo período (entre 2011 e 2013) com a finalidade de avaliação das características físicas e químicas gerais do solo (Lopes et al. 2015). Os solos foram formados a partir de diferentes materiais, a partir de arenito de diabásico, resultando em latossolos com fertilidade média (latossolo vermelho-amarelo em Paulínia, Holambra e Cosmópolis) ou alta fertilidade (latossolo vermelho em Campinas). A textura do solo (granulometria) para todas as profundidades (0-10cm, 10-20cm e 20-40cm) foi classificado como arenargilosa em Paulínia, Holambra e Cosmópolis e argilosa em Campinas. Lopes et al. ressalta ainda que foram encontradas correlações positivas significativas ($p < 0,001$) entre o teor de argila e conteúdo total de nutrientes (P, K, Ca e Mg) e carbono orgânico (que esteve diretamente relacionado com os altos níveis de matéria orgânica). Para os metais pesados extraíveis (Cu, Fe, Mn e Zn), houve variações significativas entre os locais, sendo que os níveis de Cu e Zn foram maiores no solo Campinas, Fe em Paulínia e Mn em Holambra. Em um segundo estudo paralelo a este, o solo de Campinas também apresentou maiores conteúdos de metais disponíveis e não-disponíveis para as plantas, o que implica em um solo potencialmente mais tóxico a microbiota nele contida (comunicação pessoal Marcelle Dafré-Martinelle).

Assim, dentre as propriedades descritas nestes últimos estudos citados, três parecem explicar a maior capacidade de acúmulo de HPAs no solo do fragmento florestal de Campinas: 1) a textura argilosa, que aumenta a superfície de contato, mantém o solo mais úmido e assim permite maior interação dos HPAs com os

diferentes componentes do solo (Azevedo et al. 2002, Santos et al. 2002); 2) o maior teor de matéria orgânica, pois os HPAs adsorvem-se, preferencialmente, a partículas orgânicas finas, além disso muitos estudos encontram correlações positivas entre o teor de matéria orgânica e Σ HPAs em solos e sedimentos (Jacques et al. 2007, Yunker et al. 2002, Fujita 2009); e 3) a presença de metais pesados que podem aumentar a toxicidade do solo e comprometer a microbiota que atuaria na degradação dos HPAs ou mesmo a interação dos HPAs com a matéria orgânica já complexada com estes metais, o que pode amplificar a persistência desses compostos no ambiente (Fujita, 2009).

Realizou-se, finalmente, a análise fatorial buscando indicar quais HPAs poderiam ser marcadores da transferência da atmosfera para os solos da região de estudo. Foram encontrados 4 fatores: o fator 1 (46% de variância) reuniu fortemente (factor *loadings* > 0,7) HPAs de dois anéis aromáticos (NAF, ACE, FEN); três anéis (ANT e FLT) e PIR, que possui 4 anéis aromáticos; o fator 2 (13% de variância) foi extraído principalmente por CRI, que também agrupou (>0,5) os compostos BaA e DahA; BaP e também NAF contribuíram para compor o fator 3 (9%) ; e o fator 4 (8%) esteve fortemente associado aos compostos FLU e BbF (tab.18).

Os HPA-leves (com exceção do PIR) associados ao fator 1 reuniram quase a metade da variabilidade dos dados, confirmando origem petrogênica de compostos volatilizados pela refinaria de Paulínia como uma fonte importante destes HPAs de baixo peso molecular para os solos da região. Contudo, a associação de NAF com o fator 3 juntamente com BaP pode também indicar, neste caso, a origem pirogênica do naftaleno (Bucheli et al. 2004, Celino et al. 2008). O fator 2 e o fator 4 agruparam compostos presentes principalmente na queima de combustíveis veiculares (Ravindra et al. 2008, Callen et al. 2013).

Tabela 18. Analise factorial das concentrações de HPAs presentes no solo para todas as áreas do estudo. *Factor loadings* > 0,7, considerados como indicadores de forte associação dos HPAs aos fatores, estão destacados; valores abaixo de 0,55 foram omitidos.

| | Fator 1 | Fator 2 | Fator 3 | Fator 4 | | | |
|--------------------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|-----|-------------|
| NAF | 0,71 | BaA | 0,59 | NAF | 0,55 | FLU | 0,73 |
| ACE | 0,80 | CRI | 0,89 | BaP | 0,85 | BbF | 0,85 |
| FEN | 0,72 | DahA | 0,55 | | | | |
| ANT | 0,77 | | | | | | |
| FLT | 0,86 | | | | | | |
| PIR | 0,86 | | | | | | |
| Autovalor | 5,9 | 1,7 | 1,2 | 1,1 | | | |
| total de variância | 46% | 13% | 9% | 8% | | | |

Considerações finais

O nível de remoção de HPAs no solo foi maior na floresta de Campinas. Ainda, este maior acúmulo parece associado às propriedades físicas e químicas que diferem este solo em relação aos demais locais: textura argilosa, maior teor de matéria orgânica e presença de metais pesados.

A abordagem através do BG pode mostrar similaridades entre os principais compostos enriquecidos nos solos da região de estudo como um todo, evidenciando os HPAs-leves como os mais enriquecidos em Paulínia e HPAs-pesados em Campinas e Cosmópolis.

Adicionalmente, o monitoramento de HPAs no solo destes fragmentos pode auxiliar na indicação de possíveis origens de emissão de material particulado. O polo industrial petroquímico de Paulínia juntamente com a emissão veicular do entorno parecem ser as mais importantes fontes emissoras de HPAs verificados nos solos dessas florestas, enquanto que em Holambra os HPAs presentes no solo parecem ser provenientes principalmente da queima de biomassa. Contudo, é importante reforçar que a área de estudo é submetida a diversas atividades existentes na região, devendo ser considerada a mistura complexa de poluentes emitidos juntamente com ação de fatores ambientais, destacando que possíveis inferências sobre a origem dos HPAs nestes solos devem ser avaliadas com cautela.

Capítulo 6

Discussão Geral

Discussão Geral

Os HPAs, devido a suas propriedades físico-químicas, podem permanecer acumulados por longos períodos em frações orgânicas dos ecossistemas, como vegetação, solo e sedimentos (Cotta et al. 2009). O aporte atmosférico de HPAs aos ecossistemas ocorre tanto por deposição seca quanto úmida. A vegetação e solo atuam como grandes “reservatórios”, realizando a remoção desses compostos orgânicos e os imobilizando na biomassa viva (Ravindra et al. 1998; Terzaghi et al. 2013) ou na camada superficial do solo, onde se encontra alto teor de matéria orgânica, como indicado por Desalme et al. (2013), em artigo de revisão sobre o tema, e por Lopes et al. (2015) para metais pesados no solo da região do presente estudo.

Daí a importância de se avaliar o impacto destes nos diferentes compartimentos de ecossistemas antropizados. Contudo, a maioria dos estudos devotados ao tema objetivou determinar o nível de acúmulo desses compostos em compartimentos específicos do ecossistema, tais como os realizados por Lemieux et. al. 2003, Huang et. al. 2009, Andrade et. al. 2010 e Callén et al. 2010, que determinaram o acúmulo de HPAs na vegetação e Gonzales-Vila et al. 1991, Wilcke et al. 2003, Bucheli et al. 2004 e Bourotte et al. 2009, que avaliaram a poluição de solo por tais compostos. Falta, ainda, uma abordagem ecossistêmica mais ampla, visando a avaliar a distribuição proporcional dos HPAs de origem antropogênica nos diferentes compartimentos, assim como dimensionar o balanço entre o aporte destes ao ecossistema, via deposição seca e úmida, e sua remoção pela vegetação e solo.

Procurou-se dar esta visão ecológica aos resultados do monitoramento realizado na Região Metropolitana de Campinas (RMC), que será discutida neste último capítulo, para dois fragmentos florestais, o de Paulínia, que está situado próximo ao polo

industrial e o de Campinas, afetado por fontes urbanas de emissão de poluentes, onde as seguintes matrizes ambientais puderam ser coletadas: MP10 (partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm) e água de chuva, ambos responsáveis pelo aporte dos HPAs nos ecossistemas florestais; folhagem de árvores e solo, como compartimentos florestais passíveis de remover os HPAs da atmosfera. Os seguintes aspectos foram abrangidos nessa análise ecológica: 1) procurou-se analisar a contribuição relativa de cada HPA para a Σ HPAs (expressa em %; fig. 45 e 46); 2) com base nos valores médios de enriquecimento, buscou-se observar a dinâmica dos HPAs nos fragmentos florestais (figs. 47 e 48); 3) procurou-se correlacionar valores de HPAs encontros no solo e nas plantas (fig. 49); e 4) com base na estimativa das razões entre alguns HPAs, apontaram-se as principais origens dos HPAs lançados no ambiente (figs. 50 e 51).

As figuras 45 e 46 apresentam resumos da contribuição relativa de cada HPA para a Σ HPAs (expressa em %) nos fragmentos florestais de Paulínia e Campinas.

Em Paulínia, houve uma maior proporção de HPAs-leves (com até 3 anéis: NAF, ACE, FLU, FEN, ANT, FLT) em relação aos HPAs-pesados, para ambos os períodos estudados e para as quatro matrizes avaliadas (em média, 67% no MP10 e chuva, 71% nas plantas e 83% no solo) (fig. 43). Essa mesma tendência foi observada no fragmento de Campinas. Os seis HPAs-leves analisados representaram, em média, 63%, 78%, 59% e 76% da somatória de concentrações de HPAs obtidas respectivamente no MP10, água de chuva, plantas e solo (fig. 44). Portanto, maiores proporções de HPAs-leves em relação à Σ HPAs foram observadas no MP10, plantas e solo de Paulínia do que as observadas nas mesmas matrizes coletadas no fragmento de Campinas.

Ainda, no fragmento florestal de Paulinia, pode-se destacar que: NAF, ACE, FLU e CRI (este último só no período úmido) foram os compostos que mais preponderaram no MP10 em relação à ΣHPAs encontrada nessa matriz; NAF, ACE, FLU e PIR preponderaram na água de chuva; NAF, ACE, FLU, CRI e BghiP preponderaram nas plantas e NAF, ACE, FLU e FEN preponderaram no solo (fig. 43). No fragmento florestal de Campinas, destaca-se que: NAF, ACE, FLU e CRI também foram os compostos que mais preponderaram no MP10 em relação à ΣHPAs encontrada nessa matriz; NAF, ACE, FLU e FLT preponderaram na água de chuva; NAF, ACE, FLU, CRI e BghiP preponderaram nas amostras foliares e NAF, ACE, FLT, FEN e BghiP preponderaram no solo.

Nota-se, portanto, que HPAs com 2 anéis (NAF, ACE, FLU) foram os que contribuíram mais para ΣHPAs em todas as matrizes analisadas nos dois fragmentos, confirmando que são compostos ubíquos na atmosfera na região, assim como em outras localidades (Ravindra et al. 2008). A volatilização a partir de derivados brutos do petróleo em parques de indústrias petroquímicas é a principal fonte de HPA-leves para a vegetação remanescente de regiões inseridas em áreas industriais (Wu et al. 2014). Além disso, CRI e BghiP pareceram ser marcadores da poluição ambiental por MP10, sendo retidos pelas plantas e solo em maiores proporções do que outros HPAs.

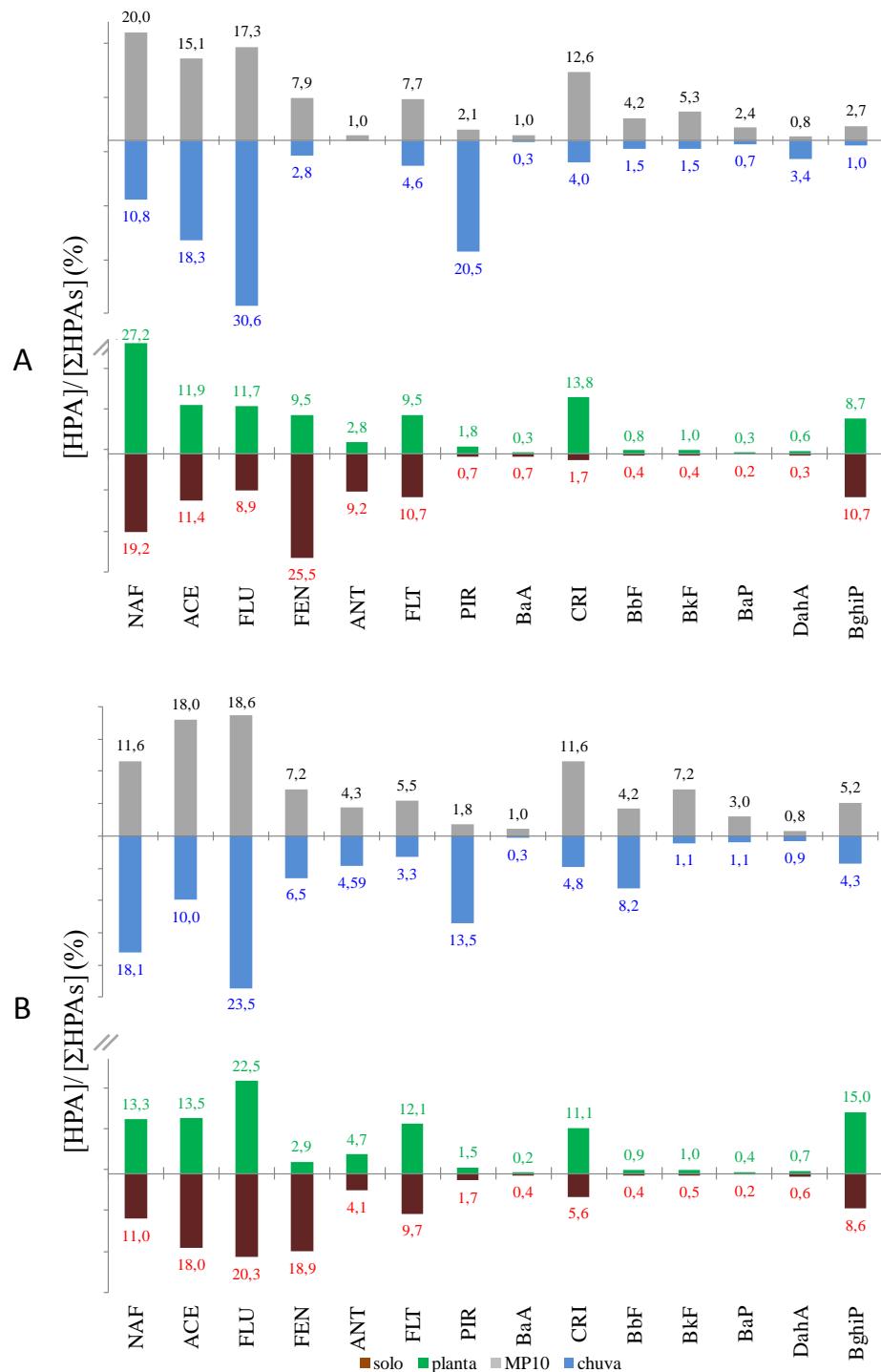


Figura 45. Contribuição relativa de cada HPA para a Σ HPAs (%) nas quatro matrizes avaliadas em Paulínia durante os períodos secos (A) e úmidos (B). Obs: o composto antraceno (ANT) não foi encontrado em amostras de água de chuva durante os períodos secos.

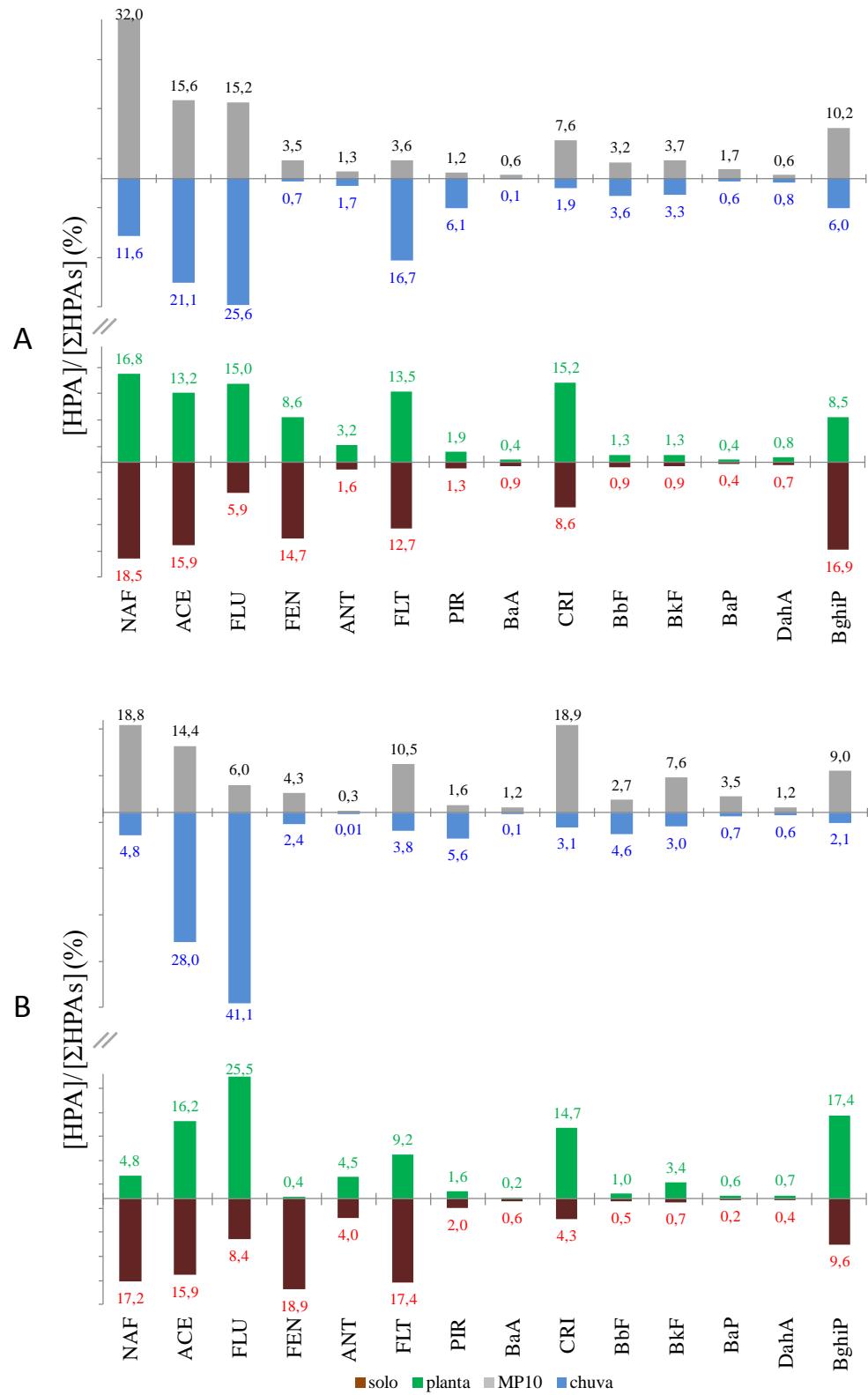


Figura 46. Contribuição relativa de cada HPA para a Σ HPAs (%) nas quatro matrizes avaliadas em Campinas durante os períodos secos (A) e úmidos (B).

Modificações espaciais e temporais nas concentrações de HPAs foram avaliadas para estimar seu aporte (material particulado, deposição seca e úmida) nos fragmentos florestais de Campinas e Paulínia. Foi avaliada, também, a remoção da atmosfera destes compostos pelas árvores (especificamente, folhas de *P. gonoacantha*) e solo destas florestas e em mais dois outros fragmentos, localizados em Cosmópolis e Holambra, onde não houve medição do aporte de deposição seca-úmida e MP10. Diferenças sazonais foram evidentes em todos os locais avaliados, contudo espacialmente não foi possível verificar diferenças significativas nos conteúdos Σ HPAs, indicando que os 4 fragmentos florestais estão submetidos as mesmas fontes emissoras de HPAs.

O cálculo de concentrações de fundo (referidas usualmente como background-BG na literatura) se tornou importante ao permitir estabelecer de forma equitativa quais HPAs estiveram mais presentes em cada local. As diferenças entre os fragmentos florestais foram apontadas ao se calcular uma razão entre a concentração dos HPA em cada amostra coletada nos fragmentos florestais e as respectivas concentrações BG, que gerou um valor de enriquecimento. Estas diferenças foram discutidas nos capítulos anteriores. As figuras 47 e 48, incluídas neste último capítulo, resumem os valores médios de enriquecimento apenas para os fragmentos de Paulínia e Campinas, buscando observar a dinâmica dos HPAs nos fragmentos florestais, considerando o MP10 e água de chuva como vias de aporte destes compostos às florestas e o solo e plantas arbóreas (*P. gonoacantha*) como compartimentos passíveis de remover esses compostos.

Em Paulínia, o aporte de HPAs aconteceu preponderantemente através do MP10, apresentando 13 HPAs enriquecidos acima do BG, tanto durante os períodos úmidos como nos secos. Porém, nestes últimos encontraram-se valores mais altos de enriquecimento (enriquecimentos ≥ 4 para NAF, FLU, FEN, PIR e BaP) do que nos períodos úmidos (enriquecimentos ≥ 2 para FLU, FEN, BkF e BaP). Os compostos com

valores médios de enriquecimento abaixo do BG foram ANT durante períodos secos e FLT nos períodos úmidos para MP10. Contudo, a água de chuva contribuiu para aumentar o aporte apenas de NAF nos dois períodos de amostragem (3,9, no período seco e 5,9 no úmido) (Fig. 47).

A remoção pela floresta ocorreu principalmente através das plantas (folhas de *P. gonoacantha*) durante os períodos secos, quando 11 HPAS estavam com valores médios acima do BG (enriquecimentos ≥ 2 para NAF, FEN e ANT), enquanto que para o solo a maioria estava abaixo dos valores de BG, exceto NAF (1,5), ANT (2,9), FLT (1,8) e BaA (1,3). Já durante os períodos úmidos, o acúmulo foi similar nas plantas e no solo, mas inferior ao verificado nos períodos secos. Ambas as matrizes coletadas nos períodos úmidos apresentaram valores médios de enriquecimento superiores ao BG para NAF (solo: 1,1; folhas: 1,6), ACE (solo: 1,4; folhas: 1,0), FLU (solo: 1,9; folhas: 1,3), ANT (solo: 1,7; folhas: 2,3) e FLT (solo: 2,1; folhas: 1,0), todos compostos com até 3 anéis aromáticos, novamente demonstrando que esta região apresenta poluição maior de HPA-leves. O ANT é o HPA com maior possibilidade de se fotodegradar devido a sua instabilidade na atmosfera em relação aos outros 13 HPAs estudados, sendo considerado por alguns autores como um bom indicativo de proximidade entre a fonte de emissão de HPAs e o local onde foi encontrado fato (Behymer & Hites, 1988; Yunker et al. 2002). Considerando que o material particulado permanece mais tempo em suspensão na atmosfera durante o período seco, ficando mais exposto à radiação solar, a maior fotodegradação do ANT deve ter ocorrido durante os períodos secos (fig 47).

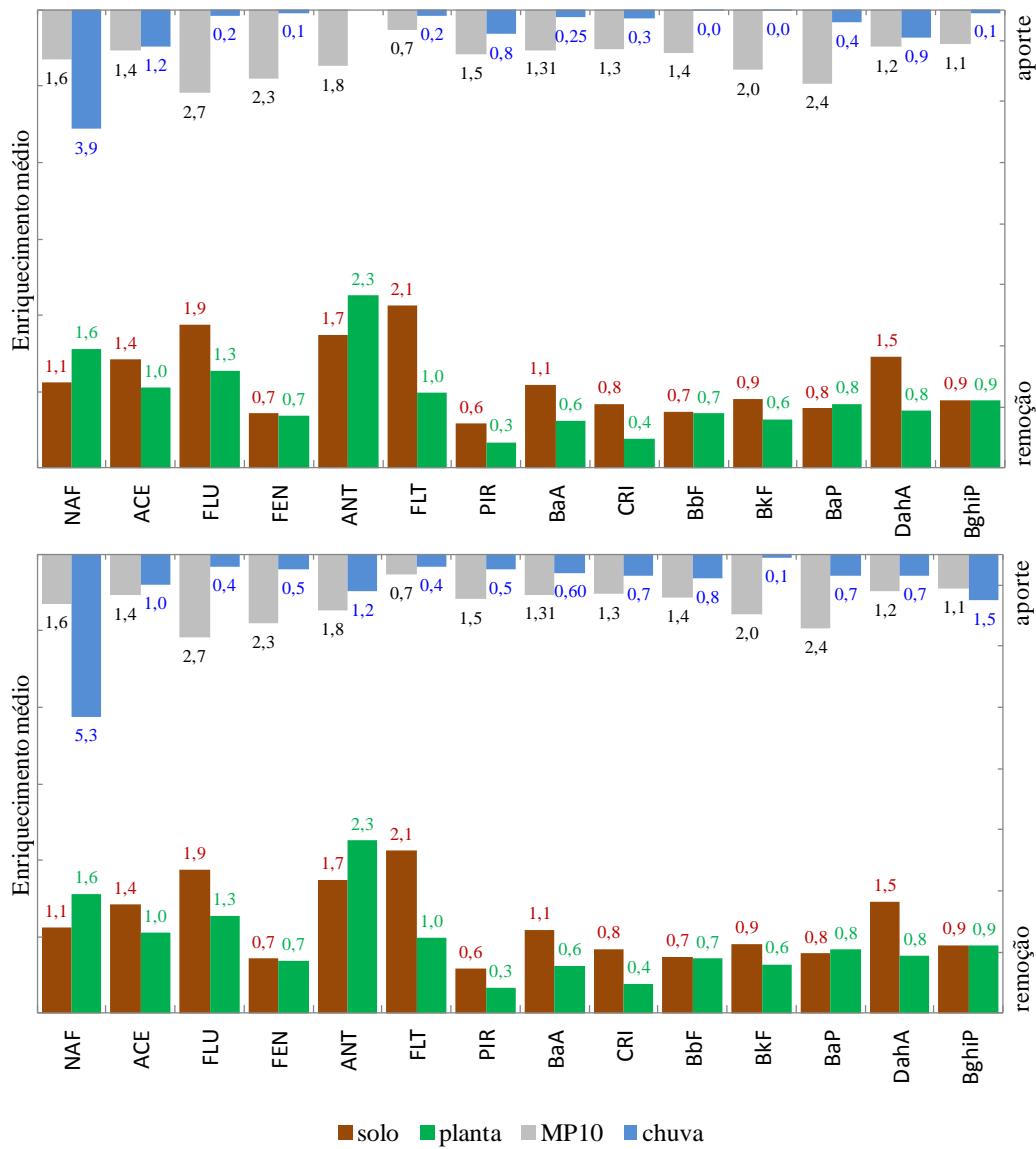


Figura 47. Valores médios de enriquecimento para cada HPA nas quatro matrizes avaliadas em Paulínia durante os períodos secos (acima) e úmidos (abaixo). Valores acima de 1 representam concentrações acima do background da região. Obs: o composto antraceno (ANT) não foi encontrado em amostras de água de chuva durante os períodos secos para este local.

Em Campinas, durante os períodos secos, concentrações acima do BG para MP10 ocorreram para 7 HPAs (NAF: 4,1, ACE: 1,1, FLU: 2,1, BbF e BkF: 1,0, BaP: 1,4 e BghiP: 1,7). Durante os períodos úmidos, o MP10 foi enriquecido acima do BG para 8 compostos (NAF: 2,0, PIR: 1,1, BaA: 1,2, CRI: 1,6, , BkF: 1,7, BaP: 2,4, DahA: 1,4 e BghiP: 1,3). Portanto, o aporte de HPAs via MP10 ao fragmento de floresta de

Campinas foi menor do que o registrado no fragmento de Paulínia. A entrada de BghiP na floresta de Campinas, via água de chuva foi maior do que via MP10, tanto nos períodos secos (concentração média 7,5 vezes acima do respectivo BG) quanto úmidos (concentração média 3,7 vezes acima dos respectivos BG). A água de chuva coletada durante os períodos secos também foi bastante enriquecida com NAF (8,8 vezes acima do BG). Ainda, houve nesse período algum aporte de FLT acima do valor BG pela chuva (enriquecimento de 4,6). Portanto, o aporte de HPAs via MP10 ao fragmento de floresta de Campinas foi evidentemente menor do que o registrado no fragmento de Paulínia (fig. 48).

A interface de poluição dos HPAs entre a atmosfera e a floresta de Campinas pareceu estar mais associada ao acúmulo foliar do que ao acúmulo no solo durante os períodos secos. Considerando a remoção da atmosfera destes HPAs através das folhas de *P. gonoacantha* nos períodos secos, os valores médios enriquecidos foram acima do BG para quase todos os compostos, variando entre 3,5 para FEN e 1,2 para BaP. Apenas para PIR, CRI e BghiP, as razões médias entre a concentração medida nas amostras e a concentração BG foram inferiores a 1. Já no solo, nos períodos secos, houve acúmulo acima do BG apenas para FLT (1,4) e BaA (1,3). O panorama mudou completamente nos períodos úmidos. Estimaram-se valores médios de enriquecimento maiores no solo para quase todos os compostos, exceto PIR e CRI (variando entre 5,3 para FLT e 1,1 para FLU), do que nas plantas, que acumularam somente 6 HPAs (ACE, FLU, ANT, BkF, BAP e BghiP) acima da concentração de fundo estimada (enriquecimento máximo de 2,4 para ANT e BkF) (fig.48). Assim, durante os períodos úmidos, é provável que tenha ocorrido a “lavagem” dos HPAs retidos mais superficialmente nas folhas de *P. gonoacantha*, na floresta em Campinas, sendo carregados para o solo pela água de chuva e ali acumulados, devido às suas características físicas (mais argiloso) e químicas

(maior teor de matéria orgânica) mais favoráveis a esse acúmulo, conforme descreveram Lopes et al. (2015). Além disso, o enriquecimento dos compartimentos da vegetação e solo dessa floresta por HPAs-pesados indica que as fontes de HPAs provavelmente são mais de origem pirogênica, provenientes principalmente da emissão veicular, visto que esta está muito próxima a rodovias com grande fluxo de veículos leves e pesados. Destaca-se, também, o aporte adicional durante os períodos secos de HPAs provenientes de áreas com queimadas registradas por satélite na região (detalhes Cap.1 “Região de estudo”) (fig.48).

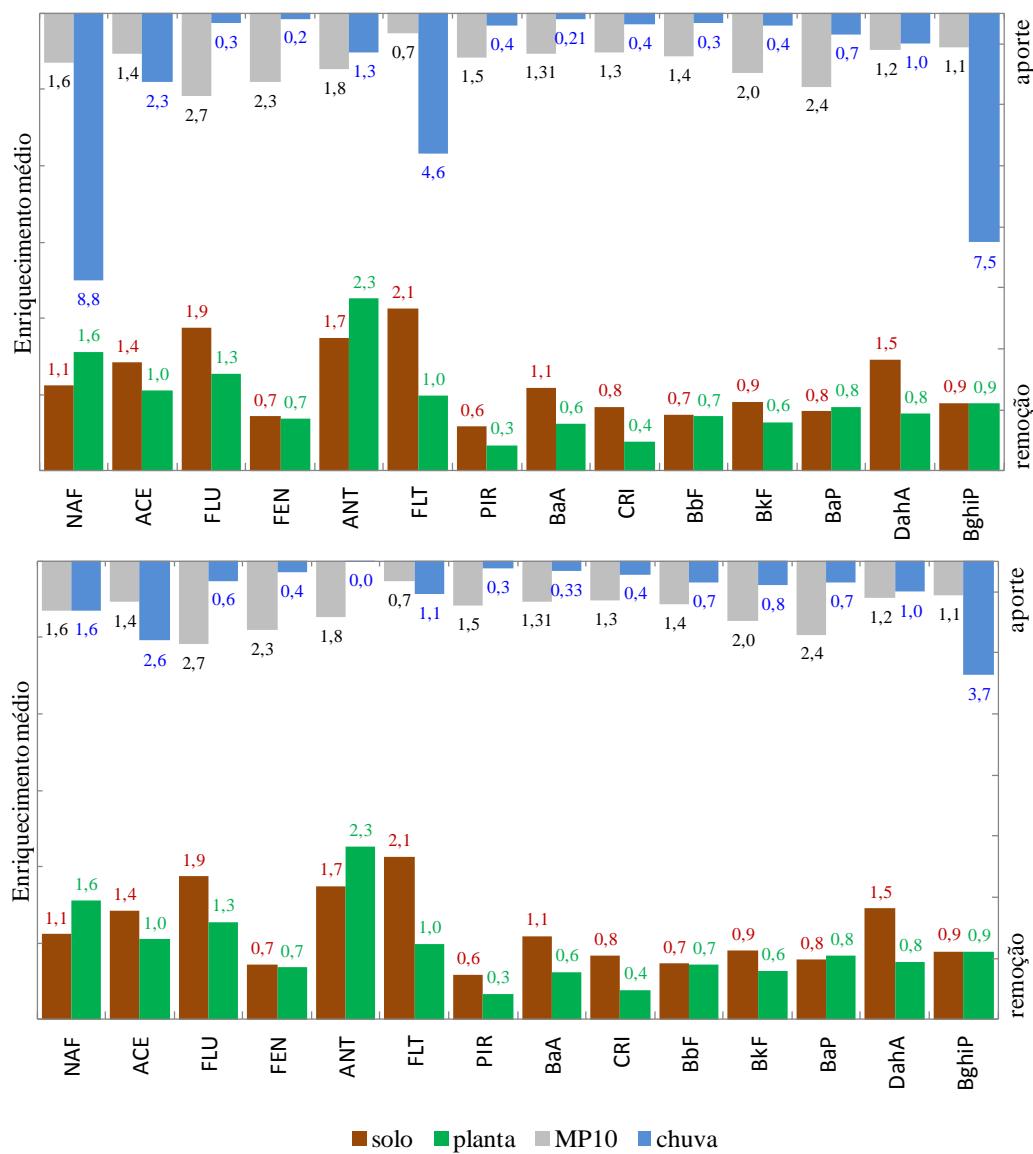


Figura 48. Valores médios de enriquecimento para cada HPA nas quatro matrizes avaliadas em Campinas durante os períodos secos (A) e úmidos (B). Valores acima de 1 representam concentrações acima do background da região.

Pensando na interface atmosfera-planta-solo, vale ainda lembrar que a serapilheira, camada de material orgânico em decomposição sobre o solo, talvez possa funcionar como uma barreira físico-química a mais contra a incorporação dos HPAs no solo durante os períodos secos, uma vez que as florestas da região apresentam grande número de espécies decíduas, que derrubam suas folhas em épocas mais secas, ajudando a explicar os menores valores de HPAs encontrados no solo durante os períodos secos. Contudo, tal suposição não pode ser confirmada pela literatura, uma vez que os estudos voltados à análise do acúmulo de HPAs em serapilheira são raros, especialmente nas regiões tropicais (Krauss et al. 2005, Shen et al. 2013).

P. gonoacantha, que foi a espécie que apresentou maior acúmulo foliar de HPAs entre as demais espécies avaliadas, reteve mais HPAs nos períodos secos, coincidindo com os maiores níveis destes no material particulado (MP10). Já as maiores concentrações totais de HPAs nas amostras de deposição total (água de chuva+deposição seca) e solo foram encontradas durante os períodos úmidos. Esta observação novamente indica que, para o solo, o veículo principal de aporte de HPAs parece ser a água de chuva, enquanto que o material particulado parece ser a principal via de deposição sobre as superfícies foliares das plantas.

Uma análise de regressão linear foi feita buscando verificar se essa relação aparentemente negativa entre HPAs presentes em amostras de plantas e em amostras de solo seria significativa. Para esta análise, foram utilizados valores absolutos da concentração total de HPAs das plantas e do solo de cada local de coleta, uma vez que ambos foram coletados no mesmo dia em locais muito próximos. Apenas 3% da

variabilidade da concentração de HPAs no solo foram explicados linearmente pela variação na concentração foliar, apresentando uma relação negativa e não significativa entre as variáveis, como mostra a figura 49 ($r^2 = 0,037$; $p = 0,228$). Essa fraca relação indica, neste caso, que o solo não seria a fonte principal de poluição dos HPAs encontrados nas folhas das plantas avaliadas, tanto pela entrada dos HPAs via raízes como também pela ressuspensão do solo. Em estudo realizado sob condições controladas, Wild e colaboradores (2005) concluíram que os HPAs-leves, como fenantreno e antraceno, foram primeiramente ligados à epiderme da raiz e, em seguida ao córtex da raiz de *Zea mays* e *Triticum aestivum*, em solos acrescidos de mistura de HPAs-padrão. Houve também evidências de translocação lenta das raízes para a parte aérea desses HPAs. O FEN, por exemplo, foi detectado na parte aérea pela primeira vez somente após 56 dias do tratamento de HPAs no solo. Em geral, a translocação destes ocorre por movimentos laterais dominados por fluxo apoplástico, ou seja, através da difusão entre os espaços intercelulares, o que pode ser visualizado por microscopia com fluorescência em tecidos vivos (TPEM).

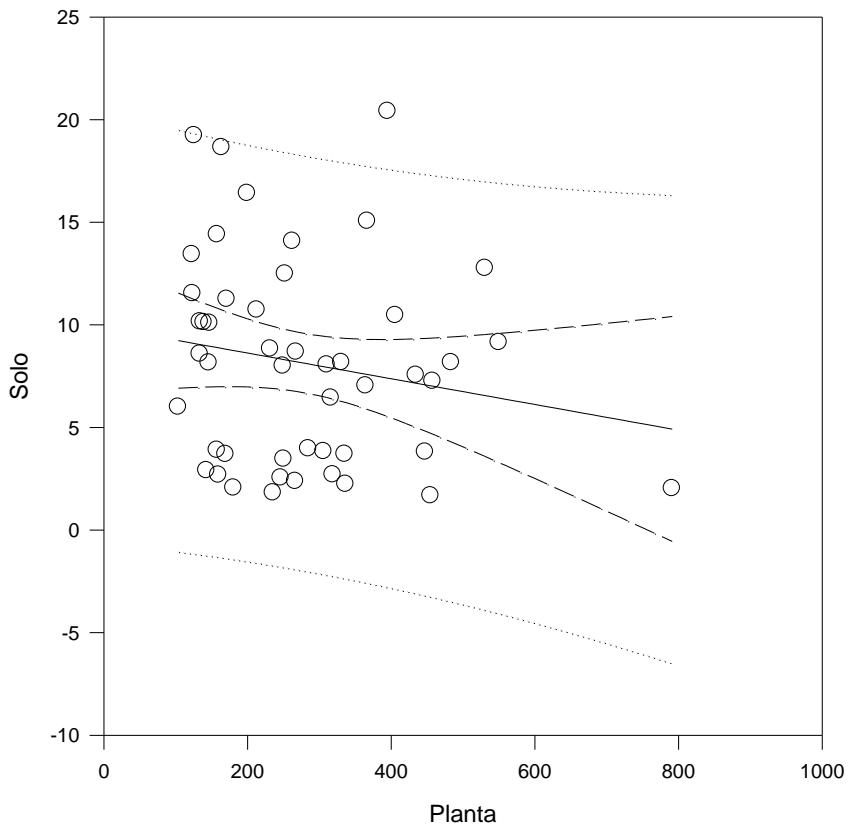


Figura 49. Gráfico de regressão linear entre concentrações totais de HPAs encontradas nas folhas de *P. gonoacantha* e concentrações totais do solo. Equação da reta: raiz(solo) = 9,881 - (0,00627 * Planta)

É importante lembrar, ainda, que muitos fatores podem interferir nessa relação solo-planta-HPAs. Por exemplo, a matéria orgânica contida no solo e a presença de nódulos e micorrizas associadas a raízes de diferentes espécies podem reter certos HPAs. Microorganismos do solo que realizam a biodegradação de HPAs, e/ou organismos que produzem naftaleno, também podem interferir ou modificar o conteúdo de alguns HPAs no solo (Desalme et.al., 2013; Meire et.al., 2008). Como previamente discutido no capítulo 5, as propriedades do solo de Campinas, principalmente a sua textura argilosa e seu maior conteúdo de matéria orgânica, aparentemente foram os principais fatores de enriquecimento nas concentrações de alguns destes HPAs no solo deste fragmento florestal; contudo, como não houve diferenças significativas entre os

fragmentos, supõe-se que a principal fonte de entrada de HPAs no solo possa ser a deposição atmosférica.

As razões entre alguns compostos podem ser utilizadas para apontar qual a principal origem dos HPAs lançados no ambiente, entre petrogênicas e pirogênicas. Estas últimas, algumas vezes são também referidas como provenientes de queima de óleo diesel, gasolina ou biomassa. Assim, calcularam-se as razões de concentração entre FLT, PIR, ANT, FEN, BbF e BkF nas amostras de água de chuva e MP10 (matrizes indicadoras de aporte atmosférico), solo e folhas de *P. gonoacantha*, para todos os períodos avaliados. Em seguida, essas razões foram plotadas em gráficos de dispersão, a fim de encontrar combinações entre duas razões nas diferentes matrizes que melhor evidenciassem a origem dos HPAs na região de estudo (figs. 50 e 51).

Entre as diferentes possibilidades testadas, optou-se primeiramente por apresentar na figura 50 os gráficos de dispersão entre a razão $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PIR})$ e a razão $\text{ANT}/(\text{ANT}+\text{FEN})$, estimadas para as matrizes indicadoras de aporte atmosférico, folhas de *P. gonoacantha* e solo, para indicar possíveis fontes emissoras destes compostos. A escolha foi baseada no fato destes compostos terem sido encontrados em todas as matrizes e de existirem valores previamente selecionados em estudos controlados e de campo (Yunker et al. 2002; Pies et al., 2008; Ravindra et al. 2008; Wu et al. 2014) para embasar a discussão sobre as possíveis fontes de emissão na região de estudo.

O gráfico 50A apresenta, os dados de aporte atmosférico se apresentaram dispersos e sem evidência de separação dos locais (símbolos); as unidades amostrais estão em maior quantidade nos quadrantes 3 e 4, sugerindo que a maior parte dos dados seja proveniente de origem pirogênica.

No gráfico 50B, os dados de acúmulo foliar se apresentaram agrupados nos quadrantes 3, 4 e 5, porém novamente sem diferença entre os locais. A maior parte dos

valores estão agrupados no quadrante 5, que indica origens distintas de acordo com as razões utilizadas, sendo petrogênica, de acordo com os valores da razão ANT/(ANT+FEN) e pirogênica em função da razão FLT/(FLT+PIR).

No gráfico 50C, os dados de acúmulo de HPAs no solo se apresentaram agrupados de forma muito similar à dispersão descrita para os dados de acúmulo foliar, permanecendo mais concentrados no quadrante 5, que indica também a mistura entre fontes pirogênicas e petrogênicas. Além disso, a semelhança dos gráficos propostos para as plantas e o solo parece indicar que os HPAs acumulados nesses compartimentos do ecossistema são de mesma origem, como já visualizado pela a análise de regressão, provavelmente da poluição atmosférica. Cabe lembrar que o antraceno, dentre os HPAs estudados, tem maior instabilidade na atmosfera e isto poderia contribuir para as alterações nos valores desta razão, principalmente durante os períodos secos, em que são observadas baixa nebulosidade e consequente alta radiação incidente sobre os componentes atmosféricos (Behymer & Hites, 1988; Yunker et al. 2002).

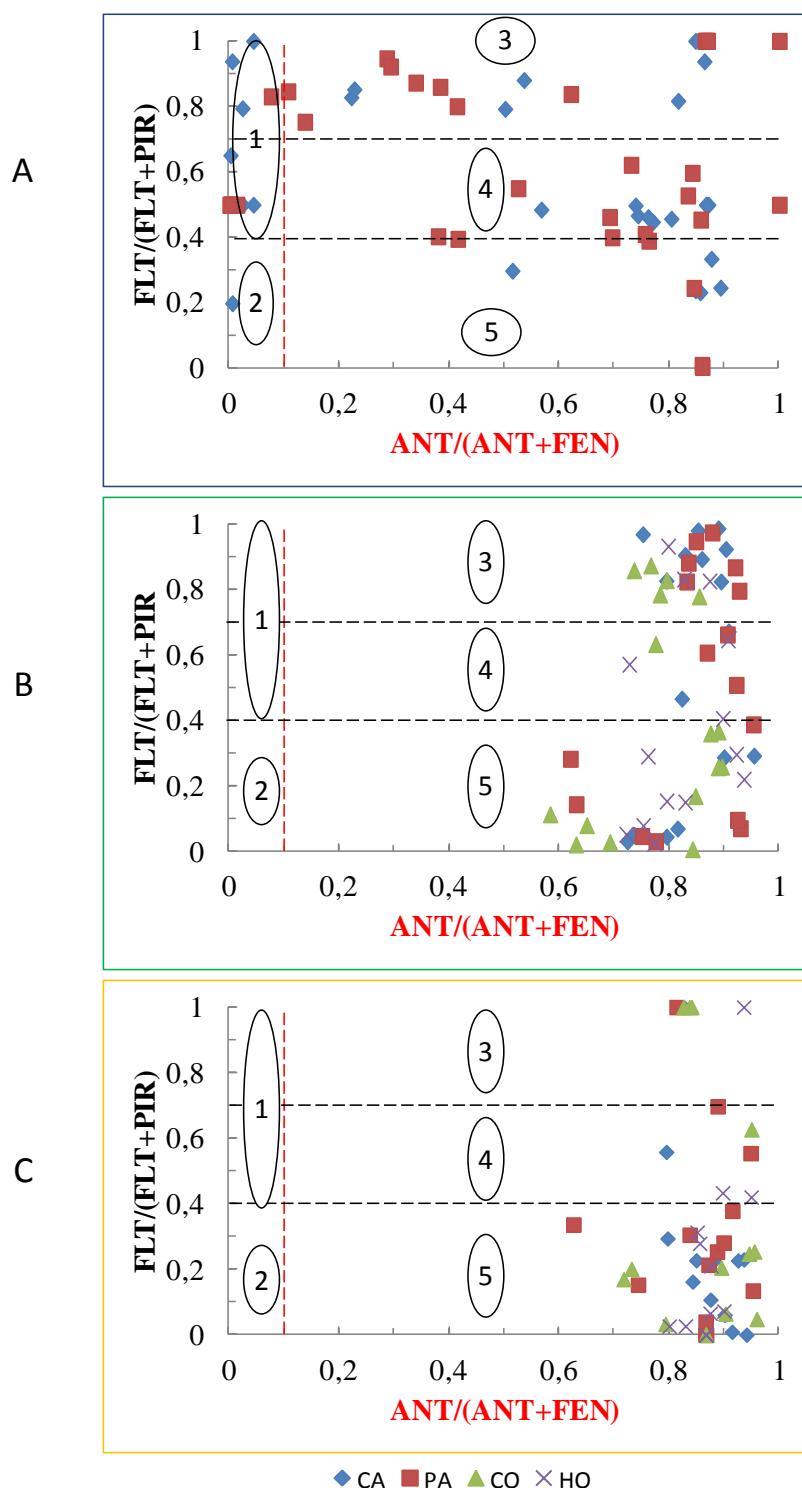


Figura 50. Gráficos de dispersão utilizando razões entre HPAs. A-Aporte atmosférico (chuva, deposição seca e MP10); B-Planta (folhas de *P. gonoacantha*); C-Solo. Símbolos diferenciam os locais (CA: Campinas; PA: Paulínia; CO: Cosmópolis; HO: Holambra). Linha tracejada vermelha separa razão ANT/(ANT+FEN) pela sua origem em: petrogênica (<0,1) e pirogênica (>0,1). Linhas tracejadas pretas separam razão FLT/(FLT+PIR) pela sua origem em: petrogênica (<0,4); emissão veicular (entre 0,4 e 0,6); combustão de biomassa (>0,7). Quadrantes indicam a correlação entre as razões: fontes petrogênicas (2); fontes pirogênicas (3 e 4); e fontes mistas (pirogênicas e petrogênicas) (1 e 5).

Os gráficos contidos na figura 51 correlacionam as razões FLT/(FLT+PIR) e BbF/(BbF+BkF) e apresentam valores limiares, que podem indicar possíveis fontes emissoras tomando como base os estudos de Yunker et al. 2002; Ravindra et al. 2008; Wu et al. 2014.

No gráfico 51A, os dados de aporte atmosférico também se apresentaram dispersos e sem evidência de separação dos locais (símbolos), como já havia sido destacado no gráfico A da figura 48. Porém, aqui as unidades amostrais estão em maior quantidade no quadrante 4, sugerindo que a maior parte dos dados sejam provenientes de origem pirogênica, mais especificamente emissão veicular. Em relação à emissão de veículos a diesel, alguns estudos propõem que a associação BkF e BbF é indicativa de queima deste tipo de combustível (Bourotte et al. 2005, Ravindra et al. 2008, Andrade et al. 2010, Callen et al. 2013). Abrantes e colaboradores (2004 e 2009), que estudaram a emissão dos HPAs de escapamentos de veículos durante a queima de combustíveis brasileiros, concluíram que 87% do total de HPAs emitidos por motores a diesel foram NAF, FEN e FLU, entre os HPAs-leves e CRI e BkF, entre os HPAs-pesados.

No gráfico 51 B, os dados de acúmulo foliar também se apresentaram agrupados nos quadrantes 3, 4 e 5, como visto nas razões anteriores, sem mostrar diferenças entre os locais. A maior parte dos valores ficaram agrupados entre os quadrantes 4 e 5, indicando origens distintas em função de cada uma das razões utilizadas e novamente a mistura de fontes pirogênicas e petrogênicas. No entanto, o maior número de unidades amostrais no quadrante 4 sugere que os quatro HPAs utilizados nesse gráfico (FLT, PIR, BbF e BkF) parecem ser provenientes de queima de combustíveis fósseis.

No gráfico 51 C, a maior parte dos dados de acúmulo de HPAs no solo se apresentaram concentrados no quadrante 4, indicando fontes pirogênicas provenientes de emissão veicular, o que fortalece a discussão de que esses 4 HPAs tenham a mesma

origem. Novamente é vista a semelhança entre a distribuição dos dados provenientes das plantas e do solo, reforçando a ideia de que estes HPAs acumulados na vegetação e no solo tenham a mesma fonte de aporte (atmosférico).

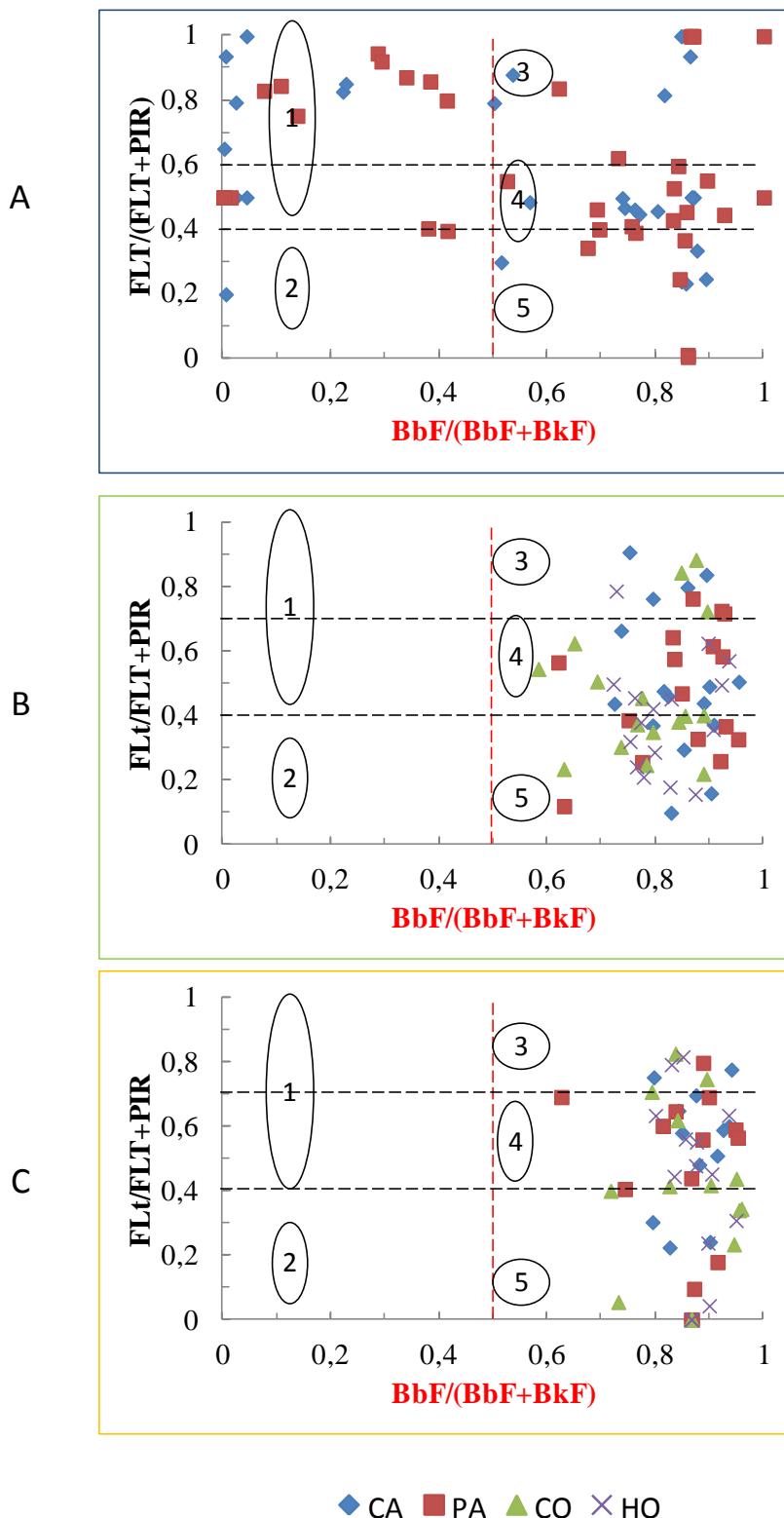


Figura 51. Gráficos de dispersão utilizando razões entre HPAs. A-Aporte atmosférico (chuva, deposição seca e MP10); B-Planta (folhas de *P. gonoacantha*); C-Solo. Símbolos diferenciam os locais (CA: Campinas; PA: Paulínia; CO: Cosmópolis; HO: Holambra). Linha tracejada vermelha separa razão $BbF/(BbF+BkF)$ pela sua origem em: petrogênica ($<0,5$) e pirogênica ($>0,5$). Linhas tracejadas pretas separam razão $FLT/(FLT+PIR)$ pela sua origem em: petrogênica ($<0,4$); emissão veicular (entre 0,4 e 0,6); combustão de biomassa ($>0,7$). Quadrantes indicam a correlação entre as razões: fontes petrogênicas (2) ; fontes pirogênicas (3 e 4); e fontes mistas (pirogênicas e petrogênicas) (1 e 5).

De uma maneira geral, estas razões indicaram também que as fontes de HPAs na região de estudo são, na maioria dos casos, mistas, podendo ter origem tanto petrogênica como pirogênica. Porém, estes marcadores devem ser utilizados com cuidado, pois as misturas contendo tais compostos são complexas, envolvendo vários HPAs em diferentes níveis de concentração. Além disso, os combustíveis comercializados no Brasil possuem composição muito diferente daqueles utilizados em países de clima temperado, onde se encontra a maioria dos estudos de emissões de HPAs (Abrantes et al. 2004 e 2009). Katsoyiannis e colaboradores (2011) realizaram um levantamento de estudos europeus que utilizavam as razões como indicativas de fontes de emissão e verificaram que, em regiões com complexidade de fontes emissoras de HPAs, estas razões podem se alterar muito, principalmente para aquelas que utilizam os HPAs de menor peso molecular, que apresentam maior instabilidade na atmosfera. Assim, os autores não recomendam o uso de estudo das razões nestes casos, e como a RMC apresenta tal situação, cabe avaliar com cautela estes últimos resultados.

Conclusões

Houve variação espacial e temporal na deposição seca (material particulado) e úmida (água de chuva) de HPAs na região de estudo. Os resultados indicaram que as concentrações de MP10, assim como as proporções de HPAs contidos nessa matriz foram maiores no local próximo a fontes industriais (Paulínia) do que no local mais afastado do polo industrial (Campinas). O período úmido de 2013 foi aquele em que houve maiores concentrações de HPAs, tanto para amostras de MP10 como para amostras de deposição total. Considerando apenas o aporte via deposição úmida, as concentrações de HPAs foram semelhantes em amostras coletadas em Campinas e Paulínia.

Entre as três espécies arbóreas selecionadas, *P. gonoachanta* foi a mais eficiente no acúmulo de HPAs na região de estudo, visto que as características químicas da cera epicuticular parecem favorecer a retenção destes compostos nas camadas foliares mais internas. Além disso, essa espécie foi capaz de indicar possíveis fontes emissoras através da análise comparativa entre os fragmentos florestais da região. O polo industrial petroquímico de Paulínia parece ser a mais importante fonte emissora de HPAs para a vegetação no seu entorno, considerando a folhagem de espécies arbóreas nos fragmentos florestais da região. Contudo, outras fontes como a emissão veicular, queima de gás natural e queima de biomassa também foram evidenciadas.

O nível de remoção de HPAs no solo foi maior na floresta de Campinas. Ainda, este maior acúmulo pareceu associado às propriedades físicas e químicas que diferem este solo em relação aos demais locais: textura argilosa, maior teor de matéria orgânica e presença de metais pesados. Houve similaridades entre os principais compostos enriquecidos nos solos da região de estudo, evidenciando os HPAs-leves como os mais enriquecidos em Paulínia e HPAs-pesados em Campinas e Cosmópolis. O polo

industrial petroquímico de Paulínia juntamente com a emissão veicular do entorno foram indicados como principais fontes emissoras de HPAs verificados nos solos dessas florestas, enquanto que em Holambra os HPAs presentes no solo pareceram ser provenientes principalmente da queima de biomassa.

Por meio da discussão dos resultados sob uma visão ecológica, foi possível inferir sobre a dinâmica entre os compartimentos estudados dos fragmentos florestais situados em Paulínia e Campinas. Em Paulínia o maior apporte proporcional dos HPAs avaliados ocorreu através do MP10, enquanto que em Campinas tanto MP10 quanto água de chuva contribuíram de forma similar para o aporte de HPAs na floresta local. Em relação aos HPAs encontrados nas folhas de *P. gonoacanta* e no solo, em ambos os locais a influência sazonal foi evidente. As folhas foram mais enriquecidas com HPAs durante os períodos secos e o solo durante os períodos úmidos, fato mais evidente em Campinas, onde houve maior acúmulo destes no solo.

As razões entre alguns HPAs em todas as matrizes coletadas indicaram que as fontes de HPAs na região de estudo parecem ser, na maioria dos casos, mistas, podendo ter origem tanto petrogênica como pirogênica.

Referências bibliográficas

- Aamot E, Steinnes E & Schmid R. 1996. PAHs in Norwegian Forest soils: Impact of long range atmospheric transport. *Env. Pollution* 92: 275-280.
- Abbas et al. 2008. Genotoxic potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-coated onto airborne Particulate Matter (PM2.5) in human lung epithelial A549 cells. *Cancer Letters* 270: 144-155.
- Abdel-Aziz O, El Kosasy AM, El-Sayed Okeil, S.M. 2014. Comparative study for determination of some polycyclic aromatic hydrocarbons 'PAHs' by a new spectrophotometric method and multivariate calibration coupled with dispersive liquid-liquid extraction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 133:119–129.
- Abrantes R, Assunção JV, Pesquero CR, Bruns RE, Nóbrega RP. 2009. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. *Atmospheric Environment* 43: 648–654.
- Abrantes R, Assunção JV, Pesquero CR. 2004. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. *Atmospheric Environment* 38:1631-1640.
- Adams JM, Ahn S, Ainuddin N, Lee M-L. 2011. A further test of a palaeoecological thermometer: Tropical rainforests have more herbivore damage diversity than temperate forests. *Review of Palaeobotany and Palynology* 164: 60–66.
- Agrawal, M., Agrawal, S. B. 2000. Effects of air pollution on plant diversity. In: M. Agrawal, S. B. Agrawal (eds.). *Environmental pollution and plant responses*. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 137-152.
- Agudelo-Castañeda, D.M., Teixeira, E.C. 2014. Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM10. *Atmospheric Environment* 96, 186-200.
- Akyüz M, Çabuk H. 2010. Gaseparticle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment* 408:5550-5558
- Alam MS, Delgado-Saborit JM, Stark C, Harrison RM. 2013. Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. *Atmospheric Environment* 77: 24-35.
- Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H & Villenave E. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of the total Environment*. 384:280-292.

- Alkio M, Tabuchi TM, Wang X & Colon-Carmona A. 2005. Stress responses to polycyclic aromatic hydrocarbons in *Arabidopsis* include growth inhibition and hypersensitive response-like symptoms. *Journal of Experimental Botany*. 56: 2983 – 2994.
- Almeida F. 2006. Avaliação das fontes de emissão de material particulado na atmosfera da cidade de Cuiabá. Dissertação de Mestrado. Física e Meio Ambiente, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá.
- Amellal S, Boivin A, Ganier CP, Schiavon M. 2006. High sorption of phenanthrene in agricultural soils. *Agronomy for Sustainable Development*, Springer Verlag. 26 (2):99-106.
- Andrade MF, Miranda RM, Fornaro A, Kerr A, Oyama B, Saldiva P. 2012. Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual Atmos Health* 5:79–88
- Andrade SJ, Cristale J, Silva FS, Zocolo GJ, Marchi MRR. 2012. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 44:2913-2919
- Andrade SJ, Cristale J, Silva FS, Zocolo GJ, Marchi MRR. 2010. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 44:2913-2919.
- Arditsoglou A, Terzi E, Kalaitzoglou M, Samara C. 2003. A Comparative Study on the Recovery of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Fly Ash and Lignite Coal. *Environ Sci Pollut Res* 10(6):354 -356
- Arndt U & Schweizer B. 1991. The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries. In: zEllenberg et al. *Biological monitoring. Signals from the environment*. Vieweg. Eschborn, pp. 199-298.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.htmlS>.
- Augusto S, Mágua C, Matos J, Pereira M J & Branquinho C. 2010. Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: A comparison with soil, air and pine needles. *Environmental Pollution* 158, 483–489.

- Azevedo DA, Santos,CYM,Aquino Neto, FR. 2002. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. *Atmos. Environ.* 36,2383–2395.
- Bakker MI, Casado B, Koerselman JW, Toll J, Kolloffel C. 2000. PAHs in soils and plant samples from the vicinity of an oil refinery. *Science of the total env.* 263:91-100.
- Barber JL, Thomas GO, Kerstiens G, Jones KC. 2004. Current issues and uncertainties in the measurement and modeling of air-vegetation exchange and within-plant processing of POPs. *Env. Pollut.* 128: 99-138.
- Barra R, Castillo C, Torres JPM. 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the South American Environment. *Rev Environ Contam Toxicol* 191:1–22.
- Behymer TD, Hites RA. 1988. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash. *Environ Sci Technol* 22:1311–1319.
- Birgül A, Tasdemir Y, Cindoruk SS. 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research* 101:341-353
- Boffetta P, Jourenkova N & Gustavsson P. 1997. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Cancer Causes Control* 8: 444–472.
- Boitsov S, Jensen HKB, Klungsoyr J. 2009. Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea. *Marine Environmental*, 68:236–245
- Boström, C.E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrlund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K., Westerholm, R., 2002. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ. Health Perspect.* 110, 451-488. CEN (Comité Européen de Normalisation), 2005.
- Bourotte C, Forti MC, Taniguchi S, Bícego MC, Lotufo PA. 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment* 39:3799–3811.
- Bourotte C, Forti MC, Lucas Y, Melfi A. 2009 Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) concentrations in urban and natural forest soils in the Atlantic Forest (São Paulo State). *Anais da Academia Brasileira de Ciências* (2009) 81(1): 127-136.

- Bozlaker A, Muezzinoglu A, Odabasi M. 2008. Atmospheric concentrations, dry deposition and air–soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*: 153, 1093–1102
- Bucheli TD, Blum F, Desaules A, Gustafsson O. 2004 Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56: 1061–1076.
- Caiado MCS & Pires MCS. 2006. Campinas Metropolitana: transformações na estrutura urbana atual e desafios futuros. Campinas: Núcleo de Estudos de População. Unicamp. Textos Nepo disponível em: http://www.nepo.unicamp.br/textos/publicacoes/livros/vulnerabilidade/arquivos/arquivos/vulnerab_cap_10_pgs_275_304.pdf
- Callén MS, López JM, Iturmendi A, Mastral AM. 2013. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution* 183:166-174.
- Callén MS, Cruz MT, López JM, Mastral AM. 2010. PAH in airborne particulate matter. Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing Technology*.
- Callén, M.S., Cruz, M.T., López, J.M., Murillo, R., Navarro, M.V., Mastral, A.M. 2008. Long-Range Atmospheric Transport and Local Pollution Sources on PAH Concentrations in a South European Urban Area. Fulfilling of the European Directive. *Water Air Soil Pollut* 190:271–285.
- Camargo MCR & Toledo MCF. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. *Food Control*. 14: 49-53
- Cape JN. 2009. Plants as Accumulators of Atmospheric Emissions. *Developments in Environmental Sciences* 9: 61-98.
- Carvalho LRF, Souza SR, Korn M, Martins BS. 1995. Monitoring of the Ultrasonics Irradiation Effect on the Extraction of Airbone Particulate Matter by Ion Chromatography, *Anal. Chin. Acta*, 317:171–179.
- Castellano AV, Cancio JL, Alemán PS & Rodríguez JS. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International*. 29: 475-480
- Castelo G, Gerbino TC (1993) Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with an ion-trap mass detector and comparison with other gas chromatographic and high-performance liquid chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A* 642 (1-2), 351–357
- Caçalante RM, Lima DM, Correia LM, Nascimento RF, Silveira ER, Freire GSS, Viana RB (2008). Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a

determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da Costa do Ceará. *Química Nova* 31(6):1371–1377

Cavalcante RM, Sousa FW, Nascimento RF, Silveira ER, Viana RB. 2012. Influence of urban activities on polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation: Distribution, sources and depositional flux in a developing metropolis, Fortaleza, Brazil. *Science of the Total Environment* 414: 287–292

Cecinato A, Balducci C, Mastroianni D, Perilli M. 2012. Sampling and analytical methods for assessing the levels of organic pollutants in the atmosphere: PAH, phthalates and psychotropic substances: a short review. *Environ Sci Pollut Res* (2012) 19:1915–1926.

Cecinato A, Guerriero E, Balducci C, Muto V. 2014. Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. *Urban Climate*. Volume 10, Part 4, December 2014, Pages 630–643.

Celino JJ, Veiga IG, Triguis JA, Queiroz AFS. 2008. Fonte e Distribuição de Hidrocarbonetos do Petróleo nos Sedimentos da Baía de Todos os Santos, Bahia. *Braz. J. Aquat. Sci. Technol.*, n. 12, p. 31-38.

CETESB. 2013. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2013. São Paulo. 290 p. (Série Relatórios / CETESB, ISSN 0103-4103).

Chen BH, Wang CY, Chiu CP. 1996. Evaluation of Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Meat Products by Liquid Chromatography. *J Agric Food Chem* 44 (8):2244–2251

Chen HW. 2004. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water by Solid-Phase Microextraction and Liquid Chromatography. *Analytical Sciences*. 20, 1383–1388.

Chen L, Yong R, Xing B, Mai B, He J, Wei X, Fu J, Sheng G. 2005. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. *Chemosphere* 60: 879–890.

Chiu et al. 1997. Comparison of GC-MS and HPLC for Overcoming Matrix Interferences in the Analysis of PAHs in Smoked Food. *Chromatographia*, 44 (9/10), 497–503.

Collins,C., Fryer, M. & Grosso, A. 2006. Plant Uptake of non-ionic Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40, 45 - 52.

Correa SMBB, 2003. Distribuição contínua: Normal - propriedades, distribuição normal padrão, a Normal como aproximação da Binomial. Probabilidade e estatística. 2^a ed. - Belo Horizonte: PUC Minas Virtual: 85-92.

Cotta JAO, Rezende MOO, Landgraf MD (2009) Avaliação de solventes de extração por ultrassom usando-se cromatografia Líquida de alta eficiência para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solos poluídos. *Química Nova*. 32: 2026-2033.

- Dallarosa, J., Teixeira, E.C., Meira, L., Flavio Wiegand, F. 2008. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. *Atmospheric Research* 89(1-2), 76-92.
- De Martinis et al. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM 10 collected in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 36: 307–314.
- De Nicola F, MAISTO G, PRATI MV, ALFANI A. (2008). Leaf accumulation of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Quercus ilex* L. *Environmental Pollution* 153, 376–383
- De Temmerman L, Bell JNB, Garrec JP, Klumpp A, Krause GHM & Tonneijck A.G. 2004. Biomonitoring of air pollution with plants – considerations for the future. In: A. Klumpp, W. Ansel, G. Klumpp (eds.). *Urban Air Pollution, Bioindication and Environmental Awareness*. Cuvillier Verlag, Göttingen, pp. 337-373.
- Dean JR, Xiong G. 2000. Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique. *Trends Anal. Chem.* 19:553-564.
- Demircioglu E, Sofuoğlu A, Odabasi M. 2011. Particle-phase dry deposition and air-soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 186:328–335
- Desalme, D., Binet, P., Chiapusio, G. (2013) Challenges in Tracing the Fate and Effects of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition in Vascular Plants. *Sci. Technol.*, 2013, 47 (9), pp 3967–3981.
- Dobrinas S, Semaghiul Birghila and Valentina Coatu. 2007. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in honey and propolis produced from various flowering trees and plants in Romania. *Food and Chemical Toxicology*. 47: 819-826
- Domingos M et al. (2002). Impactos de poluição atmosférica sobre remanescentes florestais. In: Bicudo DC, Forti MC, Bicudo CEM (eds) *Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI): Unidade de Conservação Ameaçada pela Urbanização de São Paulo*. Editora da SMA, São Paulo, pp 221–249
- Domingos M, Klumpp A, Klumpp G (1998) Air pollution impact on the Atlantic Forest at the Cubatão region, SP, Brazil. *Environmental Pollution*. 156: 11-15
- Domingos M, Klumpp A, Klumpp G (2002). Disturbances to the Atlantic rainforest in Southeast Brazil. In: Embersen L, Ashmore M, Murray F (eds) *Air Pollution Impacts on Crops and Forests. A global Assessment*. Air Pollution Reviews: Vol 4 Imperial College Press, London, pp 287–308
- Domingos M, Klumpp A, Rinaldi MCS, Modesto IF, Klumpp G, Delitti WBC, (2003b) Combined effects of air and soil pollution by fluoride emissions on Tibouchina

- pulchra Cogn., at Cubatao, SE Brazil, and their relations with aluminium. *Plant Soil* 249(2):297–308.
- Domingos M et. al. 2015. Searching for adequate biomarkers in native tree species to assess potential pollution effects on the highly diverse Atlantic Forest in SE-Brazil. *Environmental Pollution*. *In press*.
- Elson, D.M. Atmospheric pollution: a global problem. 2nd ed. Oxford: Blackwell; 1992. p.3.
- Emberson L. 2003. Air pollution impacts on crops and forests: an introduction. In: L. Emberson, M. Ashmore & F. Murray (eds.). *Air Pollution Impacts on Crops and Forests. A Global Assessment*. Air Pollution Reviews v. 4. Imperial College Press, London, pp. 3-29.
- EMBRAPA, 2014. LUPA-2008 Levantamento censitário de unidades de produção agrícola do Estado SP
- Erhardt W, Hopker K A, Fischer I. 1996. Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen (A method for evaluating the accumulation of air pollutants in standardized grass cultures). *UWSF- Z. Umweltchem. Okotox.* 8 (4) 237-240.
- Figueiredo AMG, Nogueira CA, Saiki M, Milian FM & Domingos M. 2007. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. *Environmental Pollution* 145: 279-292.
- Fon TYW, Noriatsu O, Hiroshi S. 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Aerosol of Higashi Hiroshima, Japan: Pollution Scenario and Source Identification. *Water, Air, and Soil Pollution* 182: 235-243.
- Freeman DJ & Cattell FCR. 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1581–1585.
- Fujita CK. 2009. HPAs em solo: Validação de método e avaliação da influência da queima de cana de açúcar na região de Araraquara. Dissertação de mestrado. Instituto de Química Unesp Araraquara. 154 pp.
- Galarneau E. 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment* 42:8139–8149.
- Godoy MLDP, Godoy JM, Roldão LA, Soluri DS, Donagemma RA. 2009. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment* 43:2366–2374
- González-Vila AG, Herrador MA, Asuero AG. 1991. Intra-laboratory testing of method accuracy from recovery assays. *Talanta* 48:729-736.

- Gratz LD, Bagley ST, Leddy DG, Johnson JH, Chiu C, Stommel P. (2000). Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *Journal of Hazardous Materials*, 74 (1-2), 37-46
- Gutjahr MR, Tarifa JR. 2004. Avaliação da qualidade do ar em Paulínia – SP. *Boletim Goiano de Geografia* 24 (1-2): 55-68
- He, J., Balasubramanian, R. 2010. Semi-volatile organic compounds (SVOCs) in ambient air and rainwater in a tropical environment: Concentrations and temporal and seasonal trends. *Chemosphere* 78, 742–751.
- Howsam M, Jones KC, Ineson P. 2000. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I- Concentrations and profiles. *Environmental Pollution* 108, 413–424.
- Huang D, Peng P, Xu Y, Deng Y & Deng H. 2009. Distribution and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation in Guangzhou, South China. *Journal of Environmental Sciences*. 21: 654-660.
- ICH - International Conference on Harmonizations. 1996. Guideline Q2B: Validation of Analytical Procedures: Methodology; International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Geneva, Switzerland.
- Itoh, N., Numata, M., Aoyagi, Y., Yarita, T. 2008. Comparison of low-level polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment revealed by Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction, and pressurized liquid extraction. *Analytica Chimica Acta* 612 (1), 44–52.
- ICP – Forest. 2006a. United Nations Economic Commission for Europe Convention on Long-range Transboundary Air Pollution - International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part III - A Sampling and Analysis of Soil.
- ICP – Forest. 2006b. United Nations Economic Commission for Europe Convention on Long-range Transboundary Air Pollution - International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part VI - Sampling and Analysis of Deposition.
- Jacques RJS, Bento FM, Camargo FAO. 2007. Biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. *Ciência e Natura*, UFSM, 29 (1): 7 - 24, 2007.

- Jouraeva VA, Johnson DL, Hassett JP, Nowak DJ. 2002. Differences in accumulation of PAHs and metals on the leaves of *Tilia x euchlora* and *Pyrus calleryana*. Environ. Pollut. 120: 331–338.
- Katsoyiannis A, Sweetman AJ, Jones KC. 2011. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: A critical evaluation using two decades of sources inventory and air concentration data from the UK. Environ. Sci. Technol., 45: 8897–8906.
- Kaupp H, Blumenstock M, McLachlan MS. 2000. Retention and mobility of atmospheric particle-associated organic pollutant PCDDs and PAHs in maize leaves. New. Phytol. 148:473-480.
- Kicinski HG, Adamek S, Kettrup A. 1989. Trace enrichment and HPLC analysis of PAHs in environmental samples, using solid phase extraction in connection with UV/Vis diode-array and fluorescence detection. Chomatographia 28:203-208.
- Klumpp A, Domingos M & Pignata ML. 2000. Air pollution and vegetation damage in South America: state of knowledge and perspectives. In: S.B. Agrawal & M. Agrawal (eds.). Environmental Pollution and Plant Responses. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 111-136.
- Klumpp A, Domingos M, Klumpp G & Guderian, R. 2001. Módulo de Vegetação. In: A poluição atmosférica e os danos à vegetação dos trópicos – a Serra do Mar como um exemplo (Klockhow, D., Vautz, W., Targa, H.J. Eds.). Governo do Estado de São Paulo – Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Gráfica CETESB. p. 151 – 185.
- Klumpp A, Klumpp G & Domingos M. 1996a. Bio-indication of air pollution in the tropics. The active monitoring programme near Cubatão, Brazil. Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft 56: 27-31.
- Klumpp A, Klumpp G, Domingos M. 1994. Active biomonitoring at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. Environmental Pollution 85:109-16.
- Krauss M. et al. 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. Environmental Pollution 135,143–154.
- Kulkarni P & Venkataraman C. 2000. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. Atmospheric Environment 34, 2785–2790.
- Lehdorff E, Schwark L. 2004. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler—Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Atmospheric Environment 38, 3793–3808.
- Lemieux PM, Lutesb CC & Santoianib DA. 2003. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. Progress in Energy and Combustion Science. 30:1-32

- Li Y, Chen B, Zhu L. 2010. Single-solute and bi-solute sorption of phenanthrene and pyrene on to pine needle cuticular fractions. *Environ. Pollut.* 158:2478-2484.
- Liu L, Liu Y, Lin J, Tang N, Hayakama K & Maeda T. 2007. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. *Journal of Environmental Sciences.* 19: 1-11
- Londoño, V.A.G., Reynoso, C.M., Resnik, S.L. 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) survey on tea (*Camellia sinensis*) commercialized in Argentina. *Food Control* 50, 31-37.
- Lopes MIMS, Santos AR, Camargo CZS, Bulbovas P, Giampaoli P, Domingos M. Soil chemical and physical status in semideciduous Atlantic Forest fragments affected by atmospheric deposition in central-eastern São Paulo State, Brazil. *Environmental Pollution*, Early View (online: Apr 22, 2015) - doi: 10.3832/ifor1258-007
- Lu, R. et al. 2005. Naphthalene distributions and human exposure in Southern California. *Atmospheric Environment* 39, 489–507.
- Malik, A., Singh, V.K., Singh, K.P. 2007. Occurrence and Distribution of Persistent Trace Organics in Rainwater in an Urban Region (India). *Bull Environ Contam Toxicol* 79, 639–645.
- Manning WJ & Feder WA. 1980. Biomonitoring air pollutants with plants. Applied Science Publishers Ltd. London, 28, 176-187.
- Manoli E & Samara C. 1999. Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. *Journal of Environmental Quality* 28, 176–187
- Marr CL, Kirchstetter WT, Harley RA 1999. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. *Environmental Science and Technology*. 33: 3091-3099.
- Martinis BS, Okamoto RA, Kado NY, Gundel LA, Carvalho LRF. 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. *Atmos Environ* 36: 307-314.
- Martinis BS, Okamoto RA, Kado NY, Gundel LA, Carvalho LRF. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. *Atmos Environ* 36: 307-314.
- Martorell I, Perelló G, Martí-Cid R, Castell V, Llobet JM & Domingo JL. 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in foods and estimated PAH intake by the population of Catalonia, Spain: Temporal trend. *Environment International*. 36: 424-432

- Masiol, M., Squizzato, S., Rampazzo, G., Bruno Pavoni, B. 2014. Source apportionment of PM_{2.5} at multiple sites in Venice (Italy): Spatial variability and the role of weather. *Atmospheric Environment*, 98, 78-88.
- McLachlan, M. S.: 1996, 'Bioaccumulation of Hydrophobic Chemicals in Agricultural Feed Chains', *Environ. Sci. Technol.* 30: 252–259.
- Meire RO, Azeredo A, Pereira MS, Torres JPM & Malma O. 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. *Chemosphere*. 73: S180-S185.
- Menichini E. 2003. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, B. Caballero, L. C. Trugo, and P. M. Finglas, Eds., Academic Press, Amsterdam, 4616.
- Miguel AH. 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon gasoline and diesel vehicles. *Env. Sci. and Technology* 32: 450–455.
- Miguel AH 2003. "Atmospheric" reactivity of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons collected in an urban tunnel. *Sci. of the Total Env.* 36: 305-311.
- Miranda, R., Tomaz, E.. 2008. Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil. *Atmospheric Research* 87(2), 147-157.
- Netto ADP, Barreto RP, Moreira JC, Arbilla G. 2007. Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Terminalia catappa L. (Combretaceae) bark from a selected heavy road traffic area of Rio de Janeiro City, Brazil. *Journal of Hazardous Materials* 142, 389–396.
- Netto ADP, Barreto RP, Moreira JC & Arbilla. 2000. Preliminary comparison of PAH in total suspended particulate samples taken at Niterói and Rio de Janeiro Cities, Brazil. *Bull. Environmental Contamination Toxicology*. 66: 36-43.
- Noordkamp ER, Grotenhuis JTC, Rulkens WH. 1997. Selection of an efficient extraction method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated soil and sediment. *Chemosphere*, 35:1907-1917.
- Ockenden WA, Steinnes E, Parker C, Jones KC. (1998). Observations on persistent organic pollutants in plants: implications for their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2721–2726.
- Oguntimehin I, Nakatani N, Sakugawa H. Phytotoxicities of fluoranthene and phenanthrene deposited on needle surfaces of the evergreen conifer, Japanese red pine (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.). 2008. *Environmental Pollution*. 154: 264-271
- Ohura T, Amagali T, Fusaya M, Matsushita H. 2004. Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan, *Environ. Sci. Technol.* 38: 49-55

- Oleszczuk, 2008. Phytotoxicity of municipal sewage sludge composts related to physico-chemical properties, PAHs and heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 69 (2008) 496–505. Revitt DM, Balogh T, Jones H (2013) Soil mobility of surface applied polycyclic aromatic hydrocarbons in response to simulated rainfall. *Environ Sci Pollut Res DOI 10.1007/s11356-013-2231-7.*
- Orecchio S. 2007. PAHs associated with the leaves of *Quercus ilex* L.: Extraction, GC-MS analysis, distribution and sources. *Atm Environ* 41:8669–8680.
- Orecchio S, Gianguzza A, Culotta L. 2008. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pinus* bark: analytical method and use for environmental pollution monitoring in the Palermo area (Sicily, Italy). *Environ Res* 107(3):337–371.
- Oyama BS. 2010. Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2010.
- Ötvös E, Kozák IO, Fekete J, Sharma VK & Tuba Z. 2004. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum cupressiforme*) in Hungary. *Science of the Total Environment*. 330: 89-99.
- Panther BC, Hooper MA, Tapper NJ. 1999. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4087-4099.
- Paraíba LC, Queiroz SCN, Maia AHN & Ferracini VL. 2005. Bioconcentration factor estimates of polycyclic aromatic hydrocarbons in grains of corn plants cultivated in soils treated with sewage sludge. *Science of The Total Environment*. 408: 3270-3276.
- Paterson S, Mackay D, Gladmann A. 1991. A fugacity model of chemical uptake by plants from soil and air. *Chemosphere* 23: 539–565.
- Peñuelas, J., Ribas, A., Gimeno, B. S. , Filella, I. 1998. Dependence of ozone biomonitoring on meteorological conditions of different sites in Catalonia (NE. Spain). *Environmental Monitoring and Assessment*. 56 (2): 221 – 224.
- Perelló G, Martí-Cid R, Castell V, Llobet JM & Domingo JL. 2008. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers, hexachlorobenzene and polycyclic aromatic hydrocarbons in various foodstuffs before and after cooking. *Food and Chemical Toxicology*. 47: 709-715
- Pies C, Hoffmann B, Petrowsky J, Yang Y, Ternes TA, Hofmann T. 2008. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* 72:1594-1601.
- Pilon-Smits E. 2005. Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology* 56: 15-39.

- Pio CA, Alves CA, Duarte AC. 2001. Identification, abundance and origem of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmos. Environ.* 35: 1365–1375.
- Prezolli PR, Tresmondi ACC de L. 2006. Inventário de emissões de compostos orgânicos voláteis de uma indústria petroquímica: Tanques de emissões fugitivas. *Engenharia Ambiental – Espírito Santo do Pinhal*. v. 3 (2): 58 - 72.
- Quiterio SL, Arbillia G, Bauerfeldt GF, Moreira JC. 2007. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM10) collected in Rio de Janeiro, Brazil. *Water Air Soil Pollut* 179:79–92
- Ravindra R, Krovvidi KR, Khan AA. 1998. Solubility parameter of chitin and chitosan. *Carbohydr. Polym.* 36: 121-127.
- Ravindra K, Sokhi R, Grieken RV. 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42:2895–2921.
- Rey-Salgueiro L, Martínez-Carballo E, García-Falcón MS, González-Barreiro C & Simal-Gándara J. 2009. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites in infant foods. *Food Chemistry*. 115: 814-819
- Rey-Salgueiro L, Martínez-Carballo E, García-Falcón MS, & Simal-Gándara J. 2008. Effects of a chemical company fire on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in plant foods. *Food Chemistry*. 108: 347-353
- Ribeiro CAO, Vollaire Y, Sanchez-Chardi A & Roche H. 2005. Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve, France. *Aquatic Toxicology*. 74: 53-69.
- Rinaldi MCS. 2011. Tese de doutorado: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em Cubatão, SP. Banco de teses da Universidade de São Paulo - São Carlos.
- Rinaldi MCS, Domingos M, Dias APL, Esposito JBN, Pagliuso JD. 2012. Leaves of *Lolium multiflorum* 'Lema' and tropical tree species as biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 79:139-147.
- Rogge WF, Hildemann L, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. 1993. Sources of "ne organic aerosol: 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology* 27, 2700-2711.
- Sant'Anna, S. M., Espósito, M. P., Domingos, M., Souza, S.R. 2008. Suitability of *Nicotiana tabacum* 'Bel W3' for biomonitoring photochemical compounds in São Paulo, Southeast Brazil. *Environmental Pollution* 151: 389-394.
- Schneider RP, Morano SC, Gigena MAC, Rocha RCS, Silva LR, Ellert N, Kataoka S, Katsuragi C, Rosa CS, Filho LCO. 2006. Contamination levels and preliminary assessment of the technical feasibility of employing natural attenuation in 5

- priority áreas of Presidente Bernardes refinery in Cubatão, São Paulo, Brazil. Environmental monitoring and assessment. 116: 21-52.
- Santin, D. A. 1999. A vegetação remanescente do município de Campinas (SP): mapeamento, caracterização fisionômica e florística, visando à conservação. Tese de Doutorado. Campinas: IB/UNICAMP.
- Santos CYM, Azevedo DA, Aquino neto FRA. 2012 Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. *Atmospheric Environment*, 36 (18): 3009-3019, 2002.
- Sanz, M.J., Sánchez, G., Calatayud, V., Minaya, M.A. , Cerveró, J. 2002. La contaminación atmosférica en los bosques: guía para la identificación de daños visibles por ozono. 1^a ed. Artegraf S.A, Madrid.
- Schönbuchner H, Guggenberger G, Peters K, Bergmann H & Zech W. 2001. Particle-size distribution of pah in the air of a remote Norway Spruce Forest in Northern Bavaria. *Water, Air, and Soil Pollution* 128: 355–367.
- Schreiber L, Schonherr J. 1992. Uptake of organic chemicals in conifer needles: sufarce absorption and permeability of cuticles. *Env. Sci. Technol.* 26:153-159.
- Souza KG, Carvalh LRF, Allen AG, Cardoso AA. 2014. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. *Atmospheric Environment* 83:193-201.
- Shen H, Huang Y, Wang R, Zhu D, Li W, Shen G, Wang B, Zhang Y, Chen Y, Lu Y, Chen H, Li T, Sun K, Li B, Liu W, Liu J, Tao S. 2013. Global Atmospheric Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from 1960 to 2008 and Future Predictions. Laboratory for Earth Surface Processes, College of Urban and Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, 47 (12), pp 6415–6424.
- Simcik MF, Eisenreich SJ, Lioy PJ. 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 33:5071-5079.
- Simoneit BRT. 2002. Biomass burning - A review of organic traces for smoke from incomplete combustion. *Applie Geochem.* 33(2):173-182.
- Simonich SL & Hites RA. 1994. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature*. 370:49-51.
- Sitaras IE, Bakeas EB, Siskos PA. 2004. Gas-particle partitioning of seven volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in a heavy traffic urban area. *Sci Total Environ* 327:249–254.
- Sitaras IE, Siskos PA. 2001. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece. *Polycycl Aromat Compd* 18(4):451–467.

- Smith DJT, Harrison RM. 1981. Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere. *Atmospheric Environment* 30:2513–2525.
- Sofowote UM, Allan LM, McCarry, BE. 2010. Evaluation of PAH diagnostic ratios as source apportionment tools for air particulates collected in an urban industrial environment. *Journal of Environmental Monitoring* 12: 417-424.
- Song YF, Jing X, Fleischmann S, Wilke B-M. 2002 Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils and sediments. *Chemosphere* 48:993–1001.
- Souza KG, Carvalh LRF, Allen AG, Cardoso AA. 2014. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. *Atmospheric Environment* 83:193-201.
- St-Amand, A.D., Mayer, P.M. & Blais, J.M. 2009. Modeling PAH uptake by vegetation from the air using field measurements. *Atmospheric Environment* 43, 4283–4288.
- Stevenson K, Kent A, Maggs R, Harrison D. 2009. Measurement of PM10 and PM2.5 in Scotland with Gravimetric Samplers. Report to The Scottish Government. *Atmospheric Environment* 39: 3799–3811
- Szulejko, J.E., Kim, K-H, Brown, R.J.C., Bae, M-S. 2014. Review of progress in solvent-extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. *Trends in Analytical Chemistry* 61, 40ry 6
- Tasdesmir Y, Esen F. 2007. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at na urban site in Turkey. *Atmospheric Environment* 41: 1288–1301.
- Terzaghi E, Wild E, Zacchello G, Cerabolini BEL, Jones KC, Di Guardo A. Forest filter Effect: Role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs. *Atmospheric Environment* 74:378-384.
- Tian F, Chen J, Qiao X, Wang Z, Yang P, Wang D, Ge L. 2009. Sources and seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Dalian, China: Factor analysis with non-negative constraints combined with local source fingerprints. *Atmospheric Environment* 43: 2747-2753.
- Tobiszewski M, Namiésnik J. 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110-119.
- UNECE (United Nations Economic Commission for Europe). 2010. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests (ICP Forests). Programme Co-ordinating Centre, Hamburg. [<http://www.icp-forests.org/Manual.htm>]

- USEPA. 1991. Test Method for evaluating of solid waste—SW 846. United States Environmental Protection Agency, Cincinnati.
- USEPA. 1996. Method 3510C. Separatory Funnel Liquid–Liquid Extraction. <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3510c.pdf>> (acesso em 01.04.15).
- Vasconcellos P.C., Sanchez-Ccoyllo, O., Balducci, C., Mabilia, R., Cecinato, A. (2008) Occurrence and Concentration Levels of Nitro-PAH in the Air of Three Brazilian Cities Experiencing Different Emission Impacts. *Water Air Soil Pollut* . 190:87–94.
- Vasconcellos P.C., Sanchez-Ccoyllo, O., Balducci, C., Mabilia, R., Cecinato, A. 2008. Occurrence and Concentration Levels of Nitro-PAH in the Air of Three Brazilian Cities Experiencing Different Emission Impacts. *Water Air Soil Pollut* 190:87–94
- VDI - Verein Deutscher Ingenieure. 1999. Biological measuring techniques for the determination and evaluation of effects of air pollutants on plants. Fundamentals and aims. VDI 3957/1. VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Vol. 1a, Beuth, Berlin.
- Wagrowski, D.M., Hites, R., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban and rural vegetation. *Environmental Science and Technology* 31, 279–282.
- Wannaz, E.D., Abril, G.A., Rodriguez, J.H., Pignata, M.L. 2013. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial and urban areas using passive air samplers and leaves of *Tillandsia capillaris*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1(4), 1028-1035.
- Wang X, Bi X, Sheng G, Fu J. 2006. Chemical Composition And Sources of PM10 and PM2.5 Aerossols in Guangzhou, China. *Environmental Monitoring and Assessment* 119: 425–439
- Wang D. et al. 2005. Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine (*Pinus thunbergii*) needles under irradiation of sunlight: volatilization and photolysis. *Atmospheric Environment* 39: 4583–4591.
- Wang P, Wu TH, Zhang Y. 2014. In situ investigation the photolysis of the PAHs adsorbed on mangrove leaf surfaces by synchronous solid surface fluorimetry. *PLoS One* 9 (1), e84296. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0084296>.
- Wilcke W. 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbon storage in a typical Cerrado of the Brazilian savanna. *J. Environ. Qual.* 33: 946–955.
- Wilcke W. et al. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. *Org. Geochem.* 34, 1405–1417.

- Wild SR, Jones KC. 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, Volume 88, Issue 1, 1995, Pages 91–108.
- Wild E, Dent J, Thomas GO, Jones KC. 2005. Direct Observation of Organic Contaminant Uptake, Storage, and Metabolism within Plant Roots Environ. Sci. Technol. 39 (10):3695–3702.
- Wolterbeek B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution* 120, 11–21.
- Wu D, Wang Z, Chen J, Kong S, Fu X, Deng H, Shao G, Wu G. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ at a coal-based industrial city: Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China. *Atmospheric Research* 149:217–229.
- Wu D, Wang Z, Chen J, Kong S, Fu X, Deng H, Shao G, Wu G. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric PM_{2.5} and PM₁₀ at a coal-based industrial city: Implication for PAH control at industrial agglomeration regions, China. *Atmospheric Research* 149:217–229.
- Yu Y, Guo H, Liu Y, Huang K, Wang Z, Zhan X. 2008. Mixed uncertainty analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon inhalation and risk assessment in ambient air of Beijing. *Journal of Environmental Sciences* 20:505-512.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33:489–515.
- Zahed, M.A., Pardakhti, A., Mohajeri, L., Bateni, F. 2010. Wet deposition of hydrocarbons in the city of Tehran-Iran. *Air Qual Atmos Health* 3, 77–82.
- Zechmeister HG, Dullinger S, Hohenwallner D, Riss A, Hanus-Illnar A, Scharf S. 2006. Pilot Study on Road Traffic Emissions (PAHs, Heavy Metals) Measured by Using Mosses in a Tunnel Experiment in Vienna, Austria. *Environ Sci Pollut Res* 13 (6) 398 – 405.
- Zhu L, Lu H, Chen S, Amagai T. 2009. Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1165–1170.