

GIOVANNA BOCCUZZI

**Nitrogênio e fósforo na interface atmosfera-
vegetação arbórea-solo de remanescentes de
Floresta Atlântica expostos a fatores de estresse
ambiental**

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

SÃO PAULO

2017

GIOVANNA BOCCUZZI

**Nitrogênio e fósforo na interface atmosfera-
vegetação arbórea-solo de remanescentes de
Floresta Atlântica expostos a fatores de estresse
ambiental**

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

ORIENTADORA: DRA MARISA DOMINGOS

CO-ORIENTADORA: DRA MARCIA INÊS MARTIN SILVEIRA LOPES

Ficha Catalográfica elaborada pelo NÚCLEO DE BIBLIOTECA E MEMÓRIA

Boccuzzi, Giovanna

B664n Nitrogênio e fósforo na interface atmosfera-vegetação arbórea-solo de remanescentes de Floresta Atlântica expostos a fatores de estresse ambiental / Giovanna Boccuzzi -- São Paulo, 2017.
125p. il.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2017.
Bibliografia.

1. Nitrogênio. 2. Floresta Atlântica. 3. Poluentes atmosféricos. I. Título

CDU: 581.133.1

“Diz-se que, mesmo antes de um rio cair no oceano ele treme de medo. Olha para trás, para toda a jornada, os cumes, as montanhas, o longo caminho sinuoso através das florestas, através dos povoados, e vê à sua frente um oceano tão vasto que entrar nele nada mais é do que desaparecer para sempre. Mas não há outra maneira. O rio não pode voltar. Ninguém pode voltar. Voltar é impossível na existência. Você pode apenas ir em frente. O rio precisa se arriscar e entrar no oceano. E somente quando ele entra no oceano é que o medo desaparece. Porque apenas então o rio saberá que não se trata de desaparecer no oceano, mas tornar-se oceano. Por um lado é desaparecimento e por outro lado é renascimento.

Assim somos nós. Só podemos ir em frente e arriscar”.

Osho

Aos meus pais Magda e Wilthon

À minha irmã Marcella

Ao meu namorado Murilo

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que direta e indiretamente contribuíram e tornaram possível a realização deste trabalho:

À minha orientadora incrível pela ajuda em todos os momentos, por todos os ensinamentos, compreensão e paciência durante toda a trajetória neste projeto, além de tudo por acreditar no meu potencial e depositar em mim toda a confiança durante esses 5 anos de Instituto de Botânica, desde a iniciação científica até hoje. Obrigada por tudo! Tive sorte em ser a sua aluna;

À minha co-orientadora maravilhosa, sempre conselheira em todos os aspectos, por todos esses anos, a paciência, compreensão, companheirismo e amizade. Mais do que uma co-orientadora ganhei uma amiga, que sinto muito orgulho e admiro quem és. Por toda a sua experiência, sabedoria e intuição agradeço eternamente. Não foi por acaso que escolhi você;

À FAPESP pela bolsa concedida (nº do processo: 2014/26421-5), acrescentamos que as opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de minha responsabilidade e não necessariamente expressam a visão da FAPESP;

Ao Instituto de Botânica por toda a infraestrutura;

À Dra Mirian Cilene Spasiani Rinaldi por toda a ajuda, paciência, conhecimento e disposição durante a realização deste trabalho;

À Dra Carla Ferragut pela disposição em me ajudar no momento em que mais precisei, pela paciência, conhecimento, e acima de tudo pelas aulas particulares de estatística (rs!);

Ao Dr Eduardo Pereira Cabral Gomes pela colaboração na escolhas das espécies arbóreas do PEFI, e por toda a ajuda ao longo do projeto;

Ao Dr Marcos Enoque L. Lima pela colaboração na escolha das espécies arbóreas de Paranapiacaba, pela ajuda nas coletas e por sempre dar aulas para todos do grupo no meio da Floresta, era bem divertido;

A todos os integrantes do grupo que sempre me acompanharam nas coletas e com certeza a fizeram melhor e mais divertida, mas principalmente pelas noites maravilhosas em Paranapiacaba: Mari, Sol, Marcela, Ricks (O preferido), Tiago e Fran. Vocês são demais! Obrigada;

Às minhas amigas e companheiras de café, almoço e fofocas (rs!) agradeço por toda a paciência, parceria e pelas infinitas risadas: Débora (Debs), Giselle (Gigi), Vanessa, Solange, Francine, Marcela;

Aos alunos da Ecologia e do Instituto que sempre me apoiaram, mas principalmente pela cia no happy hour: Débora, Vanessa, Giselle, Lais Petri, Cássia, Marcela, Solange, Diego, Richard, Mayara, Samantha, Milton, Douglas, Ricardo, Júlia, Vitor, Higor, Tiago, Cabelitcho, Francine, Gustavo, Jonathan, Lais, Michelle, Ricks, Zedenil;

Às funcionárias do Núcleo de Pesquisas em Ecologia: Amariles, Dorinha e Marli;

E acima de tudo, à minha família, meu namorado e meus amigos fora daqui. Por todo o apoio, carinho, dedicação e acima de tudo por acreditarem em mim, me incentivarem e estarem sempre ao meu lado.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS.....	VII
RESUMO	X
ABSTRACT	XII
1. INTRODUÇÃO	14
1.1. O ciclo do nitrogênio e fósforo nos ecossistemas florestais.....	14
1.2 Interferências antrópicas no ciclo de N e na razão N/P em ecossistemas naturais ...	17
2. JUSTIFICATIVAS, HIPÓTESES E OBJETIVOS	20
2.1 Justificativas e Hipóteses	20
2.2 Objetivos	22
2.2.1. Geral.....	22
2.2.2. Específicos	22
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	23
3.1 Áreas de estudo.....	23
3.2 Amostragens e procedimentos analíticos	27
3.2.1. Deposição atmosférica	29
3.2.2. Folhas de espécies arbóreas, serapilheira, solo	32
3.3. Análises estatísticas	38
4. RESULTADOS.....	40
4.1 Descrição climática.....	40
4.2 Deposição atmosférica.....	42
4.3. Solos	49
4.4 Serapilheira.....	59
4.5. Folhas de espécies arbóreas	71
5. DISCUSSÃO	87
5.1. Descrição climática.....	87
5.2. Deposição atmosférica.....	88
5.3. Solos	92
5.4. Serapilheira.....	96
5.5 Folhas de espécies arbóreas	100
6. DISCUSSÃO GERAL.....	106
6.1. Interface atmosfera - vegetação arbórea - solo.....	106
7. CONCLUSÕES	114
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Ciclo do nitrogênio em ecossistemas florestais. Fixação de N molecular presente na atmosfera, mineralização, nitrificação e desnitrificação dos compostos nitrogenados, NOD (Nitrogênio orgânico dissolvido).....**16**
- Figura 2.** Imagem de satélite contendo as três unidades de conservação estudadas: PP-Paranapiacaba; PEFI- São Paulo; MSG- Campinas, localizadas em diferentes distâncias do Planalto Paulista com diferentes influências ambientais.....**29**
- Figura 3.** Desenho amostral ilustrando os parâmetros estudados e os compartimentos do ecossistema.....**30**
- Figura 4. A:** Amostradores passivos de NO₂ expostos durante uma semana nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG). **B:** Amostradores mostrados em detalhe após a exposição de uma semana para análise em laboratório.....**32**
- Figura 5.** Amostrador do tipo APS (Acid Precipitation Sampler), instalado em clareiras, nas proximidades de cada remanescente florestal (PP, PEFI, MSG)
- Figura 6.** Gabarito quadrado com 0,0625 m² de área para coleta de serapilheira acumulada sobre o solo.....**36**
- Figura 7. A:** Moinho de lâminas utilizado para as amostras secas de serapilheira. **B:** Moinho de bola de ágata para as amostras secas de folhas.....**37**
- Figura 8.** Microdestilador Kjeldahl para determinação de N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻ nas amostras de folhas, serapilheira e solo.....**40**
- Figura 9.** Perfil das concentrações semanais de NO₂ e respectivos desvios padrão no período de março/15 a maio/16 nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG)**45**
- Figura 10.** Estoque no solo de N total, N-NH₄ e N-NO₃ nas camadas de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-40 cm de profundidade nos três remanescentes florestais estudados.....**58**
- Figura 11.** Estoque no solo de N solúvel (N-NH₄ + N-NO₃), P solúvel e razão N/P solúvel nas camadas de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-40 cm de profundidade nos três remanescentes florestais estudados.....**59**
- Figura 12.** Peso médio (n =24) e desvio padrão (g/m²) da serapilheira total acumulada sobre o solo e de suas frações O1- material recém-caído e O2 - material mais decomposto sob as árvores de cada grupo funcional amostradas nos remanescentes florestais estudados durante o período seco e chuvoso.....**62**
- Figura 13.** Estoque de Nt, Pt e razão Nt/Pt na serapilheira superficial recém caída no solo (O1) e na fração mais decomposta (O2)**67**
- Figura 14.** Estoque médio de N-NH₄, N-NO₃ e N solúvel (N-NH₄ + N-NO₃) na serapilheira recém caída no solo (O1) e na fração mais decomposta (O2)**68**
- Figura 15.** Representação gráfica da análise de componentes principais (PCA) incluindo os nutrientes presentes na serapilheira total nos diferentes fragmentos de Mata Atlântica ao longo do ano de amostragem. Abreviação das unidades amostrais: os dois primeiros caracteres indicam a área (PP, Paranapiacaba; SG, Santa Genebra; PE, PEFI), o numero indica o grupo funcional (1-não pioneira; 2-pioneira) e a última letra indica o período climático (C, período chuvoso; S, período seco). Abreviação dos vetores: Nitrogênio total/Nt, Fósforo total/Pt, Amônio/N-NH₄, Nitrato/N-NO₃, Razão/NP, peso da serapilheira total/Peso.....**72**

Figura 16. Estoque de N total, P total, e razão N/P em folhas de espécies pioneiras e não pioneiras no período seco e chuvoso nas três áreas (PP, PEFI, MSG)	78
Figura 17. Estoque de N-NH ₄ , N-NO ₃ e N solúvel em folhas de espécies não pioneiras e pioneiras no período chuvoso e seco nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG)	79
Figura 18. Estoque de Nt, Pt e razão Nt/Pt em folhas de espécies arbóreas representativas dos grupos funcionais cada área de estudo no período chuvoso.....	83
Figura 19. Estoque de N-NH ₄ , N-NO ₃ e a soma dos compostos solúveis em folhas de espécies arbóreas representativas dos grupos funcionais de cada área de estudo no período chuvoso.....	84
Figura 20. Estoque de Nt, Pt e razão Nt/Pt em folhas de espécies arbóreas representativas dos grupos funcionais de cada área de estudo no período chuvoso.....	85
Figura 21. Estoque de N-NH ₄ , N-NO ₃ e a soma dos compostos solúveis em folhas de espécies arbóreas representativas dos grupos funcionais de cada área de estudo no período chuvoso.....	86
Figura 22. Representação gráfica da análise de componentes principais (PCA) incluindo os nutrientes presentes nas folhas nos diferentes fragmentos de Mata Atlântica ao longo do ano de amostragem. Abreviação das unidades amostrais: os dois primeiros caracteres indicam a área (PP, Paranapiacaba; SG, Santa Genebra; PE, PEFI), o número indica o grupo funcional (1-não pioneira; 2-pioneira) e a última letra indica o período climático (C, período chuvoso; S, período seco). Abreviação dos vetores: Nitrogênio total/ Nt, Fósforo total/ Pt, Amônio/N-NH ₄ , Nitrato/N-NO ₃ , Razão/NP.....	88
Figura 23. Estoque de nitrogênio e fósforo total e solúvel no sistema atmosfera-espécies arbóreas pioneiras-solo nas três florestas estudadas.....	110
Figura 24. Estoque de nitrogênio e fósforo total e solúvel no sistema atmosfera-planta-solo das espécies não pioneiras nas três florestas estudadas.....	113
Figura 25. Perfil de temperatura e precipitação em dois períodos do ano: Chuvoso (A) e seco (B) nas três áreas de estudo.....	115
Figura 26. Localização das três áreas de estudo e gradiente climático existente.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características das áreas e de estudo.....	28
Tabela 2. Espécies arbóreas amostradas no Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), Parque Estadual das fontes do Ipiranga (PEFI) e Área de Relevante Interesse Ecológico Mata de Santa Genebra (MSG).....	35
Tabela 3. Valores médios, máximos e mínimos de temperatura (°C), volume acumulado de precipitação (mm) e umidade relativa (%), durante a estação chuvosa e estação seca do ano de 2015. Dados obtidos da estação de monitoramento do IAG para PEFI e miniestações para PP e MSG. O volume acumulado de precipitação em PP e MSG foi obtido junto ao Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN).....	43
Tabela 4. Valores médios, máximos e mínimos de NO ₂ (µg/m ³) na estação chuvosa e seca, nas três áreas de estudo.....	45
Tabela 5. Médias, valores máximos e mínimos para volume de precipitação (deposição úmida), condutividade elétrica µs/cm e pH nas amostras de deposição úmida e deposição seca, nas três áreas de estudo. Dados compilados para as estações chuvosa (abril a setembro/15) e seca (outubro/15 a março/16)	47
Tabela 6. Médias, valores máximos e mínimos para concentração de compostos nitrogenados e fósforo solúveis (mg/L e g/m ²) nas amostras de deposição úmida e deposição seca, nas três áreas de estudo. Dados compilados para as estações chuvosa (abril a setembro/15) e seca (outubro/15 a março/16)	50
Tabela 7. Granulometria e classe textural do solo (média ± desvio padrão, n=3) por grupo funcional nos três remanescentes florestais estudados.....	52
Tabela 8. Atributos de fertilidade do solo (média ±desvio padrão, n=6) por grupo funcional nos três remanescentes florestais estudados.....	54
Tabela 9. Concentração média e desvio padrão (mg/kg, n=6) de N total (Nt), N-NH ₄ , N-NO ₃ , P solúvel e razão N/P solúveis no solo por grupo funcional nos três remanescentes florestais estudados.....	56
Tabela 10. Estoque médio e desvio padrão de nutrientes (g/m ² , n=24) contidos na serapilheira total acumulada sob as árvores dos dois grupos funcionais, nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG) em dois períodos climáticos e resultado do teste t entre grupos funcionais.....	64
Tabela 11. Concentração média (n=24) e desvio padrão de nutrientes em g/kg na serapilheira acumulada sob as árvores das espécies não pioneiras e pioneiras nos três locais de estudo (PP, PEFI, MSG) no período chuvoso e seco e resultado do teste t para grupos funcionais.....	70
Tabela 12. Concentração média e desvio padrão (n=12) de N e P total, N-NH ₄ ⁺ , N-NO ₃ ⁻ e razão N/P nas folhas dos grupos funcionais (espécies pioneiras e não pioneiras) de espécies arbóreas nas áreas estudadas.....	75
Tabela 13. Estoque médio de N total, P total e razão N/P em amostras de folha do presente estudo e descrito na literatura.....	103
Tabela 14. Concentração média de Nt e Pt em gêneros de folhas de espécies nativas da Floresta Atlântica em Paranapiacaba, Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, Mata de Santa Genebra e Parque Estadual do Desengano.....	107

RESUMO

Ações humanas têm proporcionado um aumento da entrada de poluentes nitrogenados nos ecossistemas, como gasosos (NO_x) e solúveis em água e adsorvidos a partículas (NO_3^- , NH_4^+). O fósforo (P) é também um elemento importante e essencial à vida nos ecossistemas e é um fator limitante nas regiões tropicais. P está presente na atmosfera principalmente na forma de partículas. Os processos de combustão têm sido as principais fontes antrópicas de P para a atmosfera. Em São Paulo, os remanescentes de Floresta Atlântica podem ser enriquecidos por tais compostos provenientes de fontes de poluição urbanas, industriais e agrícolas, via deposição seca e úmida. O N, assim como o P de origem antrópica, podem ser estocados em maiores proporções no solo, serapilheira e comunidade vegetal do que ocorreria em condições naturais, podendo comprometer o equilíbrio nutricional e a produtividade dos ecossistemas florestais. Desse modo, esta pesquisa foi proposta com o objetivo de avaliar a deposição atmosférica de N e P e as concentrações de N (total e solúvel), P (total e solúvel), e razão N/P em espécies arbóreas, solo e serapilheira de três remanescentes de Floresta Atlântica, situados em distâncias crescentes da borda do planalto atlântico paulista e expostos teoricamente a diferentes níveis de deposição atmosférica de compostos nitrogenados e de fósforo, de origem antrópica. As amostragens foram realizadas em três unidades de conservação em São Paulo (Parque Municipal de Paranapiacaba/PP, Santo André; Parque Estadual das Fontes do Ipiranga/PEFI, São Paulo e ARIE Mata de Santa Genebra/MSG, Campinas). A deposição de N foi quantificada ao longo do período de março/15 a maio/16, determinando-se as variações nas concentrações atmosféricas de NO_2 por períodos consecutivos de 07 dias, utilizando amostradores passivos, na deposição úmida de NO_3^- e NH_4^+ por eventos individuais de chuva e na deposição seca de NO_3^- , NH_4^+ e PO_4^{3-} por períodos consecutivos de quinze dias. O estoque de N e P total, NO_3^- , NH_4^+ e/ou PO_4^{3-} em cada floresta foi quantificado no verão e no inverno/2015 por meio de amostragens de folhas de três espécies arbóreas pioneiras e três não pioneiras de cada área, serapilheira e solo. Foram encontrados valores mais elevados de deposição atmosférica de NO_2 no PEFI ($37 \mu\text{g}/\text{m}^3$), igualmente para a deposição úmida de nitrogênio na forma solúvel (PEFI $0,15 \text{ g}/\text{m}^2$). O mesmo ocorreu para a deposição seca para o mesmo local ($0,026 \text{ g}/\text{m}^2$) e em MSG e PP obteve-se o mesmo valor ($0,021 \text{ g}/\text{m}^2$). As espécies arbóreas não pioneiras ($58 \text{ g}/\text{m}^2$ em PP, $57 \text{ g}/\text{m}^2$ no PEFI e $48 \text{ g}/\text{m}^2$ na MSG) tenderam a apresentar maior quantidade de N total em relação às pioneiras ($36 \text{ g}/\text{m}^2$ em PP, $56 \text{ g}/\text{m}^2$ no PEFI e $42 \text{ g}/\text{m}^2$ na MSG). Para as formas solúveis de nitrogênio, as pioneiras do PEFI estocaram maiores quantidades em relação às outras áreas ($3,6 \text{ g}/\text{m}^2$), e as não pioneiras

de MSG foram as espécies que estocaram em maior quantidade ($3,2 \text{ g/m}^2$). Na serapilheira, encontraram-se maiores estoques de nutrientes na área de MSG, com exceção do fósforo que foi maior no PEFI sob as espécies pioneiras ($2,9 \text{ g/m}^2$). No solo encontramos uma quantidade de N total maior em MSG sob as espécies não pioneiras e pioneiras (1900 g/m^2 ; 1665 g/m^2 , respectivamente). De acordo com os dados obtidos conclui-se que há a deposição de nitrogênio de origem antrópica nos remanescentes de Floresta Atlântica próximos a fontes urbanas, industriais e/ou agrícola, como foi evidenciado no PEFI e em MSG. Apesar de haver a entrada de material particulado enriquecido de P nessas florestas, denotou-se a escassez de P disponível às plantas, especialmente na estação seca. Como resultado, os valores da razão N/P foram sempre superiores a 20 neste estudo, podendo indicar não somente o maior aporte de N nas florestas antropizadas, como também a limitação da produtividade em todas as florestas estudadas pela escassez de P.

ABSTRACT

Human actions has provided the increasing of nitrogen inputs to the ecosystems, such as gaseous (NO_x) and water-soluble and adsorbed to particles (NO_3^- , NH_4^+). Phosphorus (P) is also an important and essential element to life in ecosystems and it is a limiting factor in tropical regions. P is present in the atmosphere mainly in the form of particles. Combustion processes have been the main anthropogenic sources of P for the atmosphere. In São Paulo, the remnants of the Atlantic Forest can be enriched by these compounds from urban, industrial and agricultural sources of pollution through dry and wet deposition. N and P of anthropic origin can be stored in larger proportions in the soil, litter and plant community than expected under natural conditions, which may compromise the nutritional balance and the productivity of forest ecosystems. Therefore, this research was carried out with the objective of evaluating atmospheric deposition of N and P and the N concentrations (total and soluble), P (total and soluble), and N/P ratio in tree species, soil and litter of three remnants of Atlantic Forest located in increasing distances from the edge of the Atlantic upland areas of São Paulo and exposed theoretically to different levels of atmospheric deposition of nitrogenous compounds and phosphorus of anthropic origin. The samplings were carried out in three conservation units in São Paulo (Paranapiacaba Municipal Park / PP, Santo André, State Park of Fontes do Ipiranga / PEFI, São Paulo and ARIE Mata de Santa Genebra / MSG, Campinas). The N deposition was quantified over the period from March/15 to May/16, determining the variation of the atmospheric concentrations of NO_2 for consecutive periods of 07 days, using passive samplers, the humid deposition of NO_3^- and NH_4^+ in individual events of rainfall and the dry deposition of NO_3^- , NH_4^+ and PO_4^{3-} for consecutive periods of 15 days. The total N and P, NO_3^- , NH_4^+ and/or PO_4^{3-} in each forest were quantified in the summer and winter of 2015 by sampling leaves of three pioneer tree species and three non-pioneer tree species, litter and soil of each area. Higher atmospheric deposition of NO_2 () and higher concentrations of soluble nitrogen in wet deposition were found in PEFI ($37 \mu\text{g} / \text{m}^3$ and $0.15 \text{ g}/\text{m}^2$ respectively). The same was observed for dry deposition in PEFI ($0.026 \text{ g}/\text{m}^2$), compared to the values measured in MSG and PP ($0.021 \text{ g}/\text{m}^2$ in both areas). The non-pioneer tree species tended to present higher amounts of total N ($58 \text{ g}/\text{m}^2$ in PP, $57 \text{ g}/\text{m}^2$ in PEFI and $48 \text{ g}/\text{m}^2$ in MSG) than those measured in leaves of the pioneer trees ($36 \text{ g}/\text{m}^2$ in PP, $56 \text{ g}/\text{m}^2$ in PEFI and $42 \text{ g}/\text{m}^2$ in MSG). The pioneer trees of PEFI ($3.6 \text{ g}/\text{m}^2$) contained higher amounts of soluble forms of nitrogen than the those from the other areas, and the non-pioneer trees of MSG contained higher amounts of soluble N ($3.2 \text{ g}/\text{m}^2$) than non-pioneers sampled in the

other forest remnants. In the litter, greater nutrient stocks were found in the MSG area, except for P that was higher in the PEFI under the pioneer species (2.9 g/m^2). A higher total amount of N in the soil was observed in MSG under both pioneer and non-pioneer species (1900 g/m^2 , 1665 g/m^2 , respectively). According to the data obtained we concluded that there is an enhanced deposition of nitrogen of anthropic origin in the remnants of Atlantic Forest near urban, industrial and/or agricultural sources, as it has been evidenced in PEFI and MSG. Despite of the entrance of particulate material enriched with P in these forests, there was a shortage of available P to the plants, especially during the dry season. As a result, the N/P ratio values were always higher than 20 in the leaf samples from all forests, indicating not only the higher N contribution at the forests next to anthropic sources, but also the productivity limitation in all the studied forests due to the lack of P.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O ciclo do nitrogênio e fósforo nos ecossistemas florestais

A atmosfera é composta por aproximadamente 78% de nitrogênio na forma molecular (N_2), 21% de oxigênio (O_2) e 0,04% de gás carbônico (CO_2). O nitrogênio (N) circula, como qualquer outro elemento químico, entre ar, água, solo e biota, sendo considerado um nutriente essencial ao crescimento vegetal, que é a base da sustentação das cadeias alimentares. Embora o N_2 ocorra em grandes proporções na atmosfera terrestre, esta forma inerte do elemento não pode ser aproveitada pelos organismos vivos, pois estes o requerem apenas na forma reativa, ligado a hidrogênio, oxigênio ou carbono, destacando-se, entre os quais, os compostos nitrogenados orgânicos, óxidos de nitrogênio (NO_x), nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+) e amônia (NH_3) (Galloway *et al.* 2004, Ambus & Zechmeister- Boltensern, 2007, Denk *et al.* 2017).

A conversão do N_2 nessas formas reativas, processo ecológico denominado fixação do N, ocorre naturalmente nos ecossistemas, por meio da ação de microrganismos, como as bactérias *Rhizobium* encontradas nos nódulos radiculares de plantas superiores (especialmente plantas leguminosas), ou de descargas elétricas, que convertem o N_2 em óxidos (van den Berg & Ashmore, 2008, Widdison & Burt, 2008).

As transformações do N no solo são processos fundamentais que regem a produtividade florestal, pois este nutriente é essencial para a vida nas florestas. O N contido na biomassa depositada sobre o solo passa pelo processo de mineralização, ou seja, é transformado primeiramente em NH_4^+ , podendo já ser assimilado pelas plantas. A partir desse composto, forma-se o nitrito (NO_2^-) no solo, que é tóxico para os vegetais, e nitrato (NO_3^-) pelo processo denominado nitrificação. NO_3^- também é absorvido pelas plantas. Por fim, ocorre o processo de desnitrificação no solo que transformará o N reativo em N_2 , que voltará para a atmosfera (Figura 1). Portanto, para proporcionar uma melhor compreensão da biogeoquímica do N e sua disponibilidade em ecossistemas florestais sob impacto ambiental,

é necessário também esclarecer o efeito deste nas transformações de N no solo (Ambus & Zechmeister- Boltensern, 2007, Urakawa *et al.* 2014).

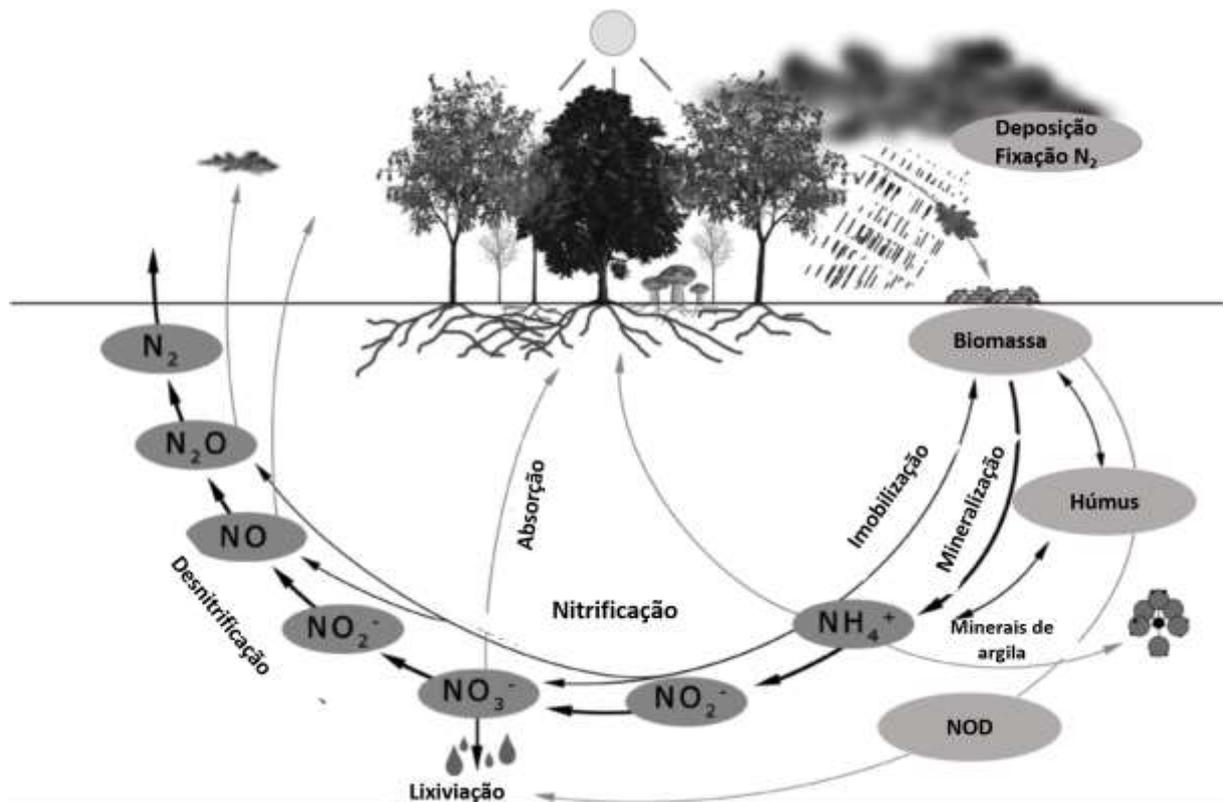


Figura 1. Ciclo do nitrogênio em ecossistemas florestais. Fixação de N molecular presente na atmosfera, mineralização, nitrificação e desnitrificação dos compostos nitrogenados, NOD (Nitrogênio orgânico dissolvido) (Adaptado de Ambus & Zechmeister- Boltensern, 2007).

O fósforo (P) é também um elemento importante e essencial à vida, pois é indispensável na formação de trifosfato de adenosina (ATP), além de fazer parte de fosfolipídeos. É encontrado em sua maior parte nas rochas, solo e organismos vivos (biomassa). Como o ciclo do P é sedimentar e não atmosférico, ou seja, não envolve trocas gasosas como os ciclos do nitrogênio, carbono e oxigênio, seu principal reservatório são as rochas, que o transferem para o solo na forma de fosfato (PO_4^{3-}), por processos de intemperismo. Este quando absorvido pelas plantas é transformado em fosfato orgânico, que

irão utilizá-lo para a formação de compostos orgânicos e principalmente na formação de moléculas de ATP. O fósforo, após a absorção pelas plantas, é devolvido novamente ao solo pelo processo de produção e decomposição da serapilheira. Em ambientes tropicais, a ciclagem de P é tão eficiente que esse elemento está em baixas concentrações na camada superficial e retido na biomassa (Vitousek *et al.* 1997, Ruttenberg, 2003, Filippelli, 2008).

Os nutrientes transferidos para o solo por meio da queda e decomposição da serapilheira podem interferir na capacidade produtiva do ecossistema e, também, no potencial de recuperação ambiental, pois, ao serem solubilizados após a decomposição, causam modificações nas características físico e químicas do solo. Dessa forma, os nutrientes presentes na serapilheira variam em função do tipo de solo, vegetação, densidade arbórea e habilidade das espécies em absorver, utilizar e translocar os nutrientes (Marafiga *et al.* 2012).

A ciclagem de nutrientes em florestas, que inclui os processos de produção e decomposição da serapilheira, é um dos aspectos primordiais a serem estudados para o conhecimento do funcionamento dessas florestas. O estudo da ciclagem também fornece informações sobre a distribuição de nutrientes no ecossistema, podendo inferir sobre os fluxos entre os diferentes compartimentos (Marafiga *et al.* 2012).

Correlações entre a concentração foliar de nutrientes e disponibilidade destes no solo têm sido frequentemente descritas em vários ecossistemas. Desse modo, nutrientes foliares têm sido utilizados como índices do estado nutricional e também para descrever padrões ecossistêmicos. Mais recentemente, têm-se procurado, também, estimar a razão estequiométrica entre nitrogênio e fósforo (N/P) nos ecossistemas, oferecendo uma medida da produtividade primária líquida destes (Gusewell 2004, Townsend *et al.* 2007; Amazonas *et al.* 2011, Huang *et al.* 2012). Huang *et al.* (2012) acrescentaram que os conteúdos foliares de N e P em várias espécies se correlacionam positivamente, em nível altamente significativo, de

forma a não limitar essa produtividade. Gusewell (2004) sugeriu que valores da razão N/P entre 10 e 20 são geralmente encontrados em ecossistemas florestais não perturbados.

1.2 Interferências antrópicas no ciclo de N e na razão N/P em ecossistemas naturais

Na atualidade, no entanto, alterações no ciclo do N nos ecossistemas e possivelmente na razão N/P nas espécies vegetais nativas podem ser esperadas em decorrência de ações humanas. Estas têm ampliado a fixação global do N, suplantando a de origem natural e proporcionando um considerável aporte de N aos ecossistemas florestais (Carnicer *et al.* 2015). Isto já foi demonstrado para florestas de clima temperado, que são consideradas tradicionalmente limitadas em N, podendo resultar em aumento da produtividade primária líquida (van den Berg & Ashmore, 2008, Huang *et al.* 2012) e nos ecossistemas naturais ainda existentes em áreas metropolitanas, incluindo Rio de Janeiro e São Paulo (Brasil), Cidade do México (México), Guayaquil (Equador) e San Jose (Costa Rica) (Yun-Ting, *et al.* 2009, De Souza *et al.* 2015, Zhu *et al.* 2015, Stevens 2016).

A deposição atmosférica total de N nos ecossistemas engloba as deposições seca e úmida. A deposição seca consiste de gases como óxidos de nitrogênio (NO_x) e de partículas e a úmida de formas solúveis na água de chuva como NH_4^+ , NO_3^- e compostos mais complexos como ácido nítrico (HNO_3) e nitrato de amônio (NH_4NO_3) (van den Berg & Ashmore 2008; Huang *et al.* 2012, Johnson & Turner 2014, Carnicer *et al.* 2015, Kuang *et al.* 2016).

As atividades industriais e a queima de combustíveis fósseis são particularmente responsáveis pela ampliação da entrada de nitrogênio nos ecossistemas em formas aproveitáveis pela biota. Essas fontes antrópicas emitem formas gasosas de N, como NO_x para a atmosfera, que podem ser absorvidos diretamente pelas plantas. Os NO_x também participam de reações fotoquímicas na atmosfera, levando à formação de compostos orgânicos contendo nitratos (por exemplo, nitrato de peroxiacetila – PAN) e de gases altamente oxidativos como o

ozônio, que também afetam os ecossistemas naturais. Além disso, os NO_x podem acidificar a água de chuva incidente sobre os ecossistemas, por meio da formação de compostos ácidos (HNO_2 e HNO_3) e levar à formação de partículas secundárias de nitrato. A produção agrícola tem, também, contribuído para o aumento da disponibilidade de NH_4^+ e NO_3^- nos ecossistemas. Sob alta deposição atmosférica desses compostos nitrogenados, as concentrações de NH_4^+ no solo podem aumentar temporariamente, por este cátion ser fortemente adsorvido nos sítios de troca. Já NO_3^- , menos fortemente adsorvido nos sítios de troca, pode ser mais prontamente lixiviado e perdido do solo (van den Berg & Ashmore, 2008, Huang *et al.* 2012, Jonhson & Turner 2014, Carnicer *et al.* 2015; Zhan *et al.* 2015).

Considerando as partículas atmosféricas (aerossóis), estas podem ser transportadas por longas distâncias e causar impactos nos ecossistemas mais afastados das fontes poluidoras. Quando interagem com os poluentes antrópicos existentes na atmosfera, podem ocasionar um aumento significativo de compostos potencialmente tóxicos, como sulfato (SO_4^{2-}) e nitrato (NO_3^-). As partículas de NO_3^- representam uma grande fração dos $\text{PM}_{2.5}$ (partículas com diâmetro menor que 2,5 μm) em áreas rurais, urbanas e industriais. Essas altas concentrações de NO_3^- , SO_4^{2-} e aerossóis orgânicos levam a frequentes episódios de neblina registrados, por exemplo, no Norte da China. Grande parte do SO_4^{2-} e NO_3^- na atmosfera pode formar o bissulfato de amônio (NH_4HSO_4), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e nitrato de amônio (NH_4NO_3), que são aerossóis inorgânicos dominantes e que representam 30 a 60% de $\text{PM}_{2.5}$. O nitrato em partículas finas pode ser formado através da reação de ácido nítrico (HNO_3) e amônia (NH_3). O HNO_3 é formado a partir da reação de NO_2 e o radical OH^\cdot durante o dia. Após essa reação, combina com o NH_3 para produzir partículas finas de NH_4NO_3 . A forte atividade fotoquímica e altos níveis de NO_2 induzem a formação de partículas finas de nitrato durante a noite (Qin *et al.* 2015, Wen *et al.* 2015, Wang *et al.* 2016).

O aumento da deposição de N pode causar inúmeros efeitos diretos e indiretos nos ecossistemas naturais, tais como: contribuir para a perda de biodiversidade, mudança no armazenamento de carbono, acidificação do solo, perda de nutrientes e alterações nas emissões de óxidos de nitrogênio (NO e N₂O). Ainda, a disponibilidade dos compostos nitrogenados controla inúmeros processos biogeoquímicos, apresentando forte influência na produtividade primária líquida de um ecossistema, podendo causar desequilíbrios nutricionais que podem ser medidos através das razões estequiométricas de conteúdos nutricionais foliares de N/P (Gusewell *et al.* 2004, Townsend *et al.* 2007, Amazonas *et al.* 2011, Vanguelova *et al.* 2010, De Souza *et al.* 2015, Zhan *et al.* 2015). Gusewell (2004) acrescentou que $N/P < 10$ e > 20 podem indicar limitação por N e P, respectivamente.

2. JUSTIFICATIVAS, HIPÓTESES E OBJETIVOS

2.1 Justificativas e Hipóteses

As florestas tropicais e subtropicais têm-se tornado supostamente saturadas de N em consequência da deposição atmosférica de origem antrópica. No entanto, supõe-se que, em tais florestas, a crescente deposição de N não resulte em aumento da produtividade, devido aos efeitos indiretos da acidificação e da baixa disponibilidade natural de P e de outros nutrientes para as espécies (Huang *et al.* 2012). Essa hipótese também foi destacada por Sardans *et al.* (2011, 2012), em ampla revisão sobre alterações na estequiometria de C:N:P em ecossistemas expostos às interferências antrópicas. Isto porque o ciclo do N está estreitamente relacionado com a ciclagem do carbono, isto é, a deposição de N pode aumentar o crescimento da Floresta e conseqüentemente a produção de serapilheira e o sequestro de carbono (Vanguelova *et al.* 2010).

De acordo com Aidar *et al.* (2003), as estratégias de uso de N por espécies pioneiras e não pioneiras da Floresta Atlântica, no sudeste Brasileiro, são particularmente distintas. De acordo com esses autores, as espécies pioneiras têm alta capacidade de assimilação de NO_3^- , respondem ao aumento da disponibilidade de N no solo e acumulam mais N nas folhas. As espécies não pioneiras, por sua vez, têm maior capacidade de assimilar NH_4^+ do solo, são menos capazes de responder as mudanças na disponibilidade de N e acumulam menos N nas folhas.

Com base na contextualização teórica anteriormente apresentada, parece-nos válido testar essa hipótese por meio da determinação das concentrações foliares de N em espécies arbóreas pertencentes a grupos funcionais distintos (espécies pioneiras e não pioneiras) de remanescentes de Floresta Atlântica situados em gradientes meteorológicos, edáficos e de contaminação atmosférica distintos no Estado de São Paulo. Além disso, ao relacionarmos a

caracterização nutricional das espécies estudadas com a estimativa do estoque de ambos os elementos no solo e serapilheira, sob condições climáticas contrastantes e com o perfil anual da deposição atmosférica de formas reativas de N em cada remanescente, teremos condição de inferir mais apropriadamente se o ciclo de N vem sendo alterado por atividades antrópicas ou não. Tendo em vista a reconhecida escassez de P nesse bioma e a contribuição antropogênica baixa de compostos fosforados, a razão estequiométrica entre N e P nas diferentes matrizes ambientais a serem amostradas poderá evidenciar essa suposta interferência humana no ciclo do N nos remanescentes de Floresta Atlântica a serem monitorados.

2.2 Objetivos

2.2.1. Geral

Avaliar se as concentrações de N de espécies arbóreas de três remanescentes de Floresta Atlântica, situados em distâncias crescentes da borda do planalto atlântico paulista, são condicionadas por gradientes climáticos/edáficos naturais, por suas características fisiológicas intrínsecas e/ou pela deposição atmosférica de compostos nitrogenados, originados de diferentes fontes antrópicas.

2.2.2. Específicos

Para tanto, propõem-se os seguintes objetivos específicos:

- ✓ Caracterizar as variações da entrada de compostos nitrogenados nas formas gasosa (NO_2), seca e úmida (N-NH_4^+ , N-NO_3^-);
- ✓ Estimar os estoques totais e solúveis de N e P nas folhas de espécies pioneiras e não pioneiras, serapilheira e solo;
- ✓ Fornecer dados de concentração e estoque das formas solúveis de nitrogênio em solo, serapilheira e folhas de espécies pioneiras e não pioneiras da Mata Atlântica;
- ✓ Relacionar a entrada e o estoque de elementos nas folhas de espécies pioneiras e não pioneiras, serapilheira e solo com as condições climáticas;
- ✓ Inferir sobre desequilíbrios nutricionais por meio da razão N/P.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Áreas de estudo

O Domínio da Mata Atlântica é composto por um mosaico diversificado de ecossistemas, como manguezais, florestas de "restinga" em solos arenosos, florestas ombrófilas densas, florestas sub-montanas e florestas semi-decíduais, com características estruturais e florísticas distintas, resultantes da alta diversidade de condições abióticas, que gera uma diversidade de habitats. O presente estudo foi realizado em três unidades de conservação do Estado de São Paulo, onde são encontrados remanescentes de Floresta Atlântica, que se desenvolveram sobre solos e regimes climáticos distintos em função de sua localização em relação à borda do planalto atlântico. São elas: Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e Área de Relevante Interesse Ecológico Mata de Santa Genebra (MSG) (conforme descrito e ilustrado e na Tabela 1 e na Figura 2). Esses remanescentes também têm sido afetados por poluentes nitrogenados emitidos por diferentes usos da terra. O remanescente florestal PP foi tomado como referência, por estar localizado próximo à borda do planalto atlântico e inserido em um contínuo florestal maior e, assim, teoricamente menos exposto a estresses de origem climática e antrópica.

-Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP) é uma unidade de conservação com 426 hectares localizada nas encostas da Serra do Mar (Figura 2), em área de proteção aos mananciais do Município de Santo André, SP, Brasil (23°46'41"S e 46°18'16"W), com altitudes que variam de 780 m a 1174 m. O clima da região é classificado como "Cfb", isto é, subtropical úmido, de clima oceânico, sem estação seca e com verão temperado (Alvares *et al.* 2014), com média pluviométrica anual superior a 1700 mm e temperaturas médias anuais máxima de 22 e mínima de 14 °C. A neblina é um episódio frequente na região (Gutjahr & Tavares 2009). Os solos que predominam são os Latossolos

Vermelho-Amarelos, Argissolos Vermelho-Amarelos e Cambissolos nos relevos dissecados de morros e os Gleissolos nas áreas de várzea (Rossi *et al.* 2009). Os relevos de declividade acentuada de natureza granítica e gnáissica atribuem uma característica de solo raso, pouco espesso e pouco desenvolvido, fazendo com que seja altamente susceptível a deslizamentos (PMSA 2008). A vegetação predominante é a Floresta Ombrófila Densa Montana, secundária em grande parte de sua extensão. Atividades antrópicas ao longo de anos atrás afetaram a vegetação de Paranapiacaba como retirada de palmitos e plantas ornamentais e principalmente a extração de madeiras de alto valor econômico. Além disso, a excessiva deposição de poluentes atmosféricos provenientes do polo industrial de Cubatão degradou, na década de 1980, a vegetação, principalmente no vale do rio Mogi, onde estão instaladas diversas indústrias químicas e siderúrgica (Domingos *et al.* 2009).

- **Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI)** possui 540 hectares e representa uma importante ilha florestal em uma região extremamente urbanizada da cidade de São Paulo (23°40'18"S 46°38'00"W) (Figura 2). Situado dentro da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, o PEFI possui clima temperado Cwb, de acordo com a classificação de Koeppen, caracterizado por chuvas de verão e inverno seco (Santos & Funari 2002). A temperatura média é 19,2°C, oscilando entre a máxima de 31,2°C e a mínima de 10,7°C. A precipitação média anual é de 1515 mm e umidade média de 80%. Localizado dentro da zona do Planalto Atlântico prevalece no PEFI o relevo suave ondulado, com presença de topos convexos nas porções mais elevadas, os quais constituem importantes divisores de água das sub-bacias do riacho do Ipiranga, e patamares convexizados nas superfícies aplanadas presentes nas porções mais baixas por onde desaguam as águas. As cotas altimétricas variam entre 760 a 825 m (Fernandes *et al.* 2002). Os solos predominantes nesta área são os Latossolos Vermelho-Amarelos, distróficos e álicos (De Vuono *et al.* 1988). Tais solos, de ampla distribuição no Brasil, apresentam predomínio do mineral goethita em relação à hematita (Ker, 1997). As

principais características deste solo são a grande profundidade, a elevada porosidade, com consequente boa drenagem, pequena diferenciação entre os horizontes, além da alta capacidade de lixiviação de nutrientes e fixação de fósforo (EMBRAPA 2006). A vegetação do PEFI é um importante remanescente de mata nativa preservada do planalto paulistano, sendo a terceira maior Unidade de Conservação do município de São Paulo (Barros *et al.*, 2002). Está inserida no domínio da Mata Atlântica sendo classificada por Velloso *et al.* (1991) como Floresta Ombrófila Densa. Em função da intensa urbanização a que está submetida, a floresta do PEFI tem sido alvo de perturbações, realizadas tanto no entorno como em seu interior, tais como retirada de árvores, invasões irregulares e poluentes atmosféricos emitidos principalmente por veículos (Reis, 2002).

- **Área de Relevante Interesse Ecológico Mata de Santa Genebra (MSG)** possui 670 m de altitude e 251,7 hectares, está localizada em Campinas, no distrito de Barão Geraldo, distando cerca de 100 km da cidade de São Paulo (22°49'65"S 47°06'38"W) (Figura 2). Adotando-se a classificação de Koeppen, o clima é do tipo Cwa, caracterizado pela ocorrência de uma estação quente e chuvosa entre os meses de outubro e março, nos quais a temperatura média varia entre 22 e 24°C e o total da precipitação atinge 1057mm; e uma estação seca, entre os meses de abril e setembro, a temperatura situa-se entre 18 e 22°C e a precipitação total soma 35 mm (Rolim *et al.* 2007). Os solos predominantes na região são Latossolos Vermelhos, com textura argilosa com baixas concentrações de Al e elevados teores de Ca. Além disso, este solo possui níveis mais elevados de cátions básicos e baixa lixiviação de nutrientes (Lopes *et al.* 2015)

O tipo de vegetação constituinte de MSG é em sua maioria Floresta Estacional Semidecidual, que também pertence ao domínio da Mata Atlântica em São Paulo, e o restante constituída de floresta de brejo. A mata está inserida num contexto urbano, porém a maior parte de seu entorno é constituído de áreas rurais e agrícolas. A cidade tem um expressivo

complexo industrial, com grandes indústrias, especialmente nos setores químico e petroquímico (Lopes *et al.*, 2015).

Tabela 1. Principais características das áreas e de estudo.

Características	PP	PEFI	MSG
Município	Santo André	São Paulo	Campinas
Coordenadas geográficas	23°46'41''S 46°18'16''W	23°40'18''S 46°38'00''W	22°49'65''S 47°06'38''W
Altitude média	890 m	770 m	670 m
Área	426 ha	540 ha	252 ha
Fisionomia da Floresta Atlântica	Floresta Ombrófila Densa Montana	Floresta Ombrófila Densa	Floresta Estacional Semidecidual
Classificação do solo	Latossolo/Argissolo Vermelho-Amarelo	Latossolo Vermelho- Amarelo	Latossolo Vermelho- Amarelo
Clima (classificação de Koeppen)	Cfb- Subtropical úmido, sem estação seca e verão temperado	Cwb- temperado, com estação seca e verão temperado	Cwa- Subtropical úmido, com estação seca e verão quente
Precipitação média anual	3300 mm	1500 mm	1400 mm
Fontes predominantes de poluição	Pouco afetada por poluição industrial (área de referência)	Poluição urbana	Poluição urbana, industrial e agrícola

Fontes referentes ao Parque Municipal de Paranapiacaba (PP): Lopes & Kirizawa (2009), Sugyama *et al.* (2009), Rossi *et al.* (2009), Gutjahr & Tavares (2009), Lima *et al.* (2011), Domingos *et al.* (2009).

Fontes referentes ao Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI): Santos & Funari (2002), Pivello & Peccini (2002), Domingos *et al.* (2002), Tanus *et al.* (2012).

Fontes referentes a Área de Relevante Interesse Ecológico Mata de Santa Genebra (MSG): Santin (1999); Candido & Nunes (2010), Lopes *et al.* (2015), Alvares *et al.* (2014), Oliveira Filho & Fontes (2000).

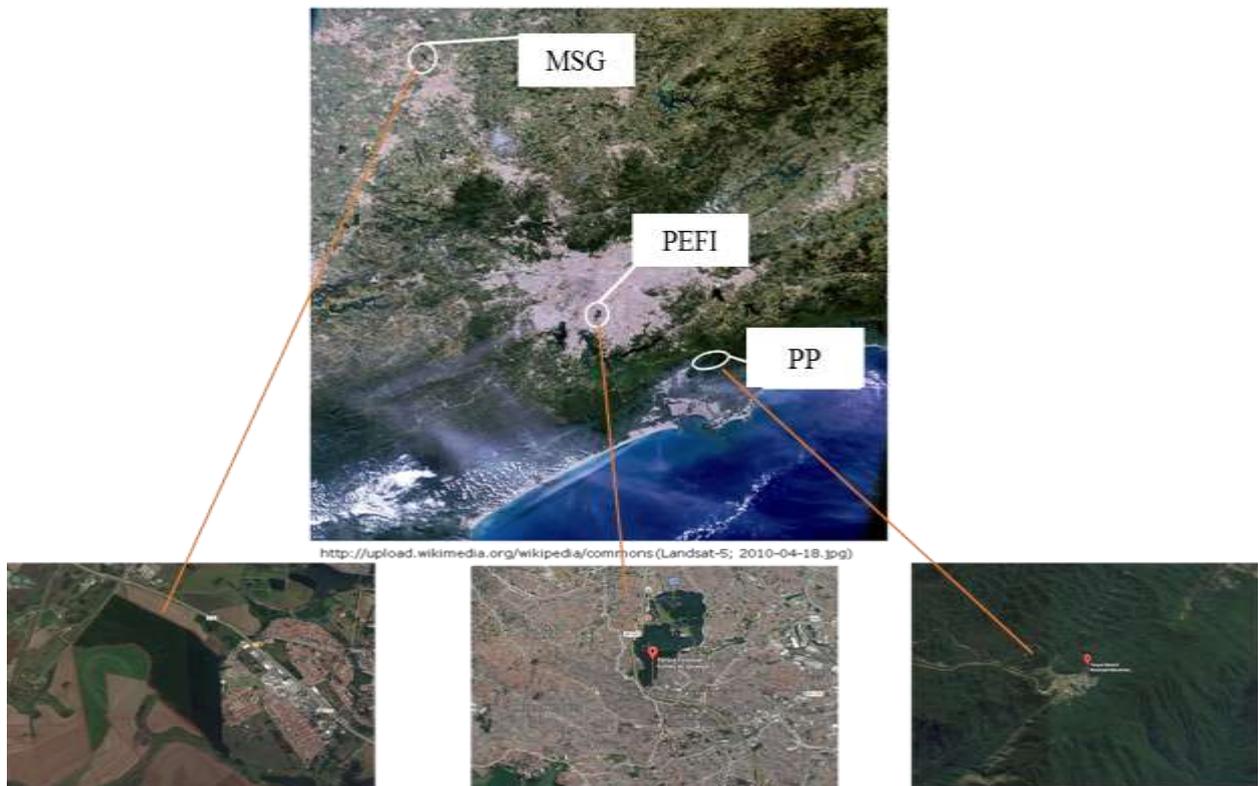


Figura 2. Imagem de satélite contendo as três unidades de conservação estudadas: PP- Paranapiacaba; PEFI- São Paulo; MSG- Campinas, localizadas em diferentes distâncias do Planalto Paulista com diferentes influências ambientais. (Fonte: Google Maps).

3.2 Amostragens e procedimentos analíticos

Nos três remanescentes florestais estudados foram avaliados os seguintes parâmetros: deposição atmosférica de compostos nitrogenados (gasosa, seca e úmida) e concentração e estoque de nitrogênio e fósforo em folhas de espécies arbóreas específicas de cada região de estudo, bem como, nas camadas de serapilheira e solo, conforme desenho amostral apresentado na Figura 3.

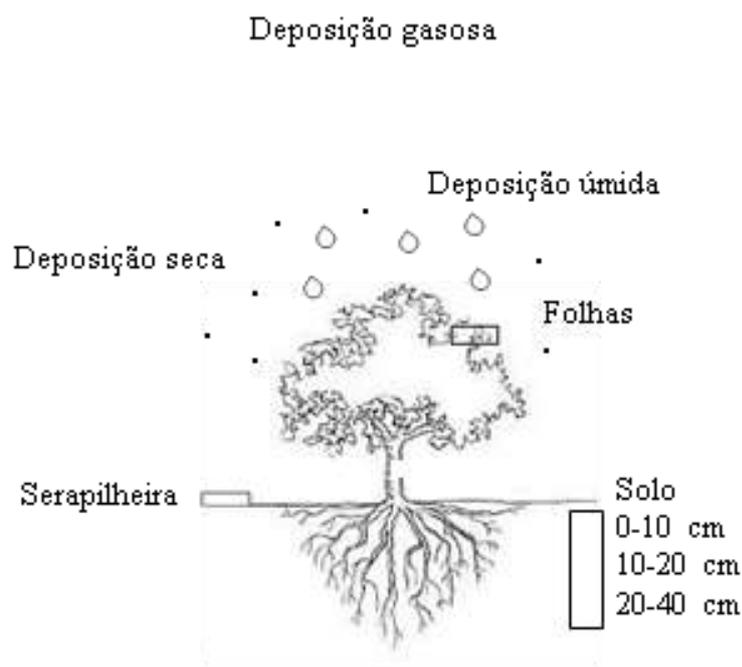


Figura 3. Desenho amostral ilustrando os parâmetros estudados e os compartimentos do ecossistema.

A deposição atmosférica gasosa nos diferentes remanescentes florestais foi amostrada no período de março/15 a maio/16. As concentrações de dióxido de nitrogênio (NO_2) foram estimadas para períodos consecutivos de 07 dias. A deposição úmida de nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+) e fosfato (PO_4^{3-}) foi estimada em eventos individuais de chuva e a deposição seca dos mesmos para períodos consecutivos de 15 dias.

As amostragens de folhas de espécies arbóreas, serapilheira acumulada sobre o solo e solo em cada remanescente florestal foram realizadas no auge das estações úmida (verão de 2015) e seca (inverno de 2015), visando à determinação das concentrações de N e P totais (folhas de espécies arbóreas e serapilheira) e de NO_3^- , NH_4^+ (folhas de espécies arbóreas, serapilheira e solo) e PO_4^{3-} (solo) solúveis.

O clima foi monitorado por meio de estações meteorológicas instaladas em cada área de estudo, para caracterização da precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar, radiação

solar e da temperatura no período de estudo. Além disso, foram também utilizados dados fornecidos por boletins da CETESB.

3.2.1. Deposição atmosférica

O perfil semanal de concentração atmosférica por NO₂ (deposição gasosa) nas proximidades de cada remanescente florestal foi determinado utilizando dosímetros passivos, que consistiam de amostrador cilíndrico comercialmente disponível para coleta de partículas (Millipore®), com 33 mm de altura e 19 mm de raio interno. Ainda, este amostrador contou com uma barreira porosa feita em Teflon® (Millipore® de raio 20 mm e porosidade 0,5 µm), colocada a 11 mm de distância do papel de filtro (Figura 4). Essas amostragens foram repetidas consecutivamente ao longo de um ano, abrangendo os períodos de amostragem de folhas, solo e serapilheira. Os dosímetros foram mantidos em área aberta, a 1,5 m do solo e protegido por uma campânula para evitar a entrada de água de chuva. Na base inferior, foi inserido papel de filtro (Whatman® N° 41) impregnado com solução de trietanolamina 11%, em combinação com etilenoglicol 3,6%, acetona 25% e um conversor contendo CrO₃. Após cada período de amostragem de sete dias, o material foi solubilizado, fixado e sua concentração foi determinada por espectrofotometria ($\lambda = 540$ nm), utilizando a reação de Griess-Saltzman (Machado et al. 2008). A concentração de NO₂ foi estimada através de um cálculo que leva em consideração o raio do amostrador, fluxo de ar, molaridade do NO₂ e o volume molar do gás a 25°C e 1 atm. Obtivemos um total de 4 amostras semanais em cada local de estudo durante o ano experimental.



Figura 4. A: Amostradores passivos de NO₂ expostos durante uma semana nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG). **B:** Amostradores mostrados em detalhe após a exposição de uma semana para análise em laboratório (Bocuzzi, 2014).

As amostragens de deposição seca quinzenal (partículas) e de eventos de chuva (deposição úmida) foram realizadas utilizando coletores automáticos de deposição atmosférica modelo APS (Acid Precipitation Sampler; Figura 5), instalados em clareiras, nas proximidades de cada remanescente florestal. O coletor APS consistiu de dois recipientes, sendo um exposto durante eventos de precipitação e o outro exposto à deposição seca, entre os eventos de precipitação. Um sensor detectava as primeiras gotas de chuva e ativava o motor que movia a tampa do recipiente de coleta úmida e a transferia para o recipiente de coleta de deposição seca. Quando a precipitação cessava, o ciclo se revertia, expondo novamente o recipiente de coleta de deposição seca. O recipiente para amostragem da deposição seca em cada APS foi revestido com um saco confeccionado com filme de teflon, com a finalidade de evitar a impregnação dos compostos de interesse na parede do recipiente. Amostras de água de chuva foram obtidas por evento. O saco de teflon colocado no recipiente de deposição seca foi substituído por outro a cada 15 dias. Imediatamente após o final de cada evento de chuva e após a medida do volume de água, uma alíquota de 100 mL de cada

amostra foi coletada em um frasco de teflon e transportada para o laboratório, onde o pH e condutividade da água foram mensurados. Em seguida, as amostras foram filtradas, utilizando papel de filtro quantitativo de 150 mm de diâmetro, tipo “faixa preta” (Whatman 41) e armazenadas em congelador para posterior análise, momento em que foram novamente filtradas em filtro PVDF de 0,22 μm de porosidade.

A extração dos íons do material particulado total foi feita em meio aquoso, utilizando 100 mL de água ultrapura para lavar o saco de teflon. A solução resultante foi filtrada em filtro PVDF de 0,22 μm de porosidade e armazenada em congelador até o momento da análise.

Os íons NO_3^- , NH_4^+ e PO_4^{3-} presentes nas amostras de água de chuva e nos extratos aquosos de material particulado foram analisados por cromatografia iônica no Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos do Depto de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo.



Figura 5. Amostrador do tipo APS (Acid Precipitation Sampler), instalado em clareiras, nas proximidades de cada remanescente florestal (PP, PEFI, MSG) (Boccuzzi, 2015).

3.2.2. Folhas de espécies arbóreas, serapilheira, solo

A seleção das espécies arbóreas amostradas em cada remanescente de floresta foi baseada em levantamentos e estudos florísticos e fitossociológicos realizados por outros autores (MSG: Guaratini *et al.* 2008, PEFI: Tanus *et al.* 2012 e PP: Lima *et al.* 2011). Quando possível, a escolha das espécies em cada remanescente florestal foi também baseada na similaridade taxonômica (pertencentes aos mesmos gêneros e/ou famílias). Dessa forma, procuramos escolher três espécies arbóreas consideradas como pioneiras por vários autores e três espécies consideradas não pioneiras (Tabela 2).

Em cada período, foram coletadas amostras de folhas de 4 a 6 árvores de três espécies pioneiras e três não pioneiras de cada remanescente florestal, listadas na Tabela 2. Cada amostra foi composta por folhas de uma única árvore, retiradas de ramos localizados entre dois a quatro metros acima do solo, a partir da parte externa da copa e dos quatro lados das árvores (norte, sul, leste e oeste); esta delimitação de ramos possibilitou uma avaliação integral do indivíduo arbóreo (De Nicola *et al.* 2008, Wang *et al.* 2008). Após as coletas, as folhas foram embaladas em saco plástico, levadas para o laboratório, secas em estufa sob 40°C, moídas em moinho de bola de ágata (Figura 7 B) e armazenadas em frascos plásticos até o momento das análises.

Tabela 2. Espécies arbóreas amostradas no Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), Parque Estadual das fontes do Ipiranga (PEFI) e Área de Relevante Interesse Ecológico Mata de Santa Genebra (MSG).

Remanescente florestal	Espécies pioneiras	Espécies não pioneiras
PP	<i>Miconia cabussu</i> (Melastomataceae) <i>Myrsine umbellata</i> (Myrsinaceae) <i>Tibouchina pulchra</i> (Melastomataceae)	<i>Psychotria suterella</i> (Rubiaceae) <i>Guarea macrophylla</i> (Meliaceae) <i>Ocotea paranapiacabensis</i> (Lauraceae)
PEFI	<i>Alchornea sidifolia</i> (Euphorbiaceae) <i>Solanum granuloso-leprosum</i> (Solanaceae) <i>Miconia cabussu</i> (Melastomataceae)	<i>Amaioua intermédia</i> (Myrtaceae) <i>Eugenia excelsa</i> (Myrtaceae) <i>Guarea macrophylla</i> (Meliaceae)
MSG	<i>Alchornea triplinervea</i> (Euphorbiaceae) <i>Piptadenia gonoachanta</i> (Fabaceae) <i>Croton floribundus</i> (Euphorbiaceae)	<i>Ocotea beulahiae</i> (Lauraceae) <i>Astronium graveolens</i> (Anarcadiaceae) <i>Guarea kunthiana</i> (Meliaceae)

Nos mesmos períodos de amostragem de folhas, também foi coletada a serapilheira acumulada sobre o solo, separada em duas frações: material orgânico recém-caído (O₁) e material em decomposição e em contato com o solo (O₂), utilizando um gabarito quadrado com 0,25 m de lado (0,0625 m²) colocado sobre o solo (Figura 6). Foram retiradas de duas a três amostras ao redor de cada indivíduo arbóreo amostrado, obtendo-se um total de 72 amostras por fração e por estação em cada área. As amostras foram acondicionadas em saco de papel e secas em estufa sob 30-40°C. Após a retirada de resíduos de solo, estas foram pesadas, moídas em moinho de lâminas e armazenadas até o momento da análise (Figura 7 A).



Figura 6. Gabarito quadrado com $0,0625 \text{ m}^2$ de área para coleta de serapilheira acumulada sobre o solo (Bocuzzi, 2015).

Nos mesmos locais da retirada da camada de serapilheira e nos mesmos períodos, foi coletada uma amostra de solo abaixo de cada quadrado de $0,0625 \text{ m}^2$, nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm, com o auxílio de um trado holandês. Foram retiradas 3 sub-amostras deformadas de terra (logo abaixo da serapilheira coletada) nas diferentes profundidades no entorno das 04 a 06 árvores amostradas de cada espécie. Estas sub-amostras foram reunidas em uma amostra mista, ou seja, misturadas de acordo com a espécie arbórea, perfazendo um total de 18 amostras mistas de solo em cada profundidade (mesmo número de amostras de folhas). As amostras mistas de solo, após homogeneização, foram acondicionadas em sacos plásticos etiquetados e transportadas para o laboratório, onde secaram ao ar e, sendo então

destorroadas e passadas em peneira de malha de 2 mm de abertura de malha para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA).



Figura 7. A: Moinho de lâminas utilizado para as amostras secas de serapilheira. B: Moinho de bola de ágata para as amostras secas de folhas (Boccuzzi, 2015).

As amostras moídas de folhas e serapilheira foram encaminhadas ao Laboratório de Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, para análises do conteúdo total de N e P. O N, após digestão sulfúrica, foi determinado pelo método de Kjeldahl e o P, após digestão nítrico-perclórica, determinado por colorimetria, conforme metodologia proposta por Malavolta et al. 1989. A avaliação dos teores de nitrogênio solúvel ($N-NH_4^+$ e $N-NO_3^-$) no material vegetal e serapilheira foi realizada no laboratório do Núcleo

de Ecologia do Instituto de Botânica. Para a extração do N nas formas de amônio (N-NH_4^+) e de nitrato (N-NO_3^-), as amostras foram solubilizadas com água ultrapura Milli-Q, na proporção 1:100 (material vegetal/água). Após a agitação do material solubilizado, as amostras descansaram por aproximadamente 30 minutos, ou até todo o material sólido ser decantado. Do extrato resultante, foi tomada uma alíquota de 10 ml do sobrenadante, que foi destilada em microdestilador Kjeldahl (Figura 8), adicionando-se óxido de magnésio (MgO) para obtenção do N-NH_4^+ e Liga de devarda (composta por 45% de alumínio, 50% de ferro e 5% de zinco) para a de N-NO_3 . A determinação das concentrações de N nas formas de NH_4^+ e NO_3^- no extrato destilado foi realizada por meio de titulação com solução padronizada de H_2SO_4 $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ e indicador ácido bórico a 2% para mudança de cor na titulação, conforme metodologia modificada e descrita por Tedesco & Gianello (1979) e Tedesco *et al.* (1985).

As amostras de solo foram encaminhadas ao Laboratório de Solos da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, para, de acordo com van Raij *et al.* (2001), avaliação dos seguintes atributos físicos e químicos: a granulometria foi determinada pelo método de Boyoucos (densímetro); o pH do solo foi mensurado em solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 (razão solo/ CaCl_2 1/2,5); P, K, Ca e Mg foram extraídos com resina trocadora de íons. O fósforo foi determinado espectrometricamente com complexo azul de molibdênio, o potássio em fotometria de emissão de chama, o cálcio e magnésio em espectrometria de absorção atômica.

O alumínio foi extraído com solução de KCl (1 mol L^{-1}) e determinado por titulação com NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$; a matéria orgânica (MO) foi determinada por colorimetria, após a oxidação com dicromato ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4); o nitrogênio total (Nt) por digestão ácida (H_2SO_4) e método Kjeldahl; o enxofre foi extraído com $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ e determinado por turbimetria. A partir desses resultados foram calculados os valores de soma

de bases (SB), capacidade de troca de cátions (CTC), saturação em bases (V%) e em alumínio (m%).

A avaliação dos teores solúveis de nitrogênio (N-NH_4^+ e N-NO_3^-) nas amostras de solo também foi realizada no laboratório do Núcleo de Ecologia do Instituto de Botânica. Para a extração do N nas formas de amônio (N-NH_4^+) e de nitrato (N-NO_3^-), foi utilizada uma solução extratora de cloreto de potássio ($\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$), na proporção de 1:20 (solo/solução extratora). Após a agitação do material solubilizado, as amostras descansaram por aproximadamente 30 minutos. Do extrato resultante, foi tomada uma alíquota de 10 ml do sobrenadante e destilado em microdestilador Kjeldahl, adicionando-se óxido de magnésio (MgO) para obtenção do N-NH_4^+ e Liga de devarda para a de N-NO_3^- . A quantificação dos teores de N nas formas de NH_4^+ e NO_3^- no destilado obtido foi realizada por meio de titulação com solução padronizada de H_2SO_4 $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ e indicador ácido bórico a 2% para mudança de cor na titulação. As determinações (via destilação e titulação) do N solúvel no solo foram realizadas pelo método Kjeldahl, conforme metodologia de Silva (2009) e Silva *et al.* (2010).



Figura 8. Microdestilador Kjeldahl para determinação de N-NH_4^+ e N-NO_3^- nas amostras de folhas, serapilheira e solo (Boccuzzi, 2016).

3.3. Análises estatísticas

A análise descritiva dos dados foi utilizada com medidas de tendência central (média aritmética) e de dispersão dos dados (desvio padrão, DP).

A análise não paramétrica de Kruskal Wallis e o teste de comparações múltiplas de Dunn's foram aplicados para detectar diferença significativa na concentração e quantidade de nutrientes na deposição seca, úmida e gasosa entre áreas em cada período climático. Essas análises foram realizadas no programa Sigma Plot. versão 11.0.

A análise de Kruskal Wallis e o teste de comparações múltiplas de Tukey foram realizados para detectar diferenças significativas no estoque e concentração de nutrientes das

folhas entre grupos funcionais e áreas em cada período climático no programa Sigma Plot versão 11.0.

O teste de Kruskal Wallis seguido de teste de comparações múltiplas Mann Whitney foi realizado para verificar diferença estatística no peso, concentração e estoque de nutrientes da serapilheira total e respectivas frações O1 e O2 acumuladas sob o solo entre grupos funcionais e áreas em cada período climático. Estas análises foram realizadas no programa Info Stat versão 2012.

O teste não paramétrico de Mann Whitney foi realizado para verificar diferença significativa na concentração e quantidade de nutrientes na deposição seca, úmida e gasosa no período seco e no período chuvoso em cada área de estudo. Comparações entre período chuvoso e seco em cada grupo funcional das folhas, assim como para comparação entre grupos funcionais em cada área e estação do ano.

O teste-t de Student paramétrico foi aplicado para detectar diferenças estatísticas na concentração de nutrientes entre as frações de serapilheira (O1 e O2) em cada grupo funcional, área e estação do ano.

A avaliação conjunta do estoque de nutrientes na serapilheira sob os grupos funcionais nas áreas com diferentes graus de impacto em dois períodos climáticos foi feita através da análise de componentes principais (PCA). Esta análise de ordenação foi realizada com matriz de covariância e dados transformados por logaritmo no programa PC-ORD 6.0 (McCune & Mefford, 2011).

4. RESULTADOS

4.1 Descrição climática

Durante a amostragem de deposição úmida e seca realizada no ano de 2015, foram obtidos nos locais de estudo os dados climáticos e apresentados na forma de valores médios, máximos e mínimos de temperatura (°C), volume acumulado de precipitação (mm) e umidade relativa (%) (Tabela 3). As maiores médias mensais de temperatura tenderam a ocorrer na região da MSG tanto no período chuvoso (24°C) quanto no seco (20°C) e as menores médias em PP no período chuvoso (21°C) e seco (17°C). No PEFI, as médias mensais de temperatura tenderam a ser intermediárias em relação às outras duas regiões estudadas (22°C- período chuvoso e 18°C- período seco).

A umidade relativa do ar foi mais elevada em PP e as médias ficaram entre 95% e 92%, respectivamente, nas estações chuvosa e seca, seguidas das médias obtidas na localidade de MSG (entre 84% e 83%) e no PEFI (81% em ambas as estações).

Os resultados de precipitação apresentados na Tabela 3 são referentes às coletas realizadas nos meses de janeiro (período chuvoso) e agosto (período seco) para todas as áreas estudadas. Os valores obtidos em PP foram 929 mm e 109 mm, em janeiro e agosto, respectivamente, e aproximadamente 4 vezes maiores que as médias verificadas no PEFI e MSG.

A média de precipitação obtida em agosto (mês seco) na MSG (32 mm) foi maior que a verificada no PEFI (25 mm). Esses resultados se inverteram no mês chuvoso, ou seja, no PEFI essa média foi maior que a verificada em MSG, sendo 263 mm e 168 mm, respectivamente.

Tabela 3. Valores médios, máximos e mínimos de temperatura (°C), volume acumulado de precipitação (mm) e umidade relativa (%), durante a estação chuvosa e estação seca do ano de 2015. Dados obtidos da estação de monitoramento do IAG para PEFI e miniestações para PP e MSG. O volume acumulado de precipitação em PP e MSG foi obtido junto ao Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN) * Dados de precipitação apenas para o mês de janeiro (chuvoso) e mês de agosto (seco).

	Temp. (°C)			Precip. (mm)	UR (%)		
	Média	Máximo	Mínimo	Acumulada *	Média	Máximo	Mínimo
PP							
Chuvosa	21	36	12	929	95	100	45
Seca	17	35	4	109	92	100	34
PEFI							
Chuvosa	22	36	17	263	81	99	19
Seca	18	32	8	25	81	100	23
MSG							
Chuvosa	24	39	16	168	84	89	24
Seca	20	34	7	32	83	89	23

4.2 Deposição atmosférica

Deposição gasosa

Os perfis semanais de NO₂ nas áreas PEFI, PP e MSG, no período de março de 2015 a maio de 2016, estão representados na Figura 9. É possível observar que na área do PEFI ocorreram picos de NO₂, principalmente nos meses do período seco. Na área de PP, em alguns períodos do ano, as concentrações de NO₂ foram similares às verificadas na área da MSG.

Durante as amostragens, as maiores concentrações de NO₂ foram verificadas na área do PEFI, variando entre 27 µg/m³, em setembro de 2015, a 13 µg/m³, em outubro de 2015. Ainda, no PEFI, foram verificadas as maiores médias das concentrações de NO₂ para as amostragens do inverno (18,3 µg/m³) e verão (18,5 µg/m³), em relação aos locais PP e MSG. Em PP, as concentrações de NO₂ variaram de 20 µg/m³ (março de 2015) a 5 µg/m³ (março de 2016), enquanto na MSG variaram de 17 (setembro de 2015) a 6 µg/m³ (outubro de 2015). Houve diferença significativa entre concentrações de NO₂ encontradas no PEFI, quando comparadas com as outras áreas (Kruskal Wallis p<0,05; Tabela 4).

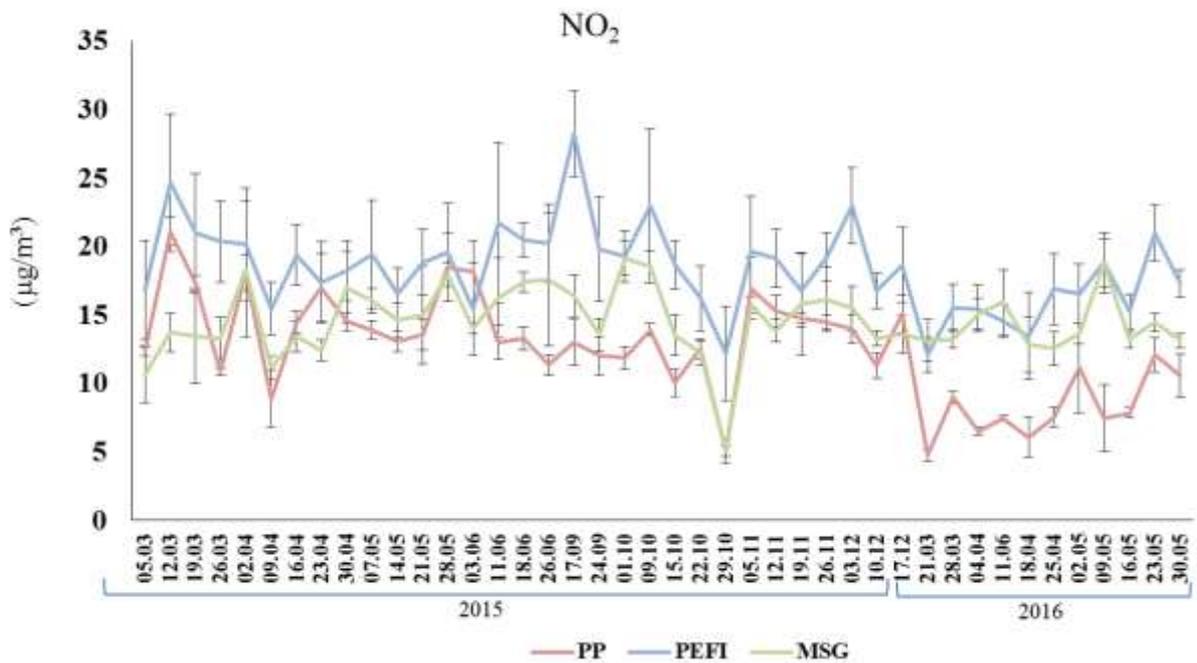


Figura 9. Perfil das concentrações semanais de NO_2 e respectivos desvios padrão no período de março/15 a maio/16 nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG).

Tabela 4. Valores médios, máximos e mínimos de NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) na estação chuvosa e seca, nas três áreas de estudo.

Áreas	Estação	NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
		Med	Max	Min
PP	Chuvosa	12,8	21,1	4,7
PEFI		18,5	24,6	12,1
MSG		13,9	19,1	5,0
PP	Seca	12,0	18,5	6,0
PEFI		18,3	28,2	13,4
MSG		15,0	18,8	11,1

Deposição seca (particulada) e úmida

Considerando as amostras de água de chuva, na Tabela 5 são apresentados os valores máximos, mínimos e médias das concentrações de pH, condutividade, volume de precipitação e número de eventos, por área de estudo, nos períodos de abril a setembro de 2015 (período seco) e outubro de 2015 a março de 2016 (período chuvoso).

É possível observar que no PEFI, durante o período chuvoso, coletou-se um menor número de eventos de precipitação que na MSG e PP, porém com maior a média de volume de precipitação (49 mm) do que na MSG (33 mm) e em PP (46 mm). Na área de PP, por possuir um clima mais úmido e sem estação seca definida, amostraram-se mais eventos de chuva, quando comparado ao número de amostras obtidas nas outras áreas de estudo, nos períodos avaliados.

Durante o período chuvoso, os valores médios de pH das amostras de água de chuva variaram de 5,4, em PP, a 6,1, em MSG, enquanto a média da condutividade elétrica foi mais elevada em PP (16,3 $\mu\text{s/cm}$) e mais baixa em MSG (13,3 $\mu\text{s/cm}$) (Tabela 5). O PEFI permaneceu com valores intermediários para ambos os parâmetros (pH: 5,6 e condutividade: 11,9 $\mu\text{s/cm}$). No período seco, as maiores médias de pH e condutividade foram verificadas no PEFI (pH=6,1; condutividade = 24,1 $\mu\text{s/cm}$), porém PP apresentou o maior valor máximo de condutividade (76,3 $\mu\text{s/cm}$).

Os valores máximos, mínimos e médias de pH e condutividade e número de eventos de coleta das partículas da deposição atmosférica seca são apresentados também na Tabela 5. Os valores de condutividade elétrica e de pH foram mais elevados que os verificados em água de chuva. Assim, o pH máximo verificado foi de 8,1 no PEFI e a maior média obtida foi em PP, ambos na estação seca. A média da condutividade elétrica foi mais elevada em PP (286 $\mu\text{s/cm}$) e mais baixa em MSG (46 $\mu\text{s/cm}$), também durante a estação seca.

Tabela 5. Médias, valores máximos e mínimos para volume de precipitação (deposição úmida), condutividade elétrica $\mu\text{s/cm}$ e pH nas amostras de deposição úmida e deposição seca, nas três áreas de estudo. Dados compilados para as estações chuvosa (abril a setembro/15) e seca (outubro/15 a março/16).

Área	Estação do ano	Número de eventos	Deposição úmida				Deposição seca			
			Volume (mm)	Cond. ($\mu\text{s/cm}$)	pH	Número de eventos	Cond. ($\mu\text{s/cm}$)	pH		
PP	Chuvosa	39	Méd	46	16,3	5,4	2	Méd	160,9	5,9
			Max	147	42,2	6,3		Max	169,1	6,0
			Min	8	3,8	4,6		Min	152,6	5,7
	Seca	26	Méd	39	21,7	5,6	3	Méd	285,8	7,0
			Max	82	76,3	8,1		Max	541,7	7,3
			Min	3	6,6	4,1		Min	88,9	6,7
PEFI	Chuvosa	10	Méd	49	11,9	5,6	3	Méd	109,4	6,2
			Max	126	19,2	6,5		Max	123,4	6,2
			Min	11	6,8	5,0		Min	95,3	6,0
	Seca	8	Méd	32	24,1	6,1	5	Méd	113,4	6,3
			Max	75	55,7	6,8		Max	158,1	6,5
			Min	10	10,7	5,0		Min	86,5	6,1
MSG	Chuvosa	19	Méd	33	13,3	6,1	3	Méd	158,0	6,3
			Max	83	47,8	6,8		Max	159,5	6,5
			Min	11	3,0	5,4		Min	156,5	6,1
	Seca	7	Méd	9	15,7	5,8	4	Méd	108,7	6,8
			Max	24	22,1	6,6		Max	194,2	8,1
			Min	1	11,6	4,5		Min	46,3	5,9

Os valores máximos, mínimos e médias das concentrações (mg/L) de NH_4^+ , NO_3^- e PO_4^{3-} solúveis em água, estoque (g/m^2) de NH_4^+ e NO_3^- e razão de NH_4^+ e NO_3^- , nos períodos de abril a setembro de 2015 (período seco) e outubro de 2015 a março de 2016 (período chuvoso), para as deposições seca e úmida, estão apresentados na Tabela 6.

As concentrações médias de N-NH₄ determinadas na água de chuva (Tabela 6) foram similares nos três locais de amostragem, nas duas estações, contudo as maiores máximas foram verificadas em PP, sendo 1,9 e 2,1 mg/L nas estações chuvosa e seca, respectivamente. Não foram encontradas diferenças significativas entre as concentrações de amônio entre as estações do ano e nem entre as áreas de estudo.

Já em relação à concentração de N-NO₃ no período seco, a concentração média em água de chuva no PEFI foi significativamente diferente de PP (Mann Whitney $p < 0,05$; Tabela 6). As maiores médias foram verificadas no PEFI (1,3 mg/L; Tabela 6) do que em PP (0,6 mg/L; Tabela 6) e em MSG (0,8 mg/L; Tabela 6). No período chuvoso, em PP foi obtida a menor concentração média de N-NO₃ (1,0 mg/L; Tabela 6), enquanto em MSG e no PEFI foram verificadas as mesmas concentrações (1,2 mg/L; Tabela 6). A concentração máxima de nitrato foi verificada na MSG (4,8 mg/L; Tabela 6), no período chuvoso.

Quanto ao estoque (g/m²) de N-NO₃, na deposição úmida, em PP e MSG foram encontradas diferenças significativas entre as estações do ano (Mann Whitney $p < 0,05$; Tabela 6). Já, entre os locais de estudo, as diferenças foram apenas na deposição úmida coletadas na estação seca, sendo que a área do PEFI apresentou a maior média de estoque de N-NO₃ (0,055 g/m²), em relação às outras áreas.

Nas amostras de deposição seca, as concentrações de N-NH₄ e N-NO₃ (Tabela 6) não variaram significativamente entre as estações do ano e entre os locais.

Durante a estação seca, na amostragem de eventos de chuva, o valor médio da razão N-NH₄/N-NO₃ foi diferente estatisticamente em PP (1,6), em relação às áreas de MSG (0,9) e do PEFI (0,5) (Mann Whitney $p < 0,05$; Tabela 6). Assim, na estação seca, a deposição úmida de N-NH₄ em PP foi, em média, 1,6 vezes maior que de N-NO₃. Porém, a concentração de N-NO₃ na MSG (estação úmida) e no PEFI (estação seca) foi, em média, duas vezes maior que

N-NH₄. Na MSG, na estação seca, e em PP e no PEFI, na estação úmida, a razão N-NH₄/N-NO₃, em média, foi próxima a 1.

Na deposição seca, a maior média da razão de N-NH₄/N-NO₃ foi em PP, na estação seca e úmida, em relação às outras áreas, sendo verificadas diferenças significativas (Kruskal Wallis $p < 0,05$; Tabela 6).

Quanto ao P-PO₄³⁻, não foi detectado nas amostras de deposição úmida de todos os locais e nas amostras de deposição seca da área do PEFI, no período seco. A concentração de P-PO₄³⁻ presente nas amostras de deposição seca, do período seco, foi mais elevada em PP, com média de 4,4 mg/L, seguida da MSG, com média de 0,9 mg/L.

No período chuvoso, a média da concentração de P-PO₄ nas amostras de material particulado foi mais elevada no PEFI (2,10 mg/L; Tabela 6) e seguida pela MSG (0,5 mg/L; Tabela 6). Em PP, a média da concentração de fósforo solúvel no período chuvoso foi bem mais baixa que nos outros locais de estudo, sendo 0,03 mg/L. Não foram realizadas análises estatísticas devido ao pequeno número de amostras.

Tabela 6. Médias, valores máximos e mínimos para concentração de compostos nitrogenados e fósforo solúveis (mg/L e g/m²) nas amostras de deposição úmida e deposição seca, nas três áreas de estudo. Dados compilados para as estações chuvosa (abril a setembro/15) e seca (outubro/15 a março/16). nd.= não detectado

Áreas			Deposição úmida					Deposição seca						
			N-NH ₄	N-NO ₃	N-NH ₄ /N-NO ₃	N-NH ₄	N-NO ₃	N-NH ₄	N-NO ₃	P-PO ₄ ³⁻	N-NH ₄ /N-NO ₃	N-NH ₄	N-NO ₃	P-PO ₄ ³⁻
			mg/L		g/m ²			mg/L		g/m ²				
PP	Chuvosa	Média	0,6	1,0	0,70	0,023	0,041	0,9	3,7	0,03	0,23	0,0013	0,006	0,05
		Máx	1,9	2,6	4,00	0,119	0,120	1,0	4,4	0,06	0,24	0,0016	0,007	0,09
		Min	nd.	0,2	0,03	0,001	0,005	0,7	2,9	nd.	0,18	0,0010	0,004	0,00
	Seca	Média	0,6	0,5	1,60	0,023	0,017	2,1	5,7	4,40	1,5	0,0050	0,009	6,65
		Máx	2,1	1,1	5,60	0,095	0,057	5,0	9,0	8,50	3,8	0,0080	0,014	12,88
		Min	0,1	0,1	0,30	0,001	0,001	nd.	0,8	1,20	0,2	0,0020	0,001	1,78
PEFI	Chuvosa	Média	0,7	1,2	0,70	0,034	0,05	0,6	6,1	2,10	0,15	0,0021	0,011	3,20
		Máx	1,6	3,3	2,10	0,105	0,187	1,2	7,9	3,50	0,27	0,0033	0,013	5,37
		Min	0,2	0,4	0,10	0,005	0,019	0,2	4,8	0,70	0,04	0,0004	0,010	1,03
	Seca	Média	0,5	1,3	0,50	0,014	0,055	0,8	5,0	nd.	0,23	0,0020	0,011	nd.
		Máx	0,8	3,4	0,80	0,027	0,25	1,7	12,4	nd.	0,42	0,0034	0,020	nd.
		Min	0,2	0,6	0,10	0,004	0,007	0,1	nd.	nd.	0,04	0,0007	0,003	nd.
MSG	Chuvosa	Média	0,5	1,2	0,50	0,015	0,033	1,4	7,3	0,50	0,13	0,0012	0,009	0,77
		Máx	1,4	4,8	0,90	0,044	0,09	2,2	8,8	0,90	0,22	0,0030	0,012	1,38
		Min	0,1	0,2	0,10	0,002	0,004	0,2	6,4	nd.	0,04	0,0001	0,007	nd.
	Seca	Média	0,8	0,8	0,90	0,007	0,008	1,1	7,6	0,90	0,09	0,0010	0,01	1,32
		Máx	1,3	1,1	1,20	0,021	0,025	2,2	12,6	1,50	0,14	0,0020	0,019	2,32
		Min	0,4	0,5	0,70	0,001	0,001	0,4	2,2	0,20	0,04	0,0003	0,005	0,33

4.3. Solos

A granulometria e classe textural do solo na região onde as árvores de cada grupo funcional foram amostradas nos três remanescentes florestais estudados são apresentadas na Tabela 7. Em PP, o solo é uma associação Argissolo/Latossolo Vermelho-Amarelo, de textura variando de média argilosa sob as espécies pioneiras a média arenosa sob as espécies não pioneiras. Os solos do PEFI e de MSG são do tipo Latossolo Vermelho-Amarelo, ambos de textura argilosa, tanto sob as espécies pioneiras como sob as não pioneiras.

Tabela 7. Granulometria e classe textural do solo (media \pm desvio padrão, n=3, g/kg) a região onde as árvores de cada grupo funcional foram amostradas nos três remanescentes florestais estudados.

Grupo funcional	Profundidade	Areia	Silte	Argila	Classe textural	Tipo de solo
PP						
Pioneiras	0-10cm	475 \pm 134	279 \pm 85	246 \pm 49	Média argilosa	Argissolo/ Latossolo Vermelho- Amarelo
	10-20cm	476 \pm 114	275 \pm 56	250 \pm 63		
	20-40cm	443 \pm 135	274 \pm 72	282 \pm 67		
Não Pioneiras	0-10cm	498 \pm 160	232 \pm 97	270 \pm 82	Media arenosa	
	10-20cm	492 \pm 150	242 \pm 68	266 \pm 86		
	20-40cm	474 \pm 141	270 \pm 48	257 \pm 123		
PEFI						
Pioneiras	0-10cm	473 \pm 80	76 \pm 37	451 \pm 116	Argilosa	Latossolo Vermelho- Amarelo
	10-20cm	505 \pm 35	74 \pm 29	420 \pm 51		
	20-40cm	501 \pm 64	89 \pm 76	410 \pm 43		
Não Pioneiras	0-10cm	463 \pm 53	77 \pm 80	460 \pm 29	Argilosa	
	10-20cm	486 \pm 34	32 \pm 12	481 \pm 34		
	20-40cm	483 \pm 25	78 \pm 51	439 \pm 35		
MSG						
Pioneiras	0-10cm	454 \pm 126	23 \pm 11	556 \pm 100	Argilosa	Latossolo Vermelho- Amarelo
	10-20cm	421 \pm 69	42 \pm 23	537 \pm 46		
	20-40cm	387 \pm 70	46 \pm 17	567 \pm 58		
Não Pioneiras	0-10cm	409 \pm 73	48 \pm 17	543 \pm 75	Argilosa	
	10-20cm	411 \pm 82	38 \pm 27	551 \pm 56		
	20-40cm	403 \pm 94	35 \pm 23	562 \pm 70		

A fertilidade do solo nas camadas de 0-10, 10-20 e 20-40 cm de profundidade sob as espécies pioneiras e não pioneiras nas três florestas estudadas é apresentada na Tabela 8.

A acidez do solo em PP, tanto sob as pioneiras como não pioneiras (pH= 3,6 a 3,9), bem como, no PEFI, sob as espécies não pioneiras (pH= 3,6 a 3,8) é extremamente elevada, devido à alta saturação em alumínio ($m > 75\%$) e baixa saturação por cátions nutrientes básicos ($V < 9\%$) no complexo de troca. Nesses locais, o solo é considerado álico. O solo sob

espécies de MSG (pH= 4,4 a 4,9) e, principalmente, sob as pioneiras do PEFI (pH = 4,8 a 5,1) é menos ácido, apresentando maior conteúdo de cátions nutrientes básicos ($V > 41\%$) e baixíssimos teores de alumínio ($m < 11\%$).

O conteúdo de matéria orgânica (MO) no solo das três florestas foi maior na camada superficial de 0-10 cm, decrescendo até a profundidade de 40 cm. O solo de PP apresentou quantidades mais elevadas de MO (65g/dm^3 sob as espécies pioneiras e 68 g/dm^3 sob as não pioneiras), seguindo-se o PEFI com 57 g/dm^3 de MO sob as pioneiras e 60 g/dm^3 sob as não pioneiras, e, por último, a MSG com valores mais baixos de MO (33 g/dm^3 sob as espécies pioneiras e 41 g/dm^3 sob as não pioneiras).

A quantidade de P solúvel no solo foi extremamente elevada sob as espécies pioneiras do PEFI ($53 - 186\text{ g/dm}^3$). Os conteúdos de P solúvel no solo sob as espécies não pioneiras do PEFI foram bem baixos ($3-4\text{ g/dm}^3$), bem como, no solo de PP ($3-12\text{ g/dm}^3$) e de MSG ($5-15\text{ g/dm}^3$).

As quantidades de cálcio (Ca) no solo acompanham as de P pela formação de fosfato de cálcio disponível para as plantas. Assim, sob as pioneiras no PEFI, onde ocorreram quantidades elevadas de P, o solo também apresentou bastante Ca.

Tabela 8. Atributos de fertilidade do solo (média \pm desvio padrão, n=6) por grupo funcional nos três remanescentes florestais estudados.

Grupo funcional	Profundidade	pH CaCl ₂	M.O	P	S	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	V	m
			g/dm ³			mmolc/dm ³						%		
PP														
Pioneira	0-10cm	3,7 \pm 0,2	65 \pm 14	8 \pm 2	21 \pm 14	1,9 \pm 0,1	7 \pm 1	1 \pm 0	35 \pm 5	152 \pm 32	9,5 \pm 0,6	161,2 \pm 31,6	6 \pm 1	78 \pm 3
	10-20cm	3,8 \pm 0,3	46 \pm 4	6 \pm 5	47 \pm 38	1,1 \pm 0,2	6 \pm 1	1 \pm 0	31 \pm 7	143 \pm 57	8,1 \pm 1,2	151,5 \pm 56,4	6 \pm 3	79 \pm 5
	20-40cm	3,9 \pm 0,3	27 \pm 3	3 \pm 1	74 \pm 47	0,5 \pm 0,1	6 \pm 1	1 \pm 0	25 \pm 8	86 \pm 14	7,8 \pm 1,1	93,5 \pm 13,6	9 \pm 2	75 \pm 8
Não pioneira	0-10cm	3,6 \pm 0,1	68 \pm 19	12 \pm 4	9 \pm 3	2,0 \pm 0,5	5 \pm 1	1 \pm 1	34 \pm 4	180 \pm 28	8,0 \pm 1,3	187,7 \pm 29,6	4 \pm 0	81 \pm 1
	10-20cm	3,6 \pm 0,1	50 \pm 10	8 \pm 4	15 \pm 4	1,3 \pm 0,2	4 \pm 2	1 \pm 0	33 \pm 5	135 \pm 14	6,6 \pm 1,5	141,6 \pm 12,5	5 \pm 2	83 \pm 4
	20-40cm	3,9 \pm 0,1	27 \pm 3	3 \pm 1	49 \pm 23	0,7 \pm 0,2	4 \pm 1	1 \pm 0	28 \pm 6	86 \pm 20	6,6 \pm 1,2	92,4 \pm 18,9	7 \pm 3	82 \pm 5
PEFI														
Pioneira	0-10cm	5,1 \pm 0,5	57 \pm 12	186 \pm 105	21 \pm 24	2,9 \pm 1,3	75 \pm 45	12 \pm 6	2 \pm 1	37 \pm 19	89,9 \pm 51,7	127,3 \pm 48,6	67 \pm 19	3 \pm 2
	10-20cm	5,2 \pm 0,6	40 \pm 9	144 \pm 39	14 \pm 11	2,2 \pm 1,3	64 \pm 40	9 \pm 5	2 \pm 1	33 \pm 16	74,5 \pm 46,0	107,5 \pm 31,4	65 \pm 22	3 \pm 2
	20-40cm	4,8 \pm 0,8	27 \pm 3	53 \pm 17	17 \pm 16	1,5 \pm 1,2	38 \pm 21	5 \pm 3	4 \pm 3	41 \pm 21	44,8 \pm 25,3	85,8 \pm 6,0	51 \pm 26	11 \pm 10
Não pioneira	0-10cm	3,6 \pm 0,0	60 \pm 8	4 \pm 1	16 \pm 3	0,7 \pm 0,1	6 \pm 1	2 \pm 0	31 \pm 4	115 \pm 48	8,3 \pm 0,5	123,7 \pm 47,9	8 \pm 3	79 \pm 1
	10-20cm	3,7 \pm 0,0	39 \pm 3	4 \pm 0	36 \pm 3	0,5 \pm 0,1	4 \pm 1	1 \pm 0	28 \pm 3	78 \pm 44	5,2 \pm 0,6	83,2 \pm 43,6	8 \pm 6	84 \pm 1
	20-40cm	3,8 \pm 0,1	23 \pm 3	3 \pm 1	101 \pm 15	0,3 \pm 0,1	3 \pm 1	1 \pm 0	18 \pm 1	64 \pm 7	4,3 \pm 1,0	68,6 \pm 7,1	6 \pm 1	81 \pm 4
MSG														
Pioneira	0-10cm	4,7 \pm 0,3	33 \pm 6	11 \pm 10	27 \pm 18	2,8 \pm 0,5	22 \pm 5	9 \pm 3	2 \pm 1	39 \pm 11	34,5 \pm 5,3	73,5 \pm 13,1	48 \pm 7	5 \pm 3
	10-20cm	4,9 \pm 0,6	48 \pm 22	15 \pm 12	13 \pm 5	3,1 \pm 1,5	44 \pm 27	13 \pm 8	2 \pm 2	40 \pm 16	59,8 \pm 35,4	99,8 \pm 21,6	57 \pm 26	7 \pm 10
	20-40cm	4,7 \pm 0,5	38 \pm 14	7 \pm 4	19 \pm 10	2,4 \pm 1,0	34 \pm 24	13 \pm 11	3 \pm 3	40 \pm 10	49,8 \pm 35,2	89,8 \pm 27,7	51 \pm 24	10 \pm 14
Não pioneira	0-10cm	4,7 \pm 0,2	41 \pm 8	8 \pm 3	24 \pm 12	3,1 \pm 0,6	32 \pm 14	11 \pm 3	1 \pm 1	43 \pm 9	45,7 \pm 17,3	88,4 \pm 19,6	51 \pm 10	3 \pm 2
	10-20cm	4,5 \pm 0,2	37 \pm 2	7 \pm 2	27 \pm 12	2,8 \pm 0,6	27 \pm 7	9 \pm 2	2 \pm 1	47 \pm 9	38,8 \pm 9,3	86,1 \pm 0,1	45 \pm 10	5 \pm 4
	20-40cm	4,4 \pm 0,1	27 \pm 4	5 \pm 2	46 \pm 29	2,4 \pm 0,9	17 \pm 3	7 \pm 2	3 \pm 1	38 \pm 4	26,4 \pm 5,9	64,4 \pm 8,7	41 \pm 5	10 \pm 4

Os valores de enxofre (S) no solo foram bem similares nas três florestas e tenderam a aumentar com a profundidade. O excesso de água no solo pode ter ocasionado a formação de ácido sulfídrico, explicando as altas concentrações de enxofre nas camadas mais profundas do solo de PP e sob as espécies não pioneiras do PEFI. O sulfato de amônio, utilizado como fertilizante nitrogenado, pode ter alterado os valores de enxofre no solo de MSG.

Ainda pela Tabela 8, observando a soma de bases ($SB=K+Ca+Mg$), a saturação de cátions nutrientes básicos (V%) e a saturação em alumínio (m%) nos sítios de troca do solo, verifica-se que os solos separaram-se em dois grupos distintos: (1) Os solos de PP e sob as espécies não pioneiras do PEFI possuem baixo conteúdo de nutrientes, como K, Ca e Mg trocáveis, baixa saturação por bases ($V < 8\%$) e alta saturação em alumínio ($m > 75\%$), sendo considerados distróficos (pobre em nutrientes) e álicos (altos níveis de alumínio tóxico as plantas). (2) Os solos sob as espécies pioneiras do PEFI e de MSG com altas quantidades de cátions nutrientes básicos ($SB > 26$), alta saturação por bases ($V > 41\%$) e baixa saturação por alumínio ($m < 11\%$) nos sítios de troca, são considerados eutróficos, ou seja, de melhor fertilidade.

A Tabela 9 traz as concentrações de nitrogênio total (Nt) e solúvel ($N-NH_4$ e $N-NO_3$), P solúvel e valores da relação N/P solúveis no solo. Nota-se que na camada superficial do solo (0-10 cm) há maior concentração dos elementos, uma vez que estes nutrientes chegam no solo primordialmente por meio da produção e decomposição da serapilheira. Assim, a distribuição deles no solo acompanha a da matéria orgânica, ou seja, quanto maior a profundidade, menor a concentração desses elementos no solo.

Tabela 9. Concentração média e desvio padrão (mg/kg, n=6) de N total (Nt), N-NH₄, N-NO₃, P solúvel e razão N/P solúveis no solo por grupo funcional nos três remanescentes florestais estudados.

Grupo funcional	Profundidade	Nt	N solúvel		P solúvel	N/P solúveis
			N-NH ₄	N-NO ₃		
<u>PP</u>						
Pioneira	0-10cm	3243 ± 13	95 ± 14	75 ± 17	6 ± 3	28 ± 10
	10-20cm	2449 ± 130	85 ± 30	49 ± 26	3 ± 3	44 ± 12
	20-40cm	1703 ± 23	63 ± 24	27 ± 2	1 ± 1	90 ± 60
Não pioneira	0-10cm	3500 ± 112	116 ± 6	61 ± 17	10 ± 3	19 ± 7
	10-20cm	2627 ± 66	60 ± 35	42 ± 6	5 ± 3	17 ± 10
	20-40cm	1961 ± 74	34 ± 23	30 ± 1	2 ± 1	25 ± 24
<u>PEFI</u>						
Pioneira	0-10cm	3368 ± 252	68 ± 6	75 ± 10	127 ± 84	4 ± 1
	10-20cm	2440 ± 460	60 ± 3	46 ± 19	97 ± 67	1 ± 1
	20-40cm	1624 ± 7	49 ± 1	40 ± 20	32 ± 30	3 ± 3
Não pioneira	0-10cm	3047 ± 195	72 ± 6	76 ± 10	5 ± 1	32 ± 14
	10-20cm	2301 ± 129	49 ± 2	46 ± 2	3 ± 1	32 ± 18
	20-40cm	1462 ± 117	32 ± 13	33 ± 16	2 ± 2	65 ± 20
<u>MSG</u>						
Pioneira	0-10cm	2886 ± 132	68 ± 5	68 ± 26	10 ± 2	19 ± 10
	10-20cm	2674 ± 102	61 ± 6	60 ± 9	10 ± 7	12 ± 11
	20-40cm	1976 ± 152	53 ± 1	47 ± 17	4 ± 4	25 ± 20
Não pioneira	0-10cm	2604 ± 49	74 ± 14	76 ± 5	7 ± 2	22 ± 4
	10-20cm	2281 ± 87	70 ± 10	60 ± 11	6 ± 2	22 ± 8
	20-40cm	1720 ± 33	51 ± 24	43 ± 16	4 ± 2	23 ± 18

As concentrações de Nt no solo foram maiores em PP (1703-3500 mg/kg), seguindo-se as do PEFI (1462-3368 mg/kg) e menores na MSG (1720-2886 mg/kg), não havendo grandes variações entre as regiões de amostragens das espécies pioneiras e não pioneiras.

As formas solúveis de N também seguiram o mesmo padrão do Nt, maiores concentrações na camada superficial do solo (0-10 cm) e menores concentrações na camada mais profunda (20-40 cm). Em PP, o solo apresentou os maiores teores de N-NH₄ (116 mg/kg) e menores de N-NO₃ (61 mg/kg), principalmente na camada de 0-10 cm sob as espécies não pioneiras. No solo do PEFI, as concentrações de N-NO₃ foram maiores que as de N-NH₄, enquanto que em MSG as concentrações foram equivalentes, independente do grupo funcional.

Conforme já comentado anteriormente, os teores de P solúvel no solo do PEFI, sob as espécies pioneiras foram altíssimos, principalmente na camada de 0-10 cm (127 mg/kg). Os demais locais apresentaram concentrações muito baixas de P solúvel (<10 mg/kg). Na MSG os teores de P solúvel no solo foi maior sob as espécies pioneiras (4-10 mg/kg) do que as não pioneiras (4-7 mg/kg), ocorrendo ao contrário em PP, onde foi maior sob as não pioneiras (2-10 mg/kg) que pioneiras (1-6 mg/kg).

As Figuras 10 e 11, a seguir mostram o estoque de nutrientes no solo. Levou-se em consideração a altura da camada amostrada, peso e densidade do solo. Em PP, obteve-se estoque de N total maior na região das espécies não pioneiras quando comparado com as pioneiras, igualmente para o P solúvel. Já o N solúvel foi mais elevado na região das pioneiras (48 g/m²) do que nas não pioneiras (41 g/m²). No PEFI, todos os parâmetros analisados foram mais estocados sob as espécies pioneiras em relação as não pioneiras.

Observa-se que o estoque de Nt foi bem parecido nas três áreas estudadas e diminuiu com a profundidade do solo. A camada de 20-40 cm de profundidade mostra maior estoque dos nutrientes, pois, tem uma altura de 20 cm, diferente das superiores que possuem apenas 10 cm de altura. Em PP, o solo sob as espécies não pioneiras apresentou estoque maior do

que sob as pioneiras em todas as profundidades. No PEFI e em MSG o estoque de Nt no solo foi maior sob pioneiras, também em todas as camadas amostradas.

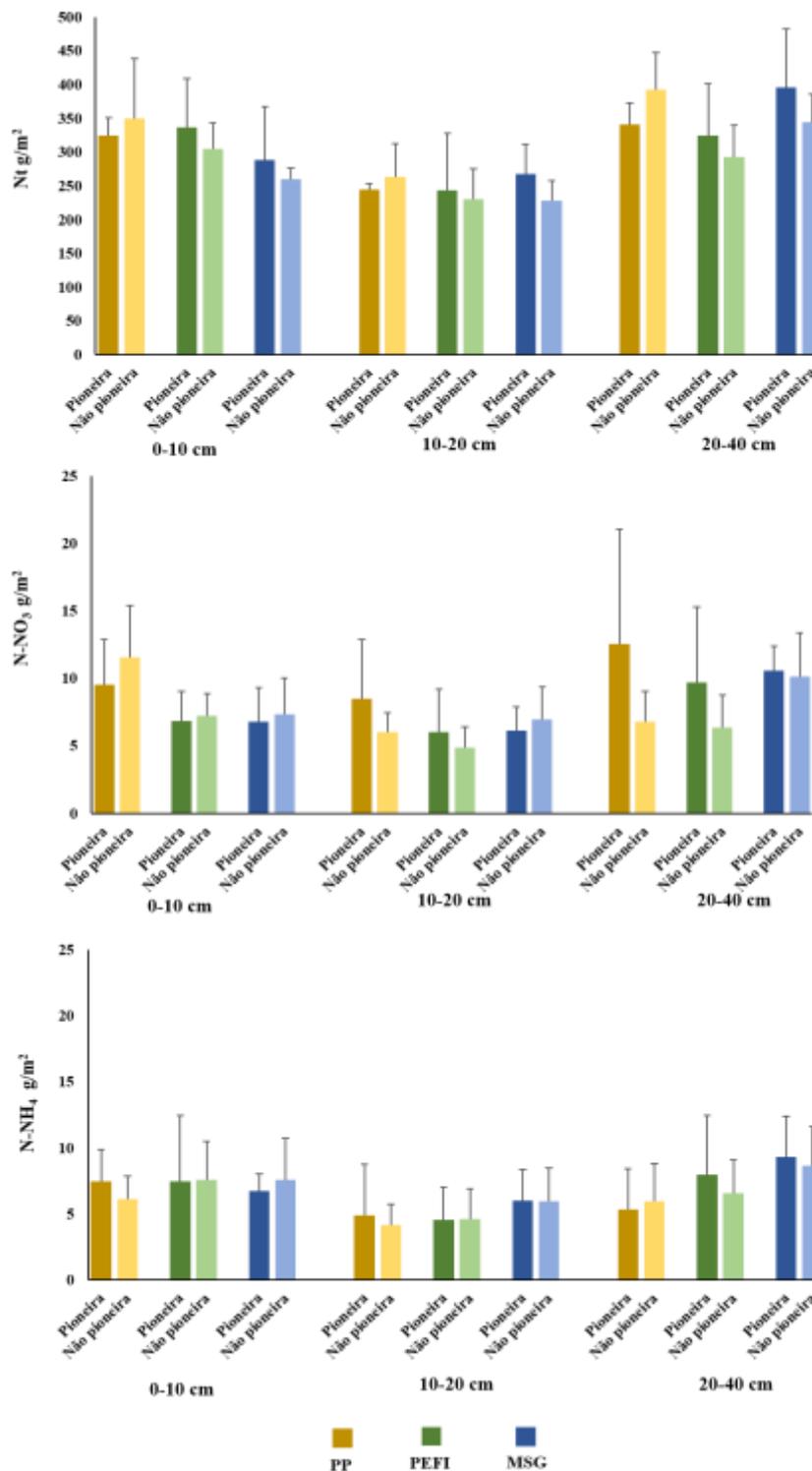


Figura 10. Estoque no solo de N total, N-NH₄ e N-NO₃ nas camadas de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-40 cm de profundidade nos três remanescentes florestais estudados.

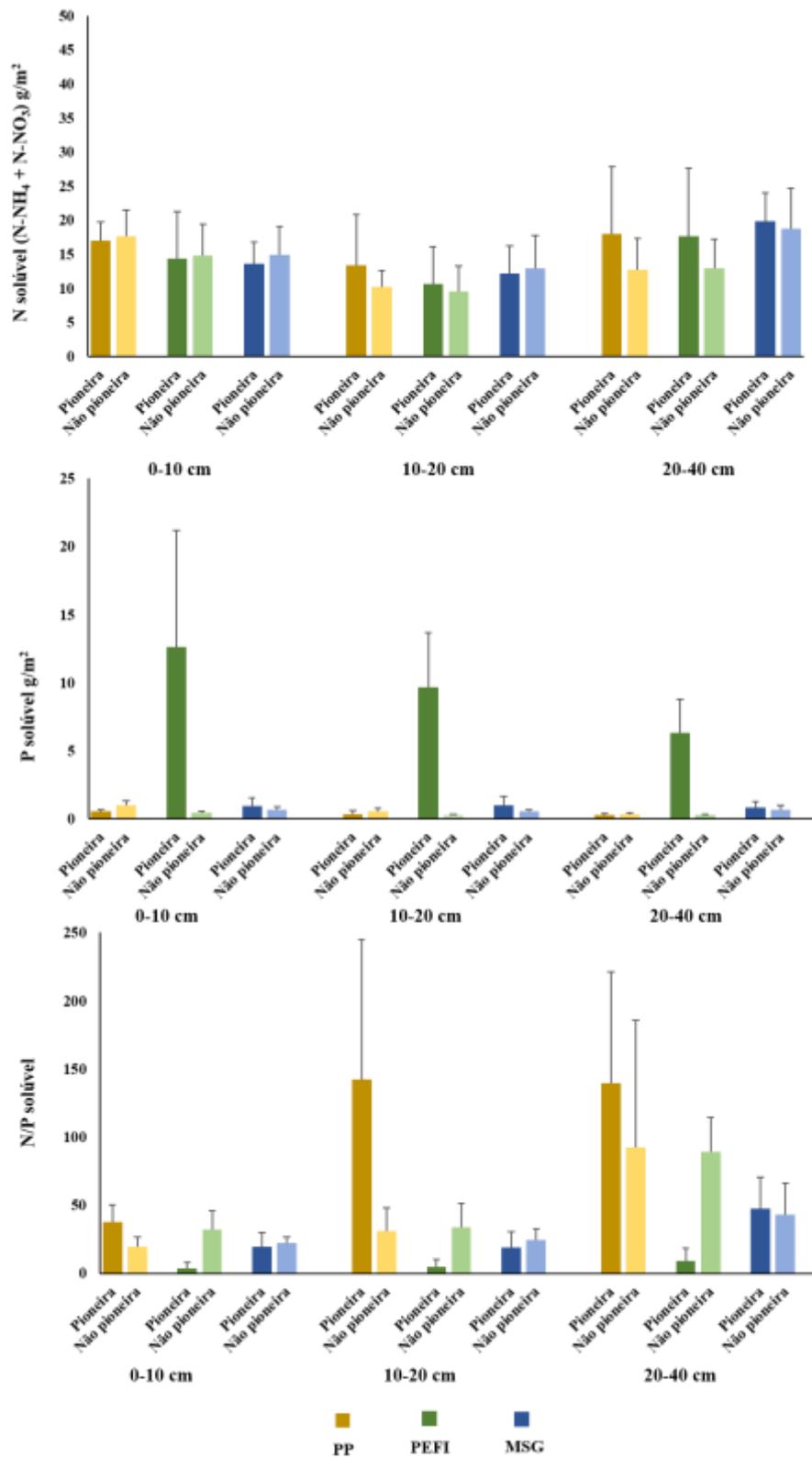


Figura 11. Estoque no solo de N solúvel (N-NH₄ + N-NO₃), P solúvel e razão N/P solúvel nas camadas de 0-10 cm, 10-20 cm e 20-40 cm de profundidade nos três remanescentes florestais estudados.

Em relação ao P solúvel, é nítido que no PEFI, sob as espécies pioneiras o estoque extremamente alto quando comparado com as outras áreas de estudo. Nas outras áreas (PP e MSG), o estoque foi baixo, tanto no solo sob as pioneiras como não pioneiras.

A relação N solúvel ($N-NH_4 + N-NO_3$) /P solúvel foi mais elevada em PP do que nas outras áreas. Isto ocorreu devido as grandes quantidades de NH_4 estocado no solo desta área, acarretando o aumento da razão N/P. No solo sob as não pioneiras do PEFI onde o estoque de P solúvel foi baixo, a razão N/P foi alta, pois os estoques de $N-NH_4$ e $N-NO_3$ foram elevados também. Ainda no PEFI, sob as espécies pioneiras, com elevadíssimos estoques de P, obteve-se a menor relação N/P. Na MSG os estoques do N solúvel ($N-NH_4$ e $N-NO_3$) e P solúvel no solo foram altos, quando comparado com as outras áreas, fazendo com que a relação N/P atingisse níveis intermediários.

4.4 Serapilheira

Peso da serapilheira

O peso, expresso em g/m^2 , da serapilheira total acumulada sobre o solo, que é a soma das frações O1 e O2 (fração superficial e decomposta, respectivamente), encontra-se representado na Figura 12. Em todas as áreas de estudo, o peso da camada mais decomposta (O2) foi maior do que o peso da camada de material recém caído (O1), exceto nas amostras coletadas sob as espécies pioneiras do PEFI no período chuvoso.

No período chuvoso, obteve-se diferença estatística na fração O2 sob as espécies pioneiras e não pioneiras, sendo MSG a área com maior peso em ambas as frações (1456 g/m^2 e 1484 g/m^2 , respectivamente) (Kruskal Wallis $p < 0,05$). O peso da fração O1 foi diferente apenas sob as espécies pioneiras e os maiores valores foram encontrados no PEFI sob as espécies não pioneiras em comparação com as outras áreas ($723,7 \text{ g/m}^2$) (Kruskal Wallis $p < 0,05$). No período seco, apenas as frações O2 sob as espécies pioneiras foram estatisticamente diferentes, sendo o PEFI a área onde obteve-se maior peso ($982,7 \text{ g/m}^2$) quando comparada com as outras áreas (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

Em relação à serapilheira total, detectou-se diferença significativa entre as áreas, dentro de cada período amostrado. No período seco, o estoque de serapilheira acumulada foi maior sobre o solo das espécies pioneiras do PEFI (1410 g/m^2) (Kruskal Wallis $p < 0,05$). Conforme teste de comparação de médias *a posteriori* (Teste Mann Whitney), no período chuvoso, a MSG foi a área onde o peso da serapilheira total acumulada foi maior, tanto sob as espécies pioneiras (1726 g/m^2) quanto sob as não pioneiras (1881 g/m^2), como nota-se na Figura 12.

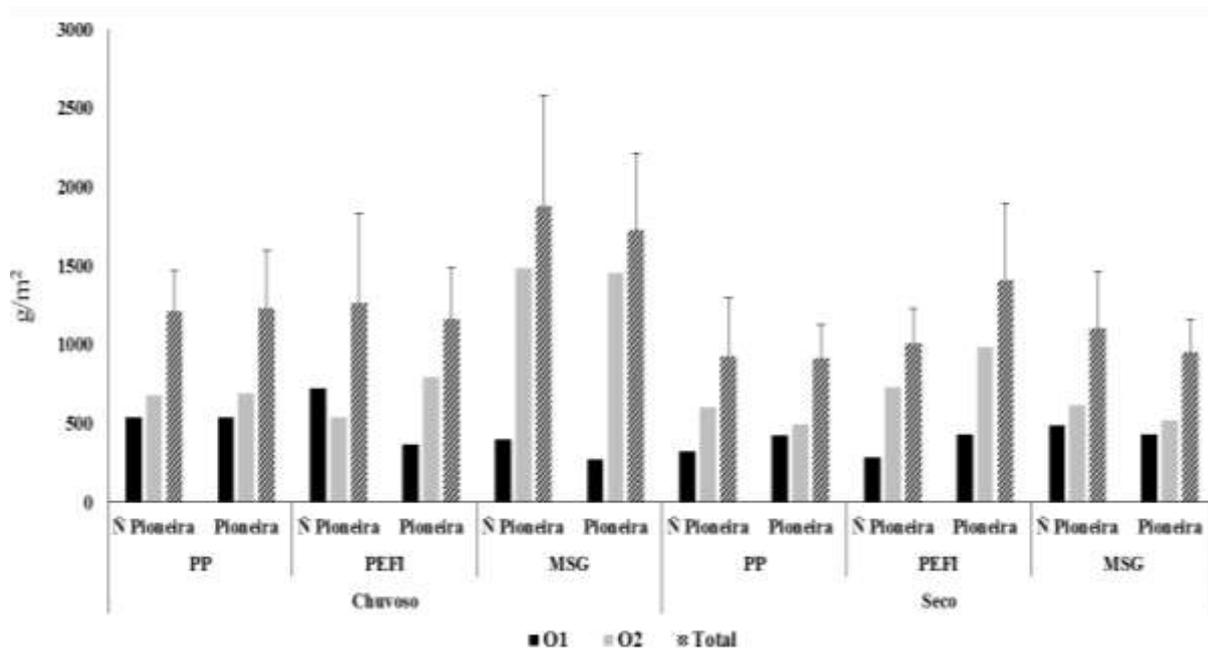


Figura 12. Peso médio ($n = 24$) e desvio padrão (g/m^2) da serapilheira total acumulada sobre o solo e de suas frações O1- material recém-caído e O2 - material mais decomposto sob as árvores de cada grupo funcional amostradas nos remanescentes florestais estudados durante o período seco e chuvoso.

Estoque de nutrientes na serapilheira total

A serapilheira coletada nos três locais de estudo foi analisada quanto ao estoque de nutrientes (N e P total – Nt e Pt respectivamente, compostos solúveis de N) na serapilheira total (O1+O2), no material recém caído sobre o solo (O1) e no material mais decomposto (O2).

O estoque de Nt na serapilheira total sob as espécies não pioneiras e pioneiras apresentou diferença significativa entre as áreas (Kruskal Wallis $p < 0,05$; Tabela 10). Sob as espécies não pioneiras do PEFI, obteve-se o menor estoque de Nt tanto no período chuvoso ($15,52 \text{ g/m}^2$), quanto no seco ($12,23 \text{ g/m}^2$) quando comparado com as demais áreas. Sob as espécies pioneiras, o estoque de Nt foi maior em MSG no período chuvoso ($30,83 \text{ g/m}^2$) e no seco no PEFI ($18,59 \text{ g/m}^2$). Em relação ao fator sazonalidade, verificou-se que o estoque de

Nt das espécies não pioneiras e pioneiras foi significativamente diferente entre o período seco e chuvoso em PP e MSG (Kruskal Wallis $p < 0,05$), conforme teste de comparação de médias *a posteriori* (Teste Mann Whitney) para todas as áreas.

O estoque de Pt na serapilheira total acumulada sob as espécies não pioneiras e pioneiras apresentou diferença significativa entre as áreas de estudo (Kruskal Wallis $p < 0,05$). Em relação às espécies não pioneiras, o PEFI apresentou o menor estoque de P no período chuvoso ($0,63 \text{ g/m}^2$), quando comparado com as demais áreas. Já em relação à região das espécies pioneiras no período seco, o PEFI foi o local onde se obteve maior estoque de P ($1,96 \text{ g/m}^2$), conforme teste de comparação de médias *a posteriori* (Teste Mann Whitney). Em relação à sazonalidade, observou-se que o estoque de P total na serapilheira acumulada sob as espécies pioneiras foi significativamente diferente em PP e no PEFI, e sob as não pioneiras obteve-se diferença estatística apenas no PEFI (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

Em relação ao estoque de N solúvel, o amônio e o nitrato encontrado na serapilheira sob as espécies não pioneiras e pioneiras, houve diferenças estatísticas somente no período chuvoso (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

No período chuvoso a razão Nt/Pt foi mais elevada quando comparada com período seco, sendo que em MSG sob as espécies pioneiras (30,64) e sob as não pioneiras (27,74) obtiveram-se maiores valores. A razão Nt/Pt foi estatisticamente diferente no período seco nas amostras da região das espécies pioneiras (Kruskal Wallis $p < 0,05$), e os maiores valores foram encontrados em MSG (19,94).

Os asteriscos demonstrados na Tabela 10 indicam a diferença na concentração de nutrientes na serapilheira sob as árvores dos grupos funcionais em cada área, ou seja, apenas no PEFI foi encontrada diferença entre os grupos. Primeiramente em relação ao N total, a serapilheira acumulada sob as espécies pioneiras apresentou estoque maior do que a

serapilheira sob as não pioneiras no período seco. Em relação ao P na estação seca, os estoques sob as pioneiras também foram maiores do que sob as não pioneiras.

Tabela 10. Estoque médio e desvio padrão de nutrientes (g/m^2 , $n=24$) contidos na serapilheira total acumulada sob as árvores dos dois grupos funcionais, nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG) em dois períodos climáticos e resultado do teste t entre grupos funcionais.

Período climático	Área	Grupos funcionais	Nt	Pt	N solúvel		Razão Nt/Pt
					N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	
Chuvoso	PP	Não Pioneira	22,02 ±5,11	0,82 ±0,15	0,45 ±0,09	0,36 ±0,09	26,82 ±2,92
		Pioneira	20,59 ±7,07	1,02 ±1,09	0,42 ±0,16	0,31 ±0,13	26,71 ±7,94
	PEFI	Não Pioneira	15,52 ±6,20	0,63 ±0,26	0,31 ±0,12	0,24 ±0,10	27,44 ±9,32
		Pioneira	19,59 ±7,20	0,97 ±0,29*	0,28 ±0,09	0,28 ±0,09	20,92 ±7,47
	MSG	Não Pioneira	34,81 ±17,56	1,28 ±0,67	0,57 ±0,36	0,72 ±0,53	27,74 ±43,4
		Pioneira	30,83 ±12,08	1,08 ±0,41	0,40 ±0,10	0,44 ±0,13	30,64 ±10,09
Seco	PP	Não Pioneira	14,29 ±5,9	0,99 ±0,42	0,19 ±0,10	0,13 ±0,07	14,58 ±2,75
		Pioneira	9,51 ±3,25	1,00 ±0,29	0,17 ±0,06	0,12 ±0,05	9,51 ±2,20
	PEFI	Não Pioneira	12,23 ±3,06	1,10 ±0,32	0,25 ±0,09	0,18 ±0,07	11,92 ±4,07
		Pioneira	18,59 ±8,36*	1,96 ±0,93*	0,22 ±0,09	0,20 ±0,10	10,63 ±5,08
	MSG	Não Pioneira	17,54 ±4,76	1,14 ±0,56	0,24 ±0,12	0,18 ±0,04	17,77 ±8,77
		Pioneira	15,08 ±3,94	0,88 ±0,42	0,26 ±0,09	0,17 ±0,09	19,94 ±7,39

*indicam diferenças significativas entre grupos funcionais, dentro de cada área e estação do ano.

Estoque de nutrientes nas frações da serapilheira

As Figuras 13 e 14 representam a variação na quantidade dos nutrientes na serapilheira coletada nas três áreas de estudo e em dois períodos distintos com os respectivos desvios. Observa-se, claramente, que na fração O2 coletada em MSG há maiores estoques de Nt, N-NH₄, N-NO₃ quando comparada com os outros locais.

No período seco, o estoque de Nt nas frações O1 e O2 da serapilheira sob as espécies pioneiras e não pioneiras apresentou diferença estatística entre as áreas de estudo (Kruskal Wallis $p < 0,05$). O estoque de Nt na fração O1 das pioneiras foi maior em MSG (7,96 g/m²) e da fração O2 foi maior no PEFI (12,96 g/m²) do que as outras áreas. O estoque de Nt na fração O1 das não pioneiras foi maior em MSG (8,32 g/m² Nt) do que as outras áreas. No período chuvoso, o estoque de Nt na fração O2 das pioneiras e não pioneiras apresentou diferenças estatísticas entre as áreas de estudo (Kruskal Wallis $p < 0,05$). Em MSG, foram encontrados os maiores valores de Nt na fração O2, tanto sob não pioneiras (26,9 g/m²) como sob pioneiras (25,3 g/m²), conforme teste de comparação de médias *a posteriori* (Teste Mann Whitney).

Em relação ao estoque de Pt na camada de serapilheira nas proximidades das espécies não pioneiras, não houve diferenças estatísticas entre as áreas no período chuvoso, tanto para a fração O1 quanto para a O2 (Kruskal Wallis $p > 0,05$). Os maiores valores de Pt (0,36 g/m²) na fração O1 foram encontrados na área de PP e na fração O2 na área de MSG (0,55 g/m²). Sob as espécies pioneiras, o estoque de Pt apresentou diferença estatística entre a fração O1 e O2 em todas as áreas (Kruskal Wallis $p < 0,05$). No período seco, o estoque de Pt na fração O1 da serapilheira foi maior em PP (0,39 g/m²) quando comparado com as outras áreas. No período chuvoso, o estoque de Pt na fração O1 foi maior em PP (0,6 g/m²) e a de O2 em MSG

(0,87 g/m²). A razão Nt/Pt na fração O1 foi bem elevada em MSG, principalmente na serapilheira acumulada sob as espécies pioneiras.

Em relação ao N-NH₄ houve diferença estatística entre as áreas no período seco e chuvoso na fração O1 e O2 (Kruskal Wallis p<0,05). No período seco, o estoque de N-NH₄ na fração O1 foi maior em MSG, tanto sob as espécies não pioneiras (0,12 g/m²) como sob as pioneiras (0,18 g/m²) e o estoque de N-NH₄ na fração O2 foi maior no PEFI (0,17 g/m²). No período chuvoso, o estoque de N-NH₄ na fração O1 das não pioneiras foi maior em PP (0,17 g/m²) e na fração O2 maior em MSG (0,47 g/m²).

Por fim, para o estoque de N-NO₃ também foram encontradas diferenças estatísticas entre as áreas de estudo tanto para a fração O1 quanto para a O2 (Kruskal Wallis p<0,05). No período seco o estoque de N-NO₃ na fração O1 foi maior em MSG (0,09 g/m²) e na fração O2 no PEFI (0,14 g/m²), sendo ambos sob as espécies pioneiras e não pioneiras. No período chuvoso, o estoque de N-NO₃ no O2 das não pioneiras foi maior em MSG (0,62 g/m²). Nas espécies pioneiras, o estoque na fração O1 foi maior em PP (0,12 g/m²) e a de O2 em MSG (0,39 g/m²), conforme teste de comparação de médias *a posteriori* (Teste Mann Whitney).

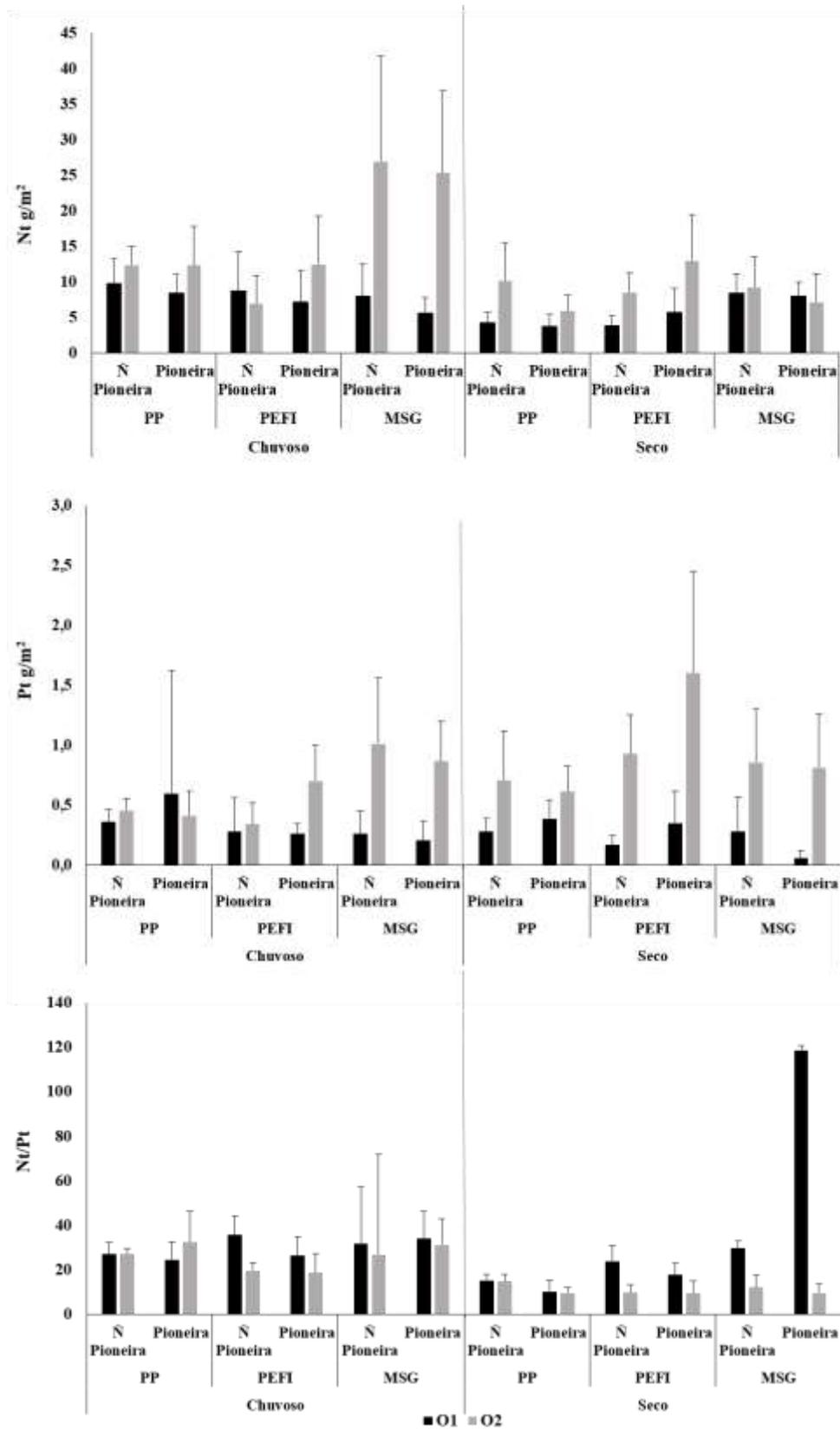


Figura 13. Estoque de Nt, Pt e razão Nt/Pt na serapilheira superficial recém caída no solo (O1) e na fração mais decomposta (O2).

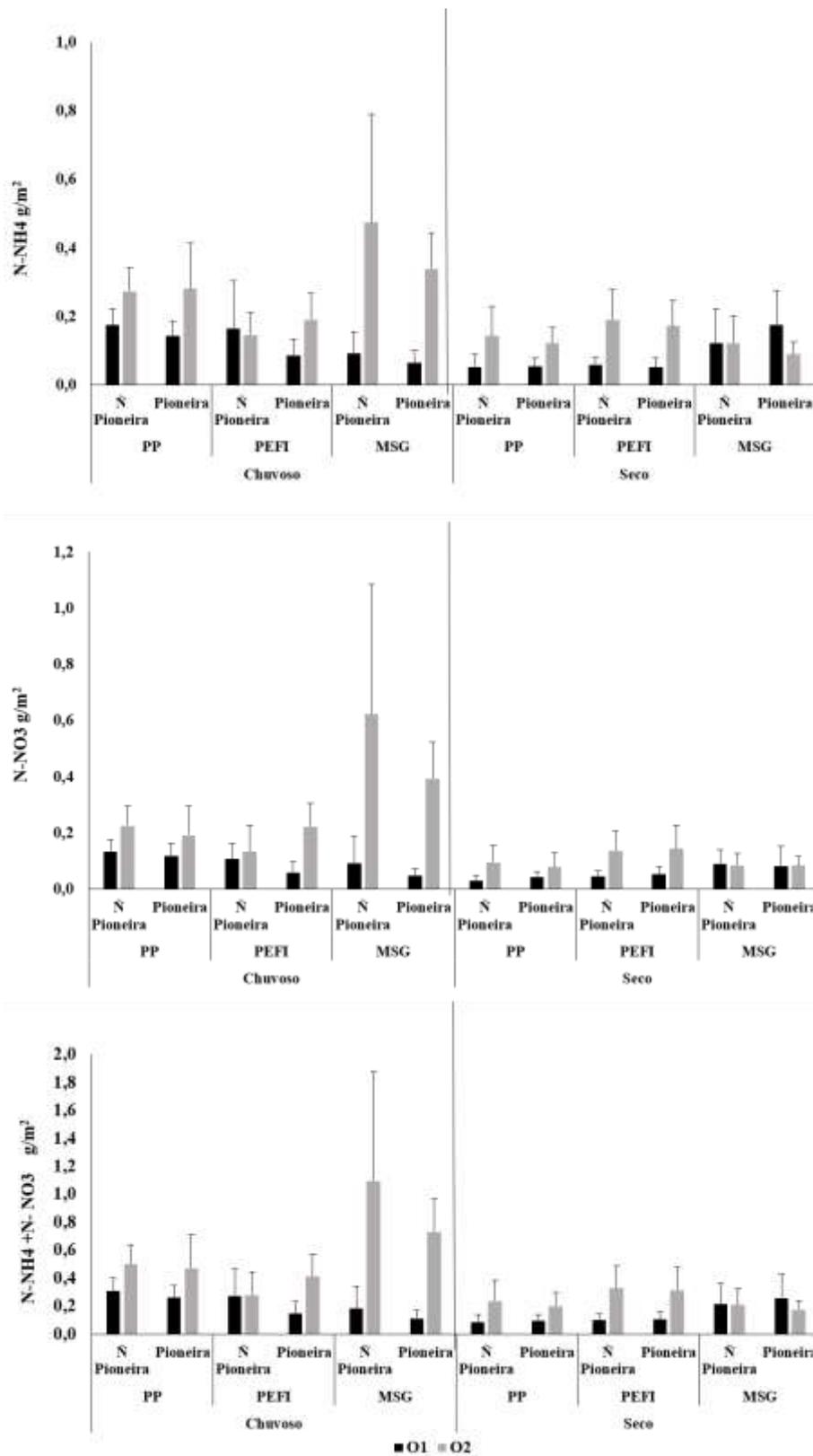


Figura 14. Estoque médio de N-NH₄, N-NO₃ e N solúvel (N-NH₄ + N-NO₃) na serapilheira recém caída no solo (O1) e na fração mais decomposta (O2).

Concentração de nutrientes nas frações (O1 e O2) da serapilheira

As concentrações de N e P totais, bem como de N-NH₄ e N-NO₃ solúveis na serapilheira acumulada e em suas frações são apresentadas na Tabela 11.

Em relação ao Nt, as concentrações na fração O1 foram significativamente superiores as do O2 sob as espécies não pioneiras do PEFI no período chuvoso (Teste-t $p < 0,05$; Tabela 11). No período seco, os teores na fração O2 de PP, sob os dois grupos funcionais, foram estatisticamente mais elevados que os encontrados na O1. Em MSG, ao contrário, os teores de N na fração O1 foram maiores que na O2 apenas para sob as pioneiras (Teste-t $p < 0,05$ Tabela 11).

A concentração de Pt na fração O1 foi significativamente maior que na O2 sob as espécies pioneiras do PEFI no período chuvoso (Teste-t $p < 0,05$; Tabela 11). No período seco, a concentração de Pt na fração O1 foi significativamente superior nos dois grupos funcionais e em todas as áreas, exceto nas pioneiras de MSG (Teste-t $p < 0,05$; Tabela 11).

A concentração de amônio na serapilheira mais decomposta (O2) de PP foi significativamente superior do que na menos decomposta (O1) na região dos dois grupos funcionais. (Teste-t $p < 0,05$; Tabela 11). No período seco, a concentração de amônio na fração O2 foi também significativamente mais alta em todas as áreas e nos dois grupos funcionais, exceto nas não pioneiras de MSG (Teste-t $p < 0,05$; Tabela 11)

A concentração de nitrato na fração O2 foi significativamente maior nos dois grupos funcionais em MSG e apenas nas espécies pioneiras em PP no período chuvoso (Teste-t $p < 0,05$; Tabela 11). No período seco, foi encontrada diferença apenas na MSG, com maior concentração de nitrato na fração O1 sob as espécies não pioneiras (Teste-t $p < 0,05$; Tabela 11).

Tabela 11. Concentração média (n=24) e desvio padrão de nutrientes em g/kg na serapilheira acumulada sob as árvores das espécies não pioneiras e pioneiras nos três locais de estudo (PP, PEFI, MSG) no período chuvoso e seco e resultado do teste t para grupos funcionais.

Período	Local	Grupo Funcional	N total		P total	
			O1	O2	O1	O2
Chuvoso	PP	Ñ Pioneira	18,0 ± 2,5	18,9 ± 4,3	0,69 ± 0,15	0,70 ± 0,16
		Pioneira	15,8 ± 4,3	17,9 ± 3,9	0,93 ± 1,15	0,61 ± 0,17
	PEFI	Ñ Pioneira	14,3 ± 4,8*	12,6 ± 2,1	0,40 ± 0,09	0,66 ± 0,14
		Pioneira	19,3 ± 2,6	15,1 ± 3,8	0,79 ± 0,19	0,99 ± 0,61*
	MSG	Ñ Pioneira	19,8 ± 3,2	17,6 ± 5,6	0,62 ± 0,13	0,66 ± 0,12
		Pioneira	20,8 ± 3,0	17,9 ± 6,5	0,97 ± 1,28	0,60 ± 0,16
Seco	PP	Ñ Pioneira	13,3 ± 2,2	16,7 ± 4,4*	0,89 ± 1,17*	0,15 ± 0,38
		Pioneira	8,8 ± 3,4	11,9 ± 2,8*	0,93 ± 1,25*	0,28 ± 0,15
	PEFI	Ñ Pioneira	13,4 ± 3,4	11,9 ± 3,0	0,61 ± 1,33*	0,26 ± 0,43
		Pioneira	13,1 ± 3,1	13,2 ± 4,7	0,81 ± 1,62*	0,34 ± 0,60
	MSG	Ñ Pioneira	19,1 ± 4,3	15,7 ± 4,6	0,72 ± 1,52*	0,55 ± 0,64
		Pioneira	18,9 ± 2,6*	13,2 ± 5,1	0,13 ± 1,52	0,14 ± 0,65
			N-NH ₄		N-NO ₃	
			O1	O2	O1	O2
Chuvoso	PP	Ñ Pioneira	0,33 ± 0,04	0,41* ± 0,10*	0,26 ± 0,05	0,34 ± 0,09
		Pioneira	0,26 ± 0,03	0,39* ± 0,09*	0,22 ± 0,06	0,27 ± 0,07*
	PEFI	Ñ Pioneira	0,24 ± 0,06	0,29 ± 0,08	0,19 ± 0,08	0,23 ± 0,07
		Pioneira	0,24 ± 0,06	0,24 ± 0,06	0,16 ± 0,03	0,28 ± 0,06
	MSG	Ñ Pioneira	0,22 ± 0,09	0,29 ± 0,09	0,20 ± 0,10	0,38 ± 0,12*
		Pioneira	0,23 ± 0,08	0,24 ± 0,06	0,17 ± 0,04	0,27 ± 0,04*
Seco	PP	Ñ Pioneira	0,15 ± 0,05	0,23 ± 0,05*	0,09 ± 0,02	0,16 ± 0,04*
		Pioneira	0,13 ± 0,06	0,25 ± 0,05*	0,11 ± 0,05	0,15 ± 0,06
	PEFI	Ñ Pioneira	0,20 ± 0,04	0,26 ± 0,03*	0,16 ± 0,04	0,19 ± 0,07
		Pioneira	0,12 ± 0,02	0,18 ± 0,04*	0,12 ± 0,02	0,14 ± 0,05
	MSG	Ñ Pioneira	0,23 ± 0,06	0,19 ± 0,05*	0,19 ± 0,06*	0,14 ± 0,02
		Pioneira	0,41 ± 0,22*	0,17 ± 0,04	0,18 ± 0,09	0,16 ± 0,03

*indica diferença estatística entre as frações O1 e O2 em cada grupo funcional, dentro de cada área de estudo (p<0,05).

Análise de componentes principais

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada com o estoque de nutrientes e peso da serapilheira totalizando seis variáveis (Figura 15). A PCA das variáveis da serapilheira nas unidades amostrais explicaram 95,5% da variabilidade total dos dados. Além de apresentar a maior explicabilidade, o eixo 1 foi o único eixo significativo pelo teste de Monte Carlo ($p < 0,01$). No lado positivo do eixo 1 foram ordenadas a maioria das unidades amostrais do período chuvoso, as quais foram associadas aos altos valores de estoques de nutrientes e peso da serapilheira. No lado negativo do eixo 1 foram ordenadas todas as unidades amostrais do período seco. A análise evidenciou que o estoque dos nutrientes e o peso da serapilheira foi maior no período chuvoso em todas as áreas. Os grupos funcionais, espécies não pioneiras e espécies pioneiras, acompanham, pois se encontram dentro do mesmo quadrante do eixo 1 ou próximas do eixo. Apesar da baixa explicabilidade, o eixo 2 mostrou que o estoque de fósforo total (Pt) na serapilheira foi a variável de maior peso na ordenação deste eixo.

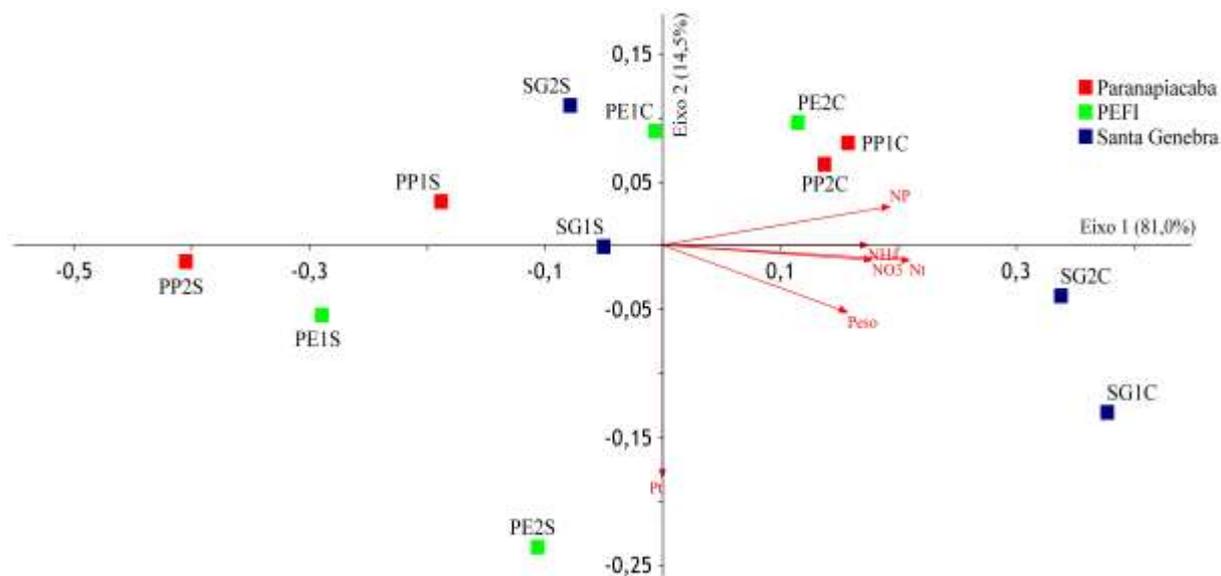


Figura 15. Representação gráfica da análise de componentes principais (PCA) incluindo os nutrientes presentes na serapilheira total nos diferentes fragmentos de Mata Atlântica ao longo do ano de amostragem. Abreviação das unidades amostrais: os dois primeiros caracteres indicam a área (PP, Paranapiacaba; SG, Santa Genebra; PE, PEFI), o número indica o grupo funcional (1-não pioneira; 2-pioneira) e a última letra indica o período climático (C, período chuvoso; S, período seco). Abreviação dos vetores: Nitrogênio total/Nt, Fósforo total/Pt, Amônio/N-NH₄, Nitrato/N-NO₃, Razão/NP, peso da serapilheira total/Peso.

4.5. Folhas de espécies arbóreas

Concentração de nutrientes

Primeiramente, os resultados referentes à concentração de nutrientes nas folhas das espécies pioneiras e não pioneiras são mostrados na Tabela 12. A concentração de Nt nas folhas, em ambos grupos funcionais, foi significativamente maior na estação chuvosa do que na seca (Mann Whitney $p < 0,05$; Tabela 12). O Nt foi o nutriente mais abundante nas folhas, principalmente no período seco, em todas as áreas de estudo e grupos funcionais. Nas espécies não pioneiras, o PEFI foi o local com os menores valores de concentração de Nt (18,9 g/kg) quando comparado com as outras áreas de estudo, que não tiveram diferenças estatísticas entre médias (Kruskal Wallis $p < 0,05$; Tabela 12). Em relação às espécies pioneiras, em PP foram obtidos menores valores de concentração de Nt (13,9 g/kg) do que as outras áreas estudadas, que apresentaram valores iguais. Apenas em PP, no período chuvoso, obtivemos concentrações mais altas de Nt nas árvores não pioneiras (28,9 g/kg) do que nas pioneiras (22,1 g/kg). Na estação seca, ocorreu o oposto em MSG, ou seja, as pioneiras (32,7 g/kg) apresentaram maiores concentrações do que as não pioneiras (25,1 g/kg).

As concentrações foliares de Pt também foram mais elevadas na estação chuvosa em relação à estação seca (Mann Whitney $p < 0,05$; Tabela 12). As folhas das espécies não pioneiras de PP (período chuvoso e seco) e do PEFI (estação seca) foram mais concentradas em Pt do que as folhas das pioneiras (Mann Whitney $p < 0,05$; Tabela 12). O inverso foi observado no PEFI, na estação chuvosa e em MSG na seca, ou seja, as espécies pioneiras obtiveram maiores concentrações de Pt. Além disso, houve variações significativas entre florestas. Para as espécies não pioneiras, maiores teores de P foram obtidos em PP (estação chuvosa) e no PEFI (estação seca). Para as pioneiras, os maiores teores foram obtidos nas amostras dos locais mais afetados por atividades antrópicas (PEFI e/ou MSG) (Kruskal Wallis $p < 0,05$; Tabela 12).

Os valores médios de razão Nt/Pt foram sempre superiores a 20. Apenas no PEFI, espécies pioneiras diferiram significativamente das não pioneiras (Mann Whitney $p < 0,05$; Tabela 12). Não houve variação na razão entre florestas na estação chuvosa (Kruskal Wallis $p > 0,05$). Mas, na amostragem realizada na estação seca, a razão Nt/Pt foi significativamente mais alta nas folhas dos dois grupos de espécies amostradas em PP.

Destacam-se os valores significativamente mais altos na amostragem realizada na estação seca do que na chuvosa (exceto no PEFI para as não pioneiras). Porém, quando se observa o período seco, essa razão fica muito mais elevada ($Nt/Pt > 40$ na maioria das vezes).

As concentrações foliares de $N-NH_4^+$ foram estatisticamente diferentes em MSG entre estação chuvosa e seca nas espécies pioneiras, e no PEFI nas espécies não pioneiras (Mann Whitney $p < 0,05$). Em relação aos grupos funcionais em cada área, obteve-se diferença estatística apenas no PEFI no período chuvoso e seco, as espécies pioneiras obtiveram maiores concentrações de $N-NH_4^+$ do que as não pioneiras (Mann Whitney $p < 0,05$). Na comparação entre locais, obteve-se diferença estatística apenas nas espécies pioneiras do período chuvoso, sendo PP a área com menores concentrações, e nas não pioneiras do período seco, PEFI também com menores concentrações (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

A concentração de $N-NO_3^-$ foi estatisticamente diferente entre as estações do ano apenas em PP nas espécies arbóreas pioneiras, sendo o valor maior no período seco do que o chuvoso (Mann Whitney $p < 0,05$). Em relação aos grupos funcionais, apenas obteve-se diferença estatística no período chuvoso em PP, as espécies não pioneiras apresentaram maiores concentrações do que as pioneiras (Mann Whitney $p < 0,05$). Quando comparamos as áreas de estudo, obtivemos diferença estatística nas espécies pioneiras do período chuvoso e seco, sendo PP a área onde foram encontradas menores concentrações no chuvoso e PEFI no período seco. As espécies não pioneiras apenas foram diferentes entre as não pioneiras, e no PEFI as concentrações foram menores (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

Tabela 12. Concentração média e desvio padrão (n=12, g/kg) de N e P total, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ e razão Nt/Pt nas folhas dos grupos funcionais (espécies pioneiras e não pioneiras) de espécies arbóreas nas áreas estudadas.

Área	Estação	N total		P total		Razão Nt/Pt	
		Não pioneiras	Pioneiras	Não pioneiras	Pioneiras	Não pioneiras	Pioneiras
PP	Chuvosa	28,9 ± 1,3	22,1 ± 0,7	1,3 ± 0,3	0,7 ± 0,1	22,9	30,8
PEFI		26,9 ± 3,3	35,4 ± 12,7	1,0 ± 0,3	1,7 ± 1,0	29,2	23,0
MSG		31,6 ± 2,9	32,0 ± 4,5	1,3 ± 0,1	1,5 ± 0,3	25,5	23,3
PP	Seca	22,7 ± 0,6	13,9 ± 2,3	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,9	86,7	86,1
PEFI		18,9 ± 1,9	22,9 ± 9,0	0,9 ± 0,2	0,6 ± 0,6	25,0	68,8
MSG		25,1 ± 5,8	32,7 ± 7,8	0,6 ± 0,3	0,8 ± 0,2	55,5	47,2
		N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻			
		Não pioneiras	Pioneiras	Não pioneiras	Pioneiras		
PP	Chuvosa	0,8 ± 0,4	0,6 ± 0,3	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0,03		
PEFI		0,7 ± 0,2	1,8 ± 1,5	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1		
MSG		1,7 ± 1,3	1,9 ± 0,2	0,4 ± 0,3	0,4 ± 0,1		
PP	Seca	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,6	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1		
PEFI		0,4 ± 0,1	1,2 ± 0,9	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1		
MSG		1,2 ± 0,9	1,1 ± 0,3	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0,04		

Estoque de nutrientes

Os estoques dos nutrientes analisados foram estimados levando em consideração a concentração foliar (expressa em mg/g) e a razão entre biomassa e área foliares estimada em cada período de amostragem para 10 folhas totalmente expandidas de 04 árvores de cada espécie (dados cedidos pela Doutoranda Francine Faia Fernandes).

De acordo com as Figuras 16 e 17, pode-se observar que o estoque de Nt nas folhas foi maior do que os outros nutrientes analisados, e houve diferença estatística entre as estações do ano nas espécies não pioneiras de PP, sendo o período seco com maior estoque de Nt do que o chuvoso, e em MSG ocorreu o oposto (Mann Whitney $p < 0,05$). Comparando os grupos funcionais em cada área de estudo, apenas obtivemos diferença estatística em MSG, onde as não pioneiras estocaram mais Nt do que as pioneiras no período chuvoso (Mann Whitney $p < 0,05$). No período seco, apenas em PP os grupos funcionais foram diferentes estatisticamente, sendo que as não pioneiras estocaram mais Nt do que as pioneiras (Mann Whitney $p < 0,05$). Houve diferença significativa entre três áreas de estudo no período chuvoso apenas para as espécies pioneiras, sendo observado o menor estoque de Nt em MSG (Kruskal Wallis $p < 0,05$). No período seco, a diferença entre locais ocorreu nas espécies não pioneiras, e novamente MSG foi área que estocou menos Nt nas folhas (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

Em relação ao estoque de Pt, as espécies pioneiras obtiveram maiores estoques no período chuvoso em relação ao seco, tanto em PP (Mann Whitney $p < 0,05$) quanto no PEFI (Mann Whitney $p < 0,05$). Na comparação entre os grupos funcionais, apenas obteve-se diferença estatística em PP, onde as espécies não pioneiras estocaram mais Pt do que as pioneiras (Mann Whitney $p < 0,05$). Entre as áreas de estudo, obteve-se diferença estatística no período chuvoso nas espécies pioneiras, sendo no PEFI onde o estoque foi maior (Kruskal Wallis $p < 0,05$) e nas espécies não pioneiras do período seco, quando foi comprovado maior estoque de Pt nas folhas amostradas no PEFI (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

O estoque de N-NH₄ foi diferente estatisticamente no período seco entre os grupos funcionais; em PP as pioneiras estocaram mais esse composto do que as não pioneiras e em MSG ocorreu o oposto (Mann Whitney $p < 0,05$). Em relação à comparação entre as áreas de estudo, no período chuvoso e seco a diferença ocorreu nas espécies pioneiras (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

O estoque de N-NO₃ entre as estações do ano foi apenas diferente estatisticamente nas espécies pioneiras de PP (Mann Whitney $p < 0,05$). Na comparação entre os grupos funcionais obteve-se diferença em PP e MSG; (as espécies não pioneiras estocaram mais N-NO₃ do que as pioneiras; Mann Whitney $p < 0,05$). Entre as áreas de estudo obteve-se diferença estatística apenas nas espécies pioneiras do período seco, sendo PP o local onde houve maior estoque nas folhas (Kruskal Wallis $p < 0,05$).

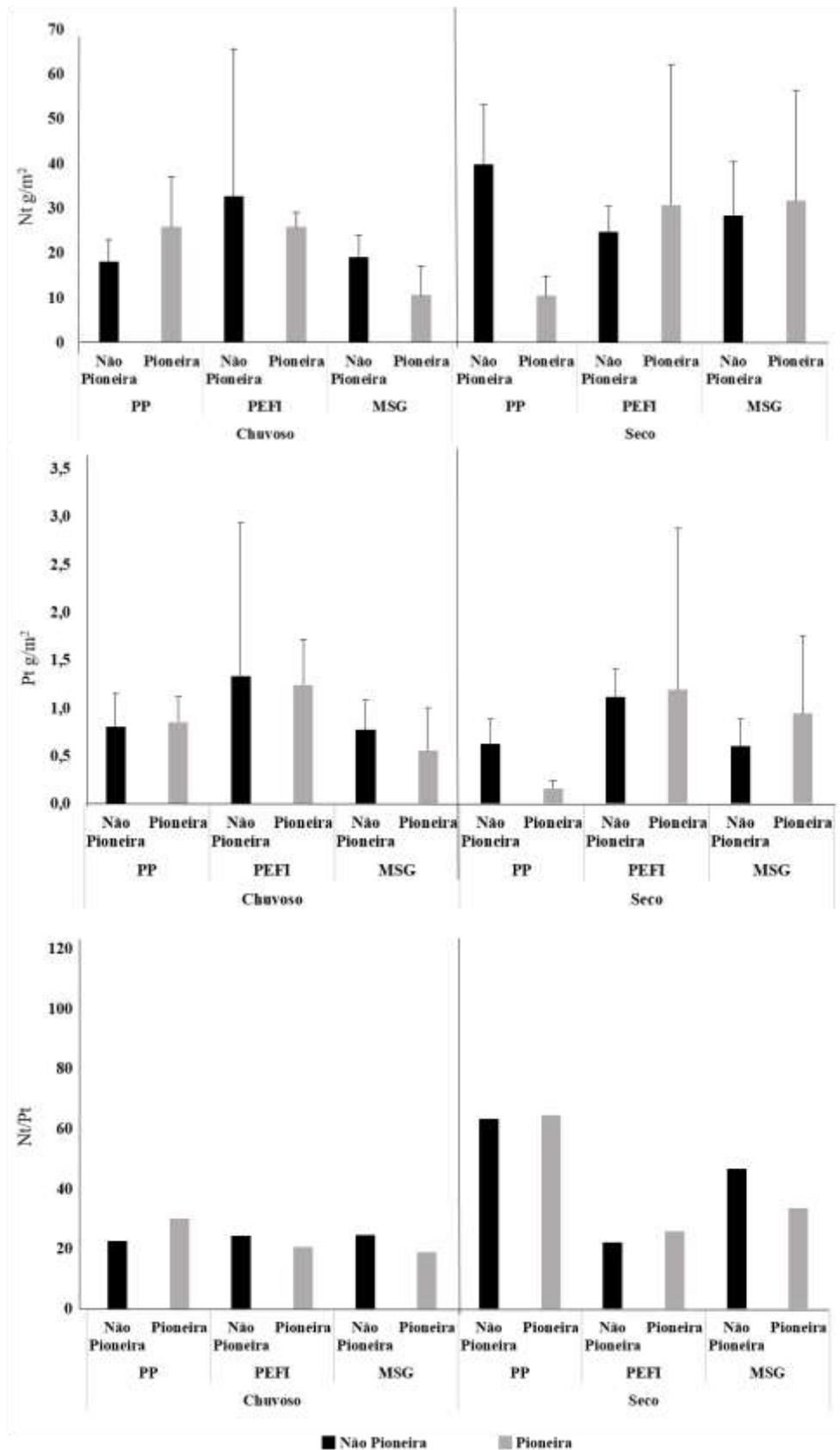


Figura 16. Estoque de N total, P total e razão N/P totais em folhas de espécies pioneiras e não pioneiras no período seco e chuvoso nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG).

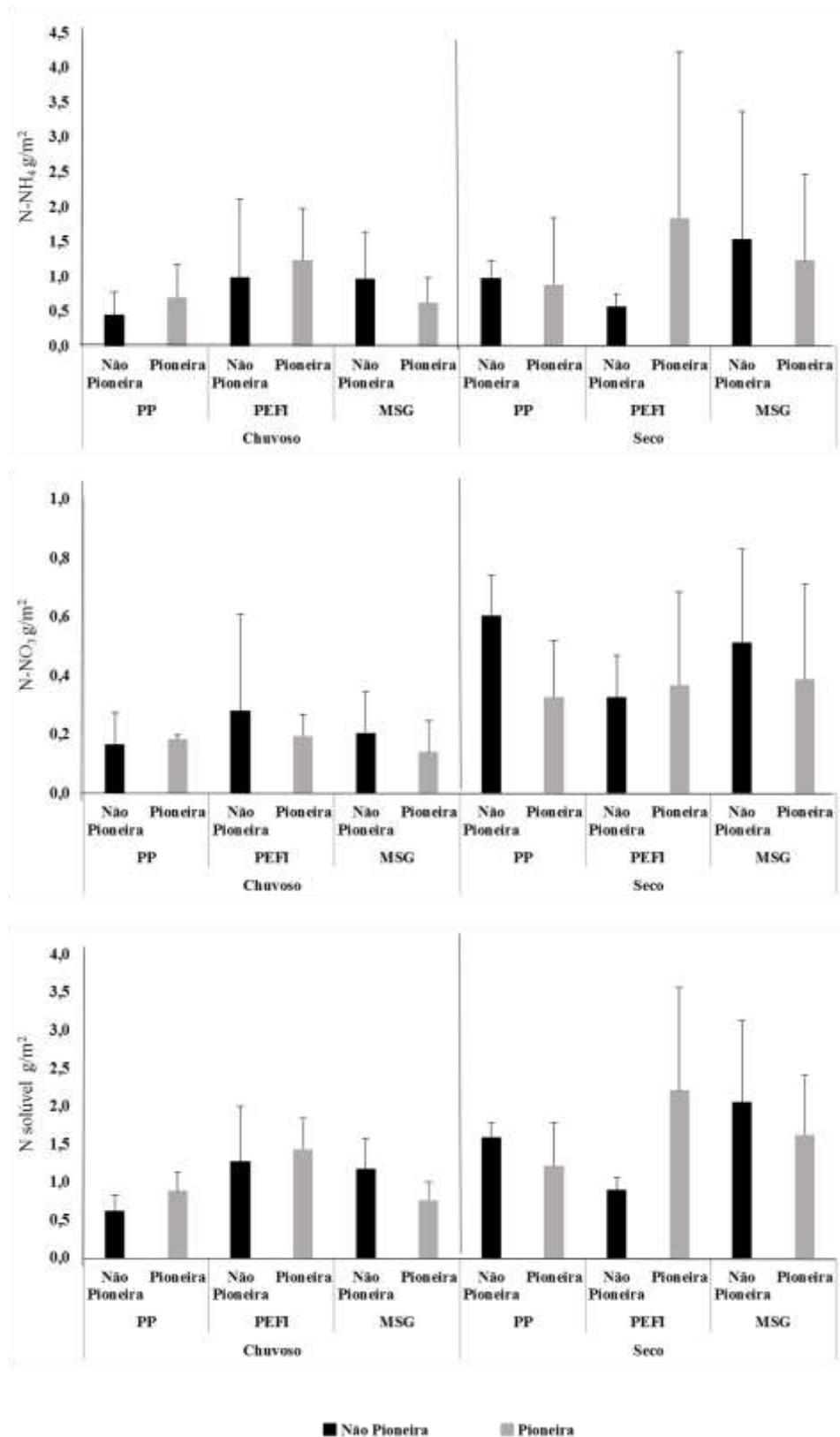


Figura 17. Estoque de N-NH₄, N-NO₃ e N solúvel (N-NH₄ + N-NO₃) em folhas de espécies não pioneiras e pioneiras no período chuvoso e seco nas três áreas de estudo (PP, PEFI, MSG).

Buscamos, também, verificar se há existência de diferença significativa no estoque foliar de Nt, Pt e compostos solúveis de N entre as espécies arbóreas de cada área de estudo (Figuras 18 a 21).

Para o estoque de Nt nas folhas de espécies arbóreas de PP, obteve-se diferença estatística em ambos períodos do ano, sendo que *Miconia cabussu*, tanto no período chuvoso (36,08 g/m²) quanto no período seco (23,40 g/m²), foi a espécie com os maiores estoques quando comparada às outras espécies. *Ocotea paranapiacabensis* foi espécie com os menores estoques, tanto no período chuvoso (13,62 g/m²) como no seco (10,96 g/m²) (Kruskal Wallis: período chuvoso p<0,05; período seco p<0,05). Em MSG, também encontramos diferença estatística entre as espécies arbóreas, sendo que duas espécies se sobressaíram em relação às outras em ambos os períodos do ano. *Guarea kunthiana* foi a espécie que estocou mais Nt no período chuvoso (26,9 g/m²) e no seco (27,6 g/m²) e a *Piptadenia gonoachanta* estocou menos Nt em ambos os períodos (3,9 g/m² e 3,85 g/m², respectivamente) (Kruskal Wallis: - p<0,05). Por fim, no PEFI apenas no período chuvoso obteve-se diferença estatística entre as espécies, sendo *Guarea macrophylla* a espécie que estocou mais Nt (77,06 g/m²) e a *Eugenia excelsa* a espécie que menos estocou Nt (10,23 g/m²) (Kruskal Wallis: p=0,01; Figura 18 e 20).

Em PP, o estoque de Pt nas espécies foi estatisticamente diferente, sendo a *Guarea macrophylla* a espécie que mais estocou Pt em ambos períodos do ano (1,23 g/m²- período chuvoso; 0,37 g/m² – período seco) e a *Ocotea paranapiacabensis* a espécie que menos estocou Pt (período chuvoso: 0,57 g/m²; período seco: 0,10 g/m²) (Kruskal Wallis: - período chuvoso p<0,05). No PEFI houve diferença estatística no estoque entre as espécies em ambos os períodos do ano, sendo a *Guarea macrophylla* a espécie que mais estocou Pt (3,19 g/m²) no período chuvoso, e a *Solanum granuloso-leprosum* no período seco (3,10 g/m²). Em MSG, a espécie *Guarea kunthiana* estocou mais Pt do que as outras espécies no período chuvoso

(1,12 g/m²) e no seco foi a *Alchornea triplinervea* (1,70 g/m²), e a espécie que menos estocou Pt foi a *Piptadenia gonoachanta* em ambos períodos do ano (Kruskal Wallis: período chuvoso p<0,05; Figura 18 e 20).

A razão N/P nas folhas foi diferente estatisticamente no período chuvoso e seco em MSG, sendo a espécie *Ocotea beulahiae* a que apresentou os maiores valores (Chuvoso: 33,96; Seco: 89,04) em relação às outras espécies (Kruskal Wallis p<0,05). No PEFI, em ambos os períodos do ano, foram encontradas diferenças estatísticas; a espécie *Amaioua intermedia* apresentou a maior razão (36,03) no período chuvoso e *Miconia cabussu* a maior razão (112,27) no seco (Kruskal Wallis p<0,05; Figura 18 e 20).

O estoque de N-NH₄⁺ nas espécies de PP foi diferente estatisticamente, sendo que no período chuvoso a espécie que mais estocou foi a *Miconia cabussu* (1,21 g/m²) e no período seco foi a *Tibouchina pulchra* (1,49 g/m²) (Kruskal Wallis: p<0,05). No PEFI, também se obteve diferença estatística entre as espécies em ambos os períodos. A espécie que mais estocou N-NH₄⁺ no período chuvoso foi a *Guarea macrophylla* (2,43 g/m²) e no período seco foi a *Solanum granuloso-leprosum* (1,17 g/m²) (Kruskal Wallis: p<0,05). Em MSG, foram encontradas diferenças estatísticas entre as espécies e a espécie que mais estocou N-NH₄⁺ no período chuvoso e no seco foi o *Astronium graveolens* (1,38 g/m² e 0,9 g/m², respectivamente). *Piptadenia gonoachanta* foi a espécie que obteve menores estoques de N-NH₄⁺, tanto no período chuvoso (0,24 g/m²) quanto no seco (0,10 g/m²) (Kruskal Wallis: Chuvoso p<0,05, Figura 19 e 21).

O estoque de N-NO₃⁻ foi diferente entre as espécies em todas as áreas. Em PP, o nitrato foi mais estocado nas folhas de *Guarea macrophylla* no período chuvoso (0,25 g/m²) (Kruskal Wallis p<0,05) e *Miconia cabussu* no período seco (0,56 g/m²) (Kruskal Wallis p<0,05). No PEFI, a espécie *Guarea macrophylla* acumulou mais N-NO₃⁻ em relação às

outras espécies tanto no período chuvoso (0,68 g/m²) e como no seco (0,37 g/m²) (Kruskal Wallis p<0,05). Em MSG, houve diferença estatística no estoque de nitrato entre todas as espécies arbóreas, sendo que o *Astronium graveolens* foi a espécie que mais estocou N-NO₃⁻ tanto no período chuvoso (0,33 g/m²) como no seco (0,24 g/m²) (Kruskal Wallis: p<0,05 Figura 19 e 21).

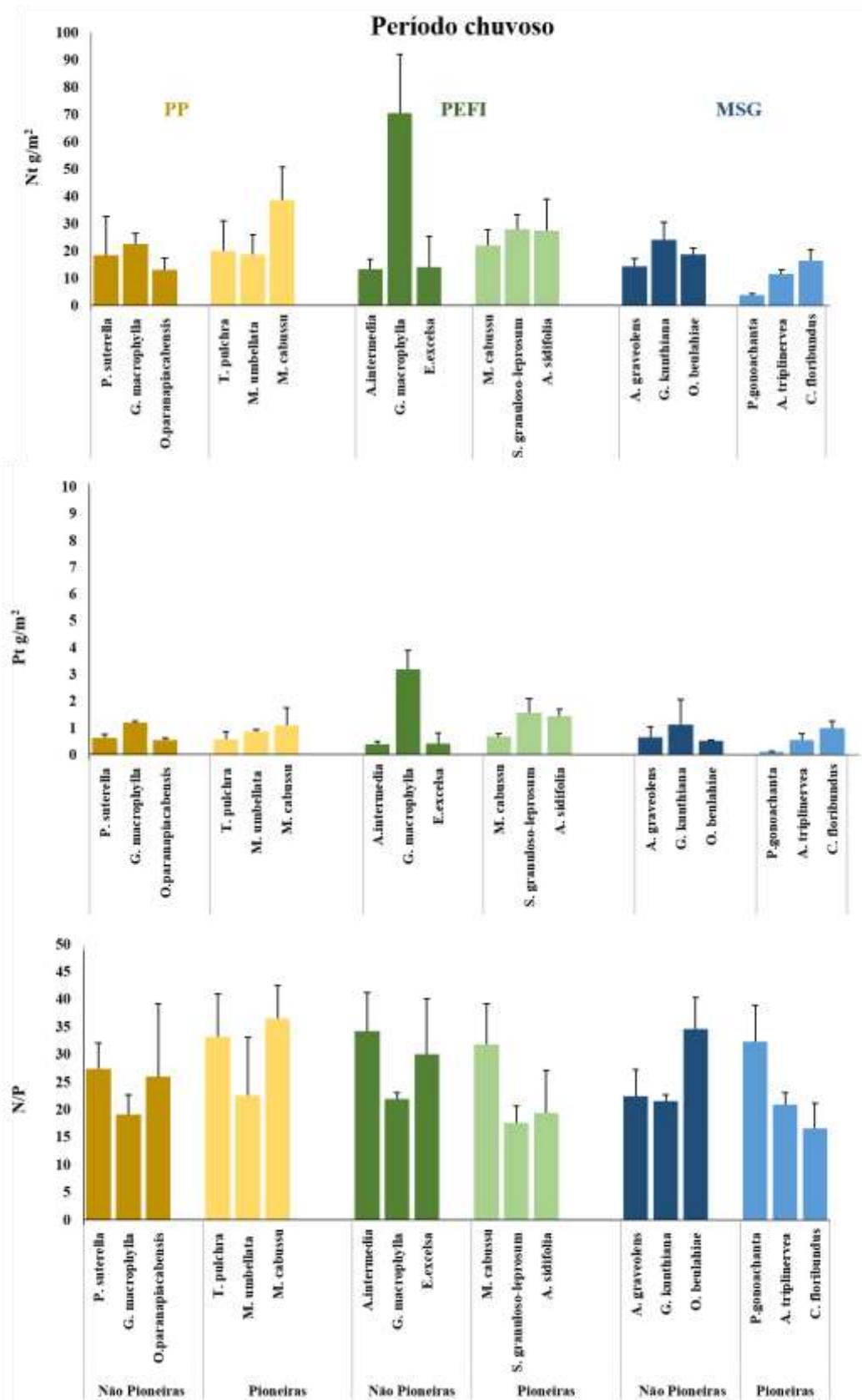


Figura 18. Estoque de Nt, Pt e razão Nt/Pt em folhas de espécies arbóreas representativas dos grupos funcionais de cada área de estudo no período chuvoso.

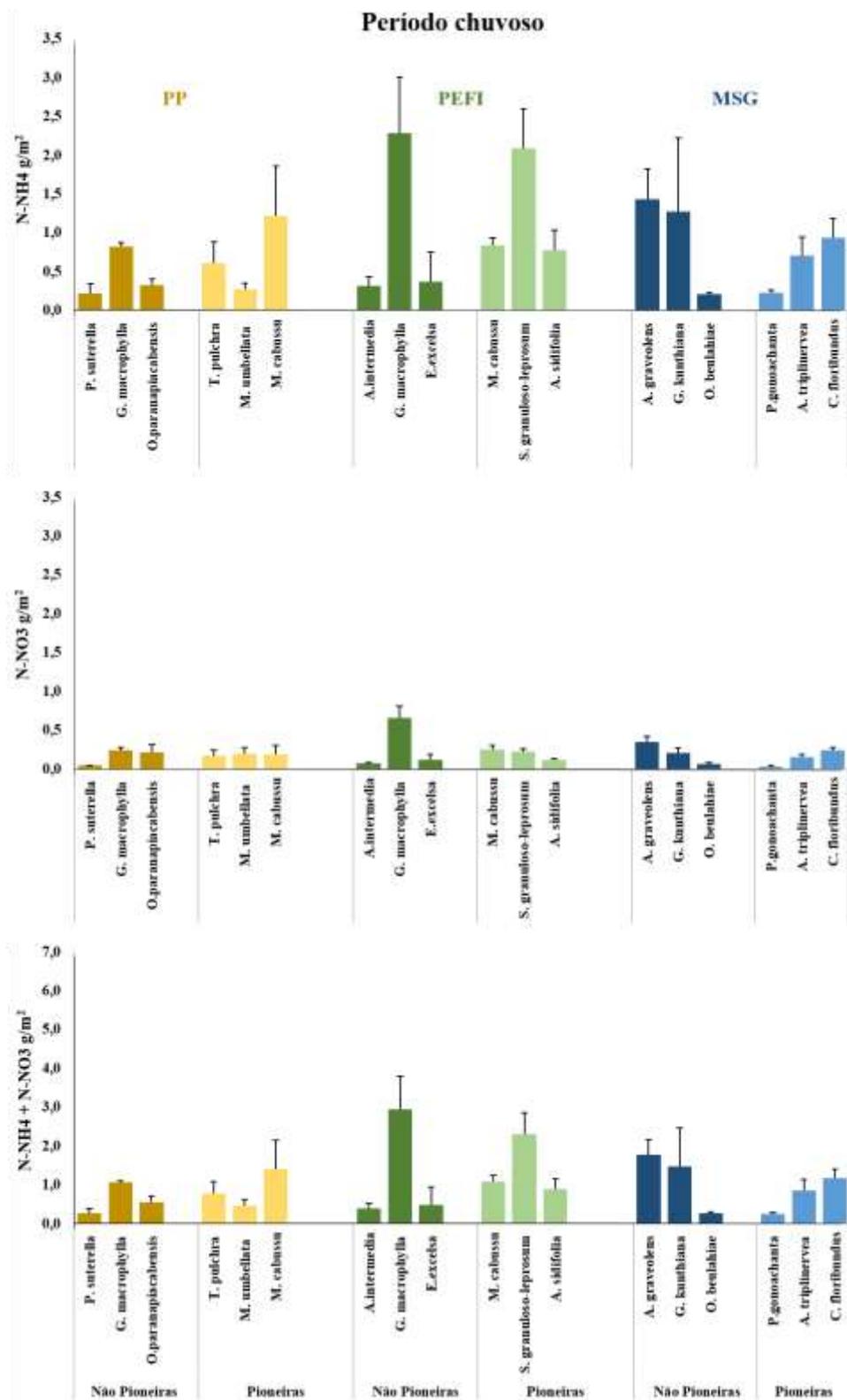


Figura 19. Estoque de N-NH₄, N-NO₃ e a soma dos compostos solúveis em folhas de espécies arbóreas representativas dos grupos funcionais de cada área de estudo no período chuvoso.

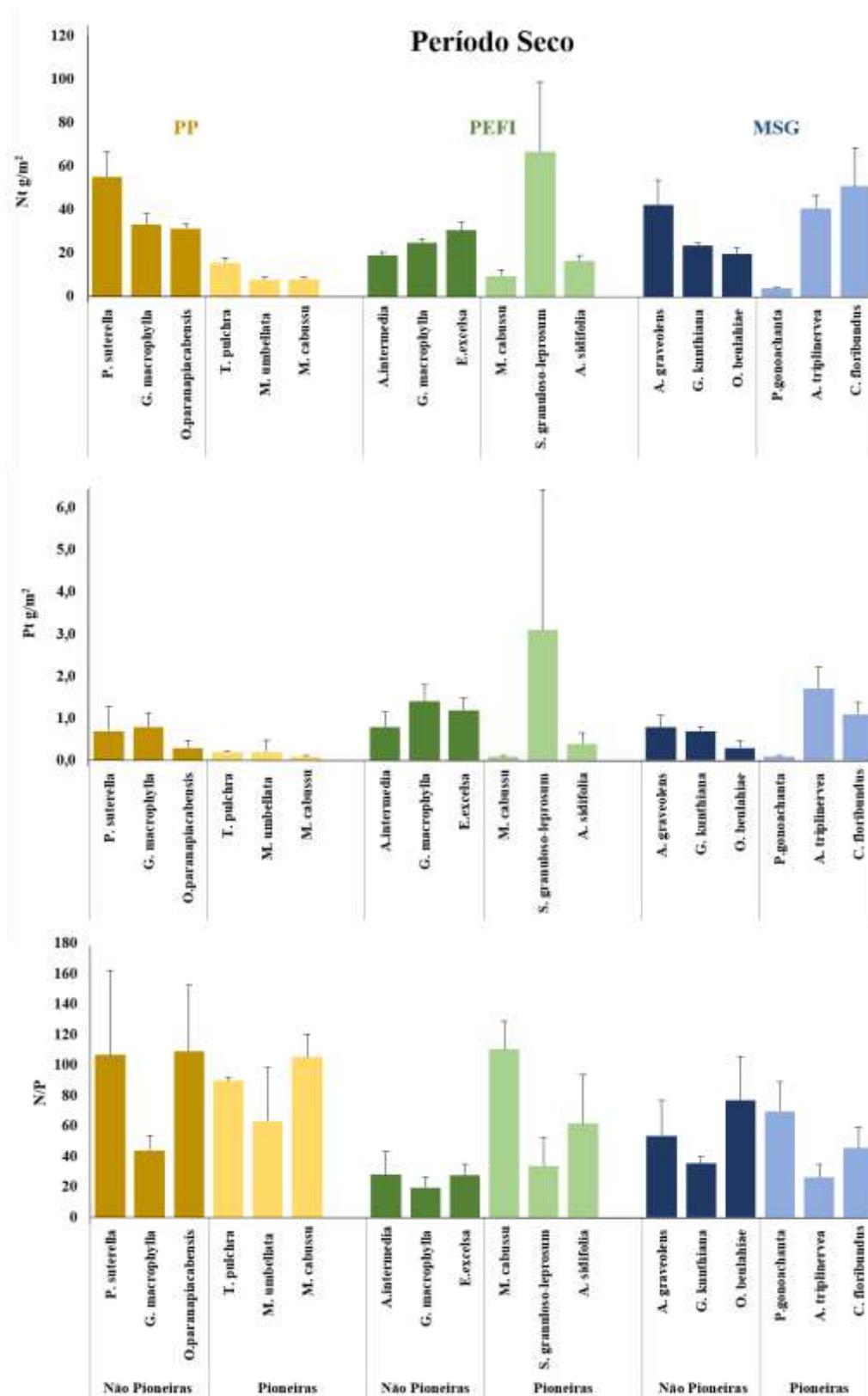


Figura 20. Estoque de Nt, Pt e razão Nt/Pt em folhas de espécies arbóreas representativas dos grupos funcionais de cada área de estudo no período seco.

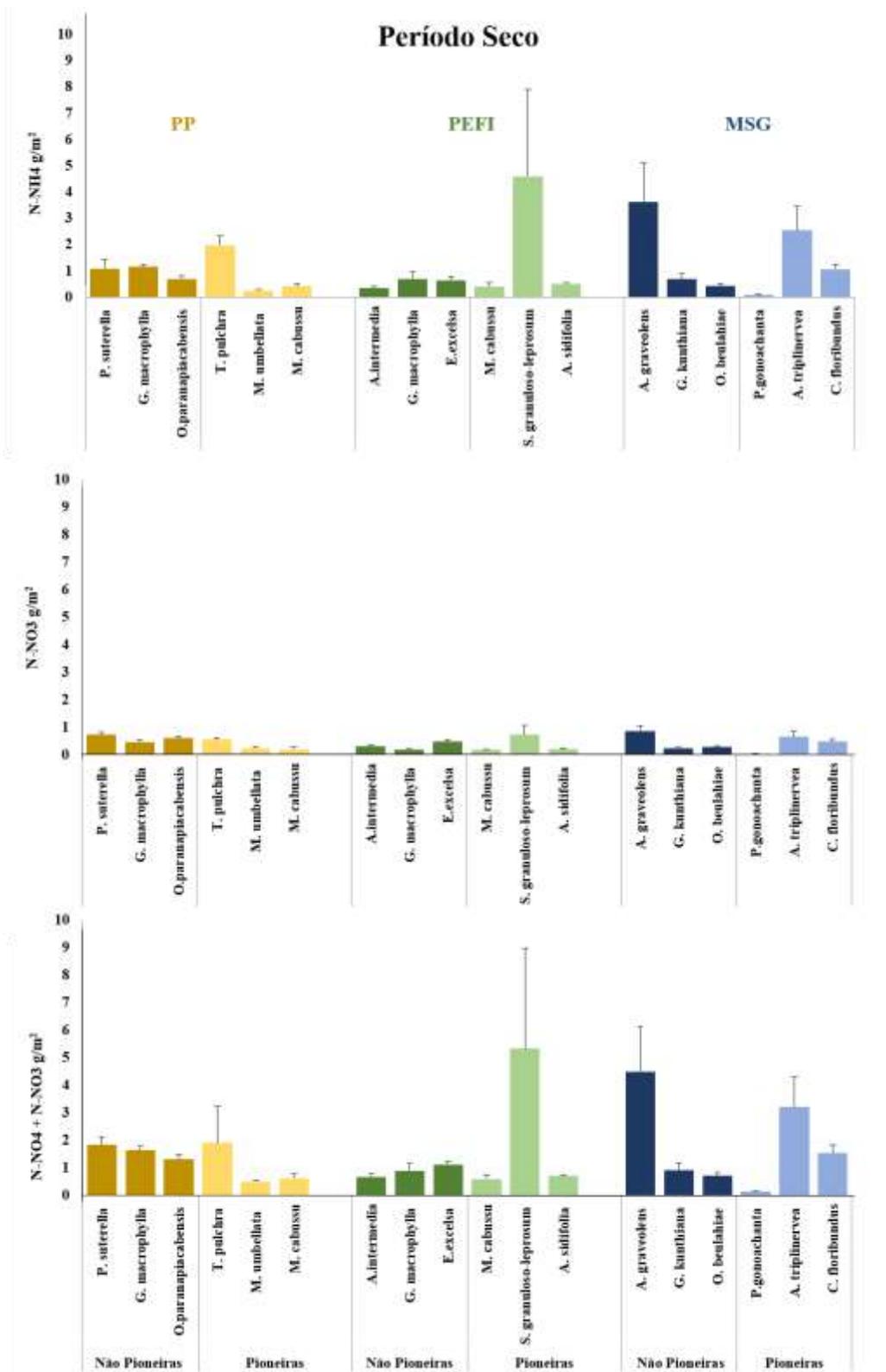


Figura 21. Estoque de N-NH₄, N-NO₃ e a soma dos compostos solúveis em folhas de espécies arbóreas representativas dos grupos funcionais de cada área de estudo no período seco.

Análise de componentes principais

A análise dos componentes principais (PCA) foi realizada com o estoque de nutrientes nas folhas de espécies pioneiras e não pioneiras, totalizando 5 variáveis (Figura 22). A PCA das variáveis de folhas nas unidades amostrais explicou 92,09% da variabilidade total dos dados. Além disso, ambos os eixos apresentaram explicabilidade parecida, porém apenas o eixo 2 foi significativo pelo teste de Monte Carlo ($p < 0,01$). No lado positivo do eixo 2, apenas uma unidade amostral foi ordenada, sendo ela do período seco e não está associada aos vetores de estoques de nutrientes. No lado negativo do eixo 2, foram ordenadas as unidades amostrais do período seco associadas aos altos vetores de estoques de nutrientes. A análise evidenciou que o estoque de nutrientes foi maior no período seco em todas as áreas, exceto a unidade amostral PE1S. Os grupos funcionais, espécies pioneiras e espécies não pioneiras acompanharam, pois se encontram dentro do mesmo quadrante do eixo 2 ou próximas a ele. Apesar da não significância do eixo 1, mostrou-se que todas as áreas ficaram no mesmo quadrante no período chuvoso.

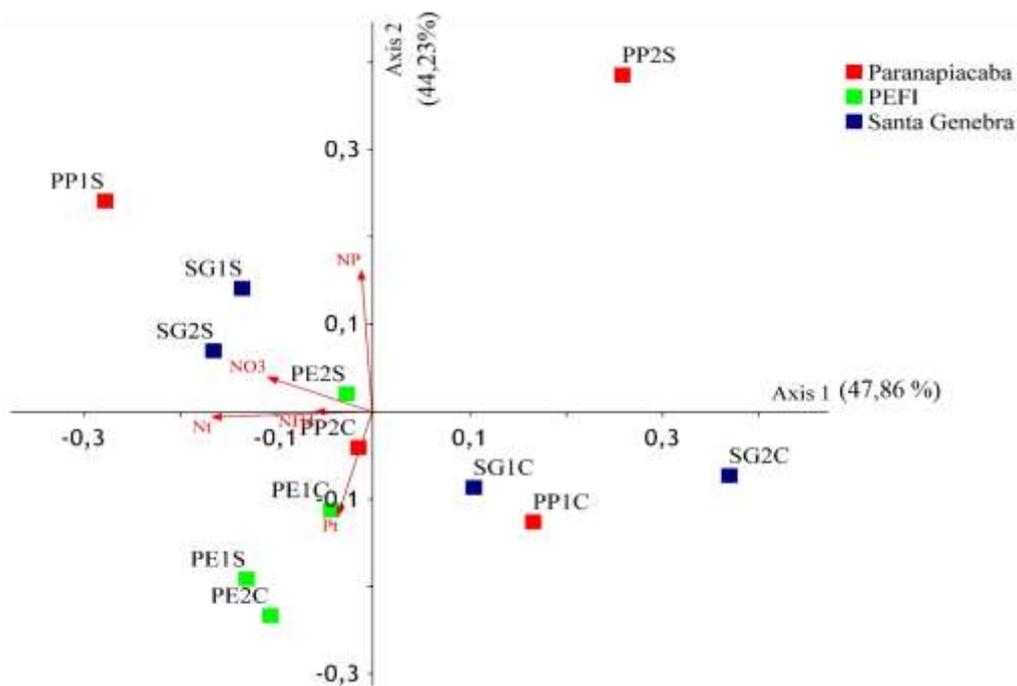


Figura 22. Representação gráfica da análise de componentes principais (PCA) incluindo os nutrientes presentes nas folhas nos diferentes fragmentos de Mata Atlântica ao longo do ano de amostragem. Abreviação das unidades amostrais: os dois primeiros caracteres indicam a área (PP, Paranapiacaba; SG, Santa Genebra; PE, PEFI), o número indica o grupo funcional (1-não pioneira; 2-pioneira) e a última letra indica o período climático (C, período chuvoso; S, período seco). Abreviação dos vetores: Nitrogênio total/ Nt, Fósforo total/ Pt, Amônio/N-NH₄, Nitrato/N-NO₃, Razão/NP.

5. DISCUSSÃO

5.1. Descrição climática

As variáveis climáticas no ano de 2015 foram bem distintas entre as três áreas estudadas, o que era esperado para o Estado de São Paulo, devido à localização geográfica de cada região e diferentes influências de massas de ar. Essas características condicionaram um clima mais chuvoso, úmido e fresco ao longo do ano todo na borda do planalto, onde se localiza o Parque Municipal das Nascentes de Paranapiacaba (PP), e temperaturas mais elevadas na região metropolitana de Campinas, onde se encontra a Mata de Santa Genebra (MSG). Condições intermediárias foram observadas nas proximidades do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), localizado na região sul da cidade de São Paulo, definindo um gradiente climático evidente entre as três regiões (Brandão, 2015).

No entanto, Brandão (2015) acrescentou que, de acordo com o relatório da CETESB (2015), no período de maio, julho e setembro de 2015 houve ocorrências de chuvas superiores às médias climatológicas esperadas para a época do ano. Esses dados explicam o alto valor de umidade encontrada nessa estação seca nos locais amostrados. A CETESB destaca que a distribuição das chuvas foi irregular nos meses secos de 2015, ocorrendo também períodos sem chuva.

Assim, apesar da ocorrência de chuvas no período seco de 2015, houve também dias excessivamente secos, o que levou a uma condição meteorológica favorável à ocorrência de inversões térmicas, que dificultam a dispersão dos poluentes (CETESB 2015), explicando as altas concentrações de NO₂ no período seco, principalmente no PEFI e MSG (Brandão 2015).

5.2. Deposição atmosférica

De acordo com Oiamo *et al.* (2015), nas áreas com grande influência urbana e industrial são registradas maiores concentrações de NO_2 em relação a áreas mais afastadas das atividades humanas. O PEFI está inserido na cidade de São Paulo e rodeado por uma extensa área urbana com grande influência das emissões veiculares, explicando as maiores concentrações desse poluente encontradas em muitos meses nesse local.

A MSG, localizada no município de Campinas, também está inserida em uma área com influências antrópicas, seja da agricultura, da urbanização e/ou das atividades industriais, de modo que, em alguns meses do ano, mais precisamente nos meses mais secos (julho/agosto) e nas amostragens realizadas em 2016, foram verificadas concentrações de NO_2 similares às observadas no PEFI.

A área de PP está inserida em um grande contínuo de mata e mais distante das influências urbanas que PEFI e MSG, e atualmente as influências industriais estão mais controladas em relação aos anos 90, logo após a grande contaminação atmosférica que ocorreu nas regiões ao redor do polo industrial de Cubatão, o que justifica as menores concentrações de NO_2 verificadas neste local, com relação aos outros locais de estudo.

O N-NH_4^+ e N-NO_3^- solubilizados na água de chuva refletem a composição dos gases nitrogenados e dos aerossóis presentes na atmosfera (Zhan *et al.* 2015). Downing e colaboradores (1999) indicaram que as maiores emissões de NO_2 , como em áreas industrializadas e urbanas, favorecem a deposição de nitrogênio na forma oxidada, como NO_3^- , em relação à forma reduzida, como NH_4^+ , o que deve ter ocorrido na floresta incluída no PEFI. O oposto deve ser verdadeiro em regiões rurais com expansão da agricultura, pelo aumento das emissões de NH_3 . Em um trabalho realizado na China por Zhan, *et al.* (2015), notou-se que houve uma maior entrada nas florestas por deposição de N-NH_4^+ , quando

comparado ao N-NO_3^- , e que estas emissões também foram oriundas da agricultura. Zhao *et al* (2009) definiram que a região é impactada por fontes industriais se razão $\text{N-NH}_4^+/\text{N-NO}_3^-$ for <1 e é uma área de intensa agricultura se for >1 . Esse fato poderia explicar as menores razões $\text{N-NH}_4/\text{N-NO}_3$ geralmente obtidas nas amostras de deposição seca coletadas nas áreas urbano-industriais estudadas (PEFI e MSG), em comparação aos valores obtidos em PP. As emissões agrícolas de NH_3 na MSG pareceram alterar pouco as proporções entre N-NH_4 e N-NO_3 no material particulado coletado. Ainda, resultados de um estudo realizado por Allen e colaboradores (2011), no Estado de São Paulo (Brasil), indicaram que o equilíbrio entre as formas oxidadas e reduzidas de nitrogênio pode ser diferente em regiões de clima temperado e tropical.

De acordo com o trabalho realizado na China por Kuang, *et al.* (2016), nos meses mais secos (abril a julho), há uma maior deposição seca do gás amônia, período em que são encontradas as temperaturas mais elevadas e aplicações mais intensas de fertilizantes e, desta forma, ocorre a volatilização de amoníaco a partir do bicarbonato de amônio e da ureia aplicado em solo alcalino. O N-NH_4 de origem agrícola também contribui para altas concentrações verificadas em água de chuva.

Porém, de acordo com Hunová *et al.* (2016), a razão $\text{N-NH}_4^+/\text{N-NO}_3^-$ tem aumentado lentamente devido às emissões industriais, veiculares e agrícolas.

Na unidade de conservação adotada como referência (PP), que está mais distante da urbanização e o clima difere das outras regiões, com maior umidade relativa e precipitação acumulada, acredita-se que o N-NH_4 possa ser oriundo de fontes naturais, justamente por estar localizada próximo à costa litorânea. De acordo com Lima, *et al.* (2009), o íon amônio pode ser emitido por fontes naturais como na evaporação da água do mar e do solo ou pela atividade humana (uso de fertilizantes nitrogenados, queima de combustíveis fósseis). Além

disso, a origem do N-NH₄ na água da chuva se dá através da dissolução da NH₃ e de partículas de sais como bissulfato, sulfato e nitrato de amônio.

De Souza e colaboradores (2015) encontraram, em média, 0,6 mg/L de NH₄⁺ e 1,4 mg/l de NO₃⁻ na água de chuva amostrada em áreas de Floresta Atlântica mais urbanizadas e 0,2 mg/L de NH₄⁺ e 0,8 mg/L de NO₃⁻ em áreas mais preservadas. Esses valores estão de acordo com os do presente estudo. No PEFI (área mais urbanizada), obtivemos valores médios de 0,6 mg/L NH₄⁺ e 1,25 mg/L NO₃⁻ e, em PP (área menos urbanizada), 0,55 mg/l de NH₄⁺ e 0,7 mg/l NO₃⁻. Porém, no período seco, em PP foi verificada maior média de concentração de NH₄⁺ que NO₃⁻.

Ao contrário do N, o P não forma compostos gasosos estáveis e está presente na atmosfera principalmente na forma de partículas (Mahowald *et al.* 2008), como foi encontrado no presente estudo. O P particulado pode ser emitido para atmosfera através da ressuspensão de poeira superficial, processos de combustão, sal marinho e fontes biogênicas primárias (Vet *et al.* 2014), sendo uma parte na forma de PO₄³⁻.

Os processos de combustão são responsáveis pela principal fonte global de fósforo para a atmosfera, sendo através da queima de combustíveis fósseis em indústrias e em veículos, incineradores e queima da biomassa. São estimadas emissões de 1,8 Tg P ano⁻¹ para a atmosfera, devido a processos de combustão, que representam mais de 50% das fontes atmosféricas globais de fósforo (Wang *et al.* 2015). Porém, há poucos estudos que avaliam a deposição atmosférica de P sobre florestas e quais concentrações dessa deposição podem ser preocupantes.

A deposição de P nos ecossistemas pode aumentar a produtividade em regiões que possuem déficit deste nutriente, como é o caso das florestas tropicais. Porém, a entrada de P através da deposição atmosférica, por exemplo, na forma de fosfato, proveniente das ações

humanas aumentou ao longo do tempo, mais precisamente entre 1960 e 2000 (Wang *et al.* 2015). Assim, Wang e colaboradores (2015) sugerem que o impacto causado no ciclo global do P pelas emissões antropogênicas é maior do que se pensava anteriormente.

No trabalho de Garcia (2013) verificou-se uma deposição anual para os ecossistemas aquáticos de $0,008 \text{ g/m}^2$ de PO_4^{3-} na região de Araraquara. Estima-se, segundo o autor, que a porção solúvel de P representa, em média, 17,3% do P total presente no aerossol, porém em áreas urbanizadas e/ou industrializadas essa contribuição pode representar 50% ou mais. O autor concluiu que o esse elemento é adicionado ao ecossistema, naquela região, pela queima da biomassa e também na forma de fertilizante aplicado no solo.

5.3. Solos

Os processos biogeoquímicos do solo e a disponibilidade de nutrientes são alterados pelas mudanças climáticas, mudanças no uso do solo e até mesmo pela composição da vegetação e dos microrganismos do solo. Esses processos de mineralização, nitrificação e imobilização microbiana são vitais e regulam diversas funções do ecossistema, como a fertilidade do solo, retenção de nutrientes e fornecimento dos mesmos para as plantas (Gerschlauser *et al.* 2016).

Estudos desenvolvidos por Lopes *et al.* (2015) na MSG no mesmo remanescente florestal do presente trabalho concluíram que o solo é mais afetado por deposição atmosférica oriunda de zonas rurais e urbanas e menos impactado por poluição industrial. A agricultura no entorno contribui pela adição de doses elevadas de fertilizantes contendo N, P, K. Por isto, acredita-se que este solo possua maior capacidade de tamponamento contra a poluição.

Já em um trabalho realizado no PEFI, Santos (2014) mostrou que os altos valores de MO, carbono e nitrogênio fornecem boas condições para o desenvolvimento das plantas. Nas primeiras camadas de solo, as concentrações dos nutrientes foram maiores, indicando que há uma relação com as variações ambientais. A alta disponibilidade de alumínio e os altos valores de MO, indicam que a vegetação por meio da ciclagem da serapilheira constitui um valioso reservatório de nutrientes no sistema solo-planta da floresta do PEFI. No presente estudo, os teores de MO também foram elevados, porém as concentrações de Al só foram altas na região das espécies não pioneiras.

Em trabalho realizado em PP por Mayer *et al.* (2000) e Lopes *et al.* (2009) no período de 1991-1995 foram encontrados valores de pH= 3,7, bem próximos aos do presente estudo, que ficou entre 3,6-3,9, confirmando a acidez elevada do solo de Paranapiacaba. Em MSG,

Lopes *et al.* (2015) encontraram valores de pH entre 4,0-4,5, um pouco mais baixos aos medidos no presente estudo (pH entre 4,4-4,9).

Ainda, comparando com os resultados obtidos em Paranapiacaba por Lopes *et al.* (2009), verifica-se que os teores de matéria orgânica (47 g/dm³), nitrogênio total (1,3 g/dm³), fósforo solúvel (11,7 mg/dm³) e enxofre solúvel (32 mg/dm³) são bem próximos aos encontrados neste trabalho. A saturação em bases (V%) permaneceu baixa em PP: Lopes *et al.* (2009) encontraram 4% de saturação e no presente estudo entre 4-9%. A saturação em alumínio foi extremamente alta na região de PP, sendo 84% no trabalho realizado entre 1991-1995 por Lopes *et al.* (2009) e de 75-83% no presente estudo.

Trabalho realizado por Domingos *et al.* (2000) em PP nos anos de 1984-1986, no auge dos danos na vegetação acarretados por entradas elevadas de óxidos de N e S provenientes poluição atmosférica de Cubatão, estimou o estoque no solo de Nt (496 g/m²) e de P solúvel (1,1 g/m²), indicando que em 30 anos houve redução no conteúdo de N no solo, uma vez que no presente estudo os estoques de N no solo ficaram entre 300 e 400 g/m².

Pode-se supor que as entradas de N-NH₄ no sistema solo-planta diminuíram muito ao longo desses 30 anos, como também que a ciclagem de nutrientes está sendo mais rápida nos últimos tempos, transferindo mais nutrientes para as camadas mais profundas do solo e retornando para a vegetação. Já, para o estoques de P no solo não foram observadas diferenças com os encontrados por Domingos *et al.* (2000) e Lopes *et al.* (2009), indicando que o P por ser um elemento pouco móvel e de ciclo lento, não muda tanto ao longo dos anos.

Em um trabalho realizado em Lavras/MG por Rangel & Silva (2007), onde o bioma característico é a Floresta Atlântica segundo o IBGE, o estoque de Nt na profundidade 0-40 cm foi de 798 g/m² em um Latossolo vermelho sob mata nativa, valor próximo ao encontrado

no presente estudo nos três locais, mas principalmente na região das não pioneiras do PEFI (827 g/m²).

No trabalho de Cunha *et al.* (2009) realizado em dois fragmentos florestais de Mata Atlântica, foi feito o estoque de N e P no solo, obtendo-se 1145 g/m² e 3,4 g/m², respectivamente para N e P.

Geralmente os solos de florestas tropicais tendem a ser mais profundos, ácidos, com níveis elevados de N e deficiência em P. Os solos de regiões sob clima temperado são mais jovens, um poucos mais férteis e possuem maior armazenamento de carbono. Por exemplo, em uma Floresta da América do Norte o estoque de N total foi de 1,98 g/m² e já em uma Floresta Tropical Úmida 632 g/m² (Carpenter, 2014).

Vieira *et al.* (2011), em estudo em um gradiente altitudinal na Serra do Mar, relacionaram o fator temperatura do solo com estoque de carbono e nitrogênio, e encontraram maior acúmulo desses elementos com o aumento da altitude. Essa condição está relacionada principalmente a diferenças de temperatura e precipitação, e outros fatores como tipo de topografia, qualidade da serapilheira (Manzoni *et al.* 2010) e características do solo (Telles *et al.* 2003, Simas *et al.* 2005).

No trabalho de Villela *et al.* (2012) realizado em Floresta Atlântica em três locais com diferentes altitudes, também notaram-se maiores concentrações de N total em locais com altitudes mais elevadas, igualmente para o C. Já o fósforo não se mostrou diferente nas três altitudes.

Além disso, estudos em floresta tropical na Costa Rica realizados por Marrs *et al.* (1988), obtiveram-se os mesmos resultados, ou seja, maiores quantidades de N total em áreas situadas em maiores altitudes. Segundo o autor, as quantidades de fósforo não variaram com a

altitude da Floresta Tropical. No mesmo estudo mostraram predominância de amônio em solos de floresta com maior altitude e de nitrato em floresta de altitudes mais baixas.

Já, no presente estudo as concentrações de P foram elevadas no PEFI, especialmente na região de amostragem das espécies arbóreas pioneiras. Estas podem ser associadas à alta deposição de excrementos de aves nesta floresta ocorrida no passado. O fósforo presente nesses excrementos foi se acumulando ao longo do tempo em todas as camadas de solo, aumentando o estoque desse nutriente no solo e serapilheira nas proximidades do lago, onde estes pássaros se reproduziam.

No presente estudo, a área de estudo com maior altitude é PP, e é também o local onde se registrou precipitação anual mais elevada. Já a área com menor altitude e menor índice pluviométrico foi MSG. Observando os valores de nitrato e amônio deste trabalho, verifica-se que há maior disponibilidade de amônio no solo de maior altitude, ou seja, em PP, e maior disponibilidade de nitrato em solos de baixas altitudes como em MSG, constatando a ideia do autor citado anteriormente, além do fato do fragmento de MSG estar localizado próximo a áreas agrícolas que fazem uso de fertilizantes nitrogenados.

Por fim, pode-se dizer que os solos amostrados no presente estudo se separam em dois grupos. Os solos sob as espécies pioneiras do PEFI e os solos de MSG são eutróficos, mais férteis e com boa drenagem. Já os solos de PP e sob as espécies não pioneiras do PEFI podem ser considerados distróficos, álicos e menos férteis.

5.4. Serapilheira

Em relação ao peso das camadas de serapilheira, a fração O₂, obteve maiores valores em todas as áreas estudadas. Este resultado era esperado para as florestas tropicais, que são consideradas eficientes na ciclagem e decomposição dos nutrientes que entram no sistema, o que faz com que o material que cai sobre o solo seja rapidamente mineralizado, principalmente devido à presença da água no sistema (Caldeira *et al.* 2008). Certamente, estas características das florestas tropicais fazem com que a camada O₂, que é aquele material descomposto ou em processo de decomposição, seja mais espessa e mais rica em nutrientes do que nas florestas temperadas (Brun 2004).

Segundo Selle (2008), a produção de serapilheira é maior em locais regidos por climas mais secos e com temperaturas mais elevadas, sendo sua decomposição mais rápida em épocas chuvosas. Esta constatação está de acordo com os dados obtidos neste estudo, como é o caso de MSG, onde os maiores pesos de serapilheira e estoques de nutrientes foram encontrados e onde a temperatura é geralmente alta (24°C) e o índice pluviométrico baixo (168 mm) inclusive no período chuvoso (Selle, 2008). Situação inversa foi observada na área de PP, onde índice pluviométrico foi cerca de três vezes maior do que em MSG e o peso da serapilheira foi menor do que nas outras áreas, indicando elevada taxa de decomposição desta camada nesta área.

Em trabalho realizado por Moraes (2002) e Santos (2014) no PEFI, o estoque de serapilheira foi de 7680 kg/ha e 10338 kg/ha, respectivamente. Considerando os dados obtidos na região das árvores pioneiras e não pioneiras amostradas ao longo do ano de amostragem, obteve-se um acúmulo de serapilheira de 12108 kg/ha. Isto pode sugerir que a floresta localizada no PEFI aumentou ao longo dos anos a produção e o acúmulo de material sobre o solo.

Em PP, Lopes *et al.* (1990) e Domingos *et al.* (2000), nos anos de 1984-1985 e Lopes *et al.* (2009), nos anos de 1991-1995, reportaram que o estoque de serapilheira acumulada foi de 8989 kg/ha e 6615 kg/ha, respectivamente. Estes valores são inferiores ao encontrado no presente estudo, no qual o estoque médio de serapilheira foi de 10694 kg/ha. Este resultado pode indicar que essa floresta também está produzindo e acumulando maiores quantidade de serapilheira ao longo dos anos. Apesar da região apresentar alto índice pluviométrico e alta ciclagem de nutrientes (Domingos *et al.* 2000), constatou-se o simultâneo aumento da quantidade de serapilheira acumulada e do estoque dos nutrientes. A relação entre a quantidade de serapilheira produzida e a quantidade de nutrientes minerais nela contida indica a eficiência de cada comunidade na utilização desses nutrientes (Vitousek 1982, 1984).

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura aborda o estoque de nutrientes na serapilheira total acumulada sobre o solo. Contudo, no presente trabalho, o estoque de nutrientes foi analisado separadamente nas duas principais camadas de serapilheira (O1 e O2). Desta forma, conseguimos avaliar o estoque de nutrientes no material recém-caído sobre o solo e o estoque no material que está em decomposição, contribuindo para o maior entendimento da dinâmica dos nutrientes na serapilheira em florestas tropicais.

O estoque de nutrientes foi maior na camada mais decomposta (O2) em todas as áreas de estudo. Este processo devolve ao ecossistema os nutrientes, que vão para o solo e são utilizados na absorção radicular e voltam para as plantas utilizarem em seus processos bioquímicos (Lopes *et al.* 2009). Toda a dinâmica do material acumulado na superfície do solo é influenciada por fatores do ambiente como temperatura e umidade, pela qualidade inicial do material formador, pelos organismos do solo e pela composição florística, cobertura vegetal, estágio sucessional, entre outros (Descheemaeker *et al.* 2006; Caldeira *et al.* 2008, Hayashi *et al.* 2012).

O Nt foi o nutriente com maiores estoques na serapilheira, como já era esperado para uma floresta tropical, onde há muito N disponível na serapilheira para as plantas. Este resultado corrobora trabalhos de vários autores, incluindo Lopes *et al.* (1990), Domingos *et al.* (2000), Ranieri *et al.* (2009), Selle (2008), Lopes *et al.* (2009), Godinho *et al.* (2014). O nitrogênio tem sido considerado um fator importante na regulação de processos de decomposição em ecossistemas florestais. Porém, a adição excessiva de N pode alterar a taxa de decomposição na serapilheira, ciclagem dos nutrientes e, principalmente, a produtividade primária (Mo *et al.* 2006).

Diferentemente, o estoque de Pt presente na serapilheira variou entre as áreas de estudo, porém observa-se o maior estoque em PEFI e MSG, principalmente no período seco. No PEFI, isto pode ter ocorrido devido ao fato de estas espécies arbóreas estarem localizadas próximo ao lago que há tempos atrás era local de reprodução de garças. Em MSG talvez esse Pt possa ser de origem agrícola através da ressuspensão do solo de fertilizantes que contém fósforo em sua composição.

O retorno de nutrientes através da serapilheira geralmente segue a seguinte ordem: N>Ca>K>Mg>P, ou seja, o nitrogênio é o macronutriente que apresenta maior transferência dentro da vegetação e o fósforo o que menos é transferido. Deste modo, este estudo se mostra importante por estudar a transferência de elementos tão distintos e ao mesmo tempo tão importantes (Selle, 2008).

A emissão de poluentes por atividades antrópicas pode adicionar compostos químicos que irão se depositar sobre a serapilheira. Em longo prazo, essa deposição de poluentes pode influenciar na decomposição da serapilheira e, conseqüentemente, estes podem ser transferidos para a superfície do solo onde serão imobilizados por longos períodos. Essa deposição excessiva de compostos químicos (SO₂, NH₃, NO_x) podem induzir uma

acidificação do solo, diminuindo a qualidade e quantidade de matéria orgânica presente na superfície das florestas (Lopes *et al.* 2015).

A análise conjunta dos dados de serapilheira pelos componentes principais da PCA nos mostrou que a sazonalidade foi o fator mais importante na ordenação das unidades amostrais. Assim, evidenciou-se que a sazonalidade teve forte influência sobre o estoque de nutrientes na serapilheira em todas as áreas estudadas. A chuva parece ser um fator determinante para a decomposição da serapilheira e liberação de nutrientes disponíveis a vegetação.

Por fim, a Floresta de Santa Genebra possui uma serapilheira mais rica em nutrientes, muito provavelmente devido às adições de fertilizantes (N, P, K) pela agricultura do entorno. Já a Floresta de Paranapiacaba, área fortemente atingida pelas fontes de poluição em Cubatão principalmente na década de 1980, mostra uma ciclagem de nutrientes mais eficiente, pois com menos nutrientes apresenta uma floresta exuberante. A mesma foi escolhida como a nossa área de referência e acredita-se que tenha sido uma boa escolha, uma vez que os efeitos da poluição parecem ter sido mitigados.

5.5 Folhas de espécies arbóreas

Foram levantados dados na literatura referentes à concentração de N e P total e da razão N/P para comparações com os resultados do presente estudo (Tabela 13). Nota-se que a média de concentração de Nt foi menor nas regiões da China, também com influências antrópicas, do que as encontradas neste estudo, enquanto que a concentração de Pt na região subtropical montanhosa na China foi bem mais elevada (4,07 g/kg). Em comparação com as outras áreas (Tabela 13), o enriquecimento por fósforo nessa região da China promoveu a redução da razão N/P e não refletiu uma deficiência em N. As concentrações de Pt nas áreas do presente estudo foram baixas, especialmente no período seco, elevando a razão N/P em um patamar muito superior a qualquer valor relacionado na tabela 13. Resultados opostos foram relatados em estudos realizados no Chile e USA. Além disso, constatou-se que a concentração foliar de Nt nas florestas amostradas no presente estudo tenderam a ser mais altas do que nas demais florestas incluídas nessa comparação, especialmente na estação chuvosa, o que contribuiu para ampliar ainda mais a razão N/P nas espécies arbóreas aqui amostradas.

Outros trabalhos realizados em PP e na região de MSG em Campinas (Domingos *et al.* 2000, Amazonas *et al.* 2011) mostraram que a concentração de N e P não mudaram ao longo do tempo. Em PP, a concentração média de Nt nas folhas do presente estudo (25,5 g/kg) foi similar à descrita por Domingos *et al.* (2000; 23,20 g/kg). Em oposição, a concentração média de Pt no presente estudo foi menor (1,00 g/kg) do que a registrada por Domingos *et al.* (2000) (1,40 g/kg). Em MSG, a concentração média de Nt (31,85 g/kg) e Pt (1,40 g/kg) no presente estudo foram similares às reportadas por Amazonas *et al.* (2011; 29,9 e 1,30 g/kg, respectivamente). Portanto, estas comparações revelam que a concentração dos nutrientes em PP e MSG não variaram ao longo dos anos, indicando que há um padrão para cada área.

Tabela 13. Concentração média de N total, P total (g/kg) e razão N/P totais em amostras foliares do presente estudo e descrito na literatura.

Áreas de estudo	Fontes predominantes de poluição:	N total	P total	N/P	Referência
PP- Floresta Ombrófila Densa Montana (estação chuvosa)	Área de referência- pouco afetada	25,50	1,00	25,50	Presente estudo
PEFI- Floresta Ombrófila Densa (estação chuvosa)	Urbana e/ou industrial	31,15	1,35	23,07	Presente estudo
MSG- Floresta Estacional Semidecidual (estação chuvosa)	Agrícola, industrial e/ou urbana	31,85	1,40	22,75	Presente estudo
PP- Floresta Ombrófila Densa Montana (estação seca)	Área de referência- pouco afetada	18,30	0,30	61,00	Presente estudo
PEFI- Floresta Ombrófila Densa (estação seca)	Urbana e/ou industrial	20,90	0,75	27,86	Presente estudo
MSG- Floresta Estacional Semidecidual (estação seca)	Agrícola, industrial e/ou urbana	28,90	0,70	41,28	Presente estudo
Paranapiacaba- Floresta Ombrófila Densa Montana	Pouco afetada	23,20	1,40	16,57	Domingos <i>et al.</i> (2000)
Campinas- Floresta Estacional Semidecidual	Agrícola, industrial e/ou urbana	29,90	1,30	23,00	Amazonas <i>et al.</i> (2011)
Pará- Floresta Tropical Perene	Agrícola e pasto	20,50	0,87	23,56	Johnson <i>et al.</i> (2001)
China- Floresta Subtropical Latifoliada	Urbana e/ou industrial	17,25	4,07	4,24	Yan <i>et al.</i> (2015)
Chile-Região de clima mediterrâneo	-	13,60	1,70	8,00	Stock and Verboon (2012)
USA-Região de clima mediterrâneo	-	9,60	0,90	10,67	Stock and Verboon (2012)

O Nt foi o nutriente mais estocado nas folhas de espécies pioneiras e não pioneiras. No trabalho de Cunha *et al.* (2009) realizado em Floresta Ombrófila Densa Montana (RJ), o estoque de Nt foi maior do que os outros nutrientes, sendo o Pt o de menor estoque. A sequência do estoque de nutrientes em trabalhos realizados em Florestas tropicais é a seguinte: N>Ca>K>Mg>P, principalmente naqueles realizados na Mata Atlântica, ou seja, o Nt é o nutriente mais abundante e o Pt o nutriente menos encontrado, assim como o identificado no presente estudo (Leão & Silva, 1991, Clevelario Júnior, 1996, Drummond *et al.* 1997).

De acordo com Aidar *et al.* (2003), as estratégias de uso de N por espécies pioneiras e não pioneiras por eles amostradas em outra área de Floresta Atlântica foram distintas. De acordo com esses autores, as espécies pioneiras apresentaram alta capacidade de assimilação de NO_3^- , responderam ao aumento da disponibilidade de N no solo e acumularam mais N nas folhas. As espécies não pioneiras, por sua vez, assimilaram mais NH_4^+ do solo, foram menos capazes de responder as mudanças na disponibilidade de N e acumularam menos N nas folhas. Nossos resultados não acompanharam o padrão de utilização do N encontrado por esses autores.

Em relação aos grupos funcionais, apenas em PP, no período chuvoso, as concentrações de Nt foram mais altas nas árvores não pioneiras do que nas pioneiras. O oposto ocorreu em MSG no período seco, quando as pioneiras apresentaram maiores concentrações do que as não pioneiras, corroborando, nesse caso, os resultados encontrados por Aidar *et al.* (2003).

Contudo, as concentrações dos compostos solúveis apresentaram apenas diferença no período chuvoso em PP para o N- NO_3^- (as espécies não pioneiras com maiores concentrações de N- NO_3^- do que as pioneiras) e no PEFI para o N- NH_4^+ (espécies pioneiras com maiores concentrações de N- NH_4^+ do que as não pioneiras). Portanto, o presente estudo até evidenciou

diferenças no estoque de Nt entre os grupos funcionais, mas essa evidência não foi clara em relação aos nutrientes solúveis, conforme indicado por Aidar *et al.* (2003).

Vale destacar, também, que os valores médios de razão N/P, que foram sempre superiores a 20 neste estudo, pode indicar limitação natural da produtividade primária em todas as florestas estudadas por P, conforme apontou Gusewell (2004). A razão N/P mudou evidentemente entre os períodos climáticos, mostrando a influência da chuva sobre a estequiometria N e P nas florestas. Além disso, a razão N/P ficou entre 23 e 30 na estação chuvosa, um pouco acima do esperado para Florestas Tropicais (Gusewell 2004, Townsend, *et al.* 2007), resultando em excesso de nitrogênio disponível para as plantas e uma tendência de limitação por P. Na estação seca, houve redução da concentração foliar de ambos os nutrientes, porém em maior proporção para o P. Assim, os resultados encontrados na estação seca (altos valores de N/P) pareceram refletir mais a escassez de P para as plantas do que o excesso de N.

Outro aspecto a ser discutido é se as variações nas concentrações foliares de N e P refletiram a disponibilidade destes no sistema atmosfera-serapilheira-solo ou as características nutricionais naturais das espécies. No estudo realizado por Cunha e colaboradores (2009) concluiu-se que as espécies florestais avaliadas nos fragmentos montanos do Parque Estadual do Desengano- RJ estocaram os nutrientes de forma diferente, ou seja, a capacidade de assimilação de Nt e Pt diferiu entre os gêneros e/ou espécies.

Em relação à concentração de Nt nas folhas de espécies pertencentes ao gênero *Guarea* sp., (Tabela 14), que ocorrem nas três áreas do presente estudo, os valores foram similares nas três florestas estudadas. O mesmo gênero foi encontrado no Parque Estadual do Desengano no RJ (Floresta Atlântica) em trabalho realizado por Cunha e colaboradores (2009), e a concentração de Nt foi apenas um pouco mais baixa do que as concentrações do presente estudo. Com base nessa comparação, podemos supor que a característica nutricional

das espécies de *Guarea* sp. preponderou. Para espécies de outros gêneros, a contribuição ambiental (do solo, por exemplo) pareceu ter maior influência. Por exemplo, o gênero *Ocotea* sp. ocorre em PP (25,2 g/kg Nt) e em MSG (28,5 g/kg Nt), e no Parque Estadual do Desengano (36,9 g/kg) onde foram encontrados maiores valores de concentração. O gênero *Miconia* sp. foi encontrado em PP (21,4 g/kg Nt) e no PEFI (20,7 g/kg Nt). O valor de concentração encontrado no gênero coletado no Parque Estadual do Desengano foi mais elevado (25,6 g/kg Nt) quando comparado com as nossas áreas de estudo. O gênero *Alchornea* sp. ocorre no PEFI e em MSG, onde obtivemos valores de concentração de Nt de 25,5 g/kg e 35,9 g/kg, respectivamente. O gênero *Tibouchina* sp. ocorre apenas em PP onde encontrou-se a média de concentração de 17,7 g/kg e no Parque Estadual do Desengano obteve-se 25,6 g/kg. Por fim, no gênero *Astronium* sp. amostrado em MSG, foram encontrados 35,7 g/kg de Nt e 23,1 no Parque Estadual do Desengano.

As concentrações de Pt encontradas nas folhas do gênero *Guarea* sp. também foram bem parecidas em todas as áreas. Já no gênero *Ocotea* sp. encontrado em PP e MSG obtivemos os mesmos valores de concentração, porém no Parque Estadual do Desengano os valores foram mais elevados para a concentração de Pt. Para o gênero *Miconia* sp., encontrado em PP e no PEFI, os valores de concentração foram parecidos. No Parque Estadual do Desengano a concentração média de Pt foi o dobro das áreas do presente estudo. Nas espécies do gênero *Alchornea*, que ocorre no PEFI e MSG, as concentrações médias foram de 1,0 g/kg e 1,6 g/kg, respectivamente. Já no Parque Estadual do Desengano as concentrações também foram mais elevadas. Por fim, o gênero *Tibouchina*, que foi amostrado apenas em PP e o gênero *Astronium*, que só ocorre em MSG, em comparação com o trabalho de Cunha et al. (2009) os valores médios de concentração foram mais baixos (Tabela 14).

Tabela 14. Concentração média de Nt e Pt (g/kg) em gêneros de folhas de espécies nativas da Floresta Atlântica em Paranapiacaba, Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, Mata de Santa Genebra e Parque Estadual do Desengano.

Áreas	Gênero	Nt	Pt	Referência
Paranapiacaba-SP	<i>Guarea</i> sp.	26,7	1,1	Presente estudo
	<i>Ocotea</i> sp.	25,2	0,7	
	<i>Tibouchina</i> sp.	17,7	0,4	
	<i>Miconia</i> sp.	21,4	0,4	
Parque Estadual das Fontes do Ipiranga- SP	<i>Guarea</i> sp.	25,4	1,3	Presente estudo
	<i>Miconia</i> sp.	20,7	0,5	
	<i>Alchornea</i> sp.	25,5	1,0	
Mata de Santa Genebra- SP	<i>Astronium</i> sp.	35,7	1,1	Presente estudo
	<i>Guarea</i> sp.	26,6	1,0	
	<i>Ocotea</i> sp.	28,5	0,7	
	<i>Alchornea</i> sp.	35,9	1,6	
Parque Estadual do Desengano-RJ	<i>Guarea</i> sp.	20,7	0,9	Cunha <i>et al.</i> (2009)
	<i>Ocotea</i> sp.	36,9	2,2	
	<i>Tibouchina</i> sp.	25,6	1,3	
	<i>Miconia</i> sp.	25,6	1,1	
	<i>Alchornea</i> sp.	22,1	2,0	
	<i>Astronium</i> sp.	23,1	1,5	

6. DISCUSSÃO GERAL

6.1. Interface atmosfera - vegetação arbórea - solo

O processo de ciclagem de nutrientes em uma floresta envolve a entrada de elementos presentes na atmosfera por meio da deposição seca, úmida e/ou gasosa, que trazem consigo compostos como o nitrogênio gasoso (NO_2 , por exemplo) e os inorgânicos como é o caso do N-NH_4 , N-NO_3 , PO_4^{3-} , que se encontram suspensos na atmosfera. Ao atravessar o dossel florestal podem ser adicionados aos compartimentos da serapilheira e do solo e posteriormente absorvidos pela vegetação, contribuindo com a nutrição florestal (Vitousek 1982, Brouwer 1996, Souza, 2006).

Neste trabalho, estudamos todos os compartimentos do ecossistema, e vimos que o solo acumula os nutrientes em maior quantidade na primeira camada amostrada (0-10 cm), pois é a camada que está mais suscetível a deposição de nutrientes, respondendo as variáveis ambientais de cada área. Além disso, nas primeiras camadas de solo ocorre a maior parte das trocas catiônicas responsáveis pela nutrição mineral das plantas, justamente onde se encontra maior quantidade de matéria orgânica (Jobbagy & Jackson 2001). Neste capítulo, fizemos a soma de todas as camadas de solo totalizando 40cm de profundidade, isto para ver efetivamente o estoque total de nutrientes no solo de cada área.

Quanto à interação no sistema atmosfera-vegetação arbórea-solo, através das Figuras 23 e 24, é possível observar que a entrada dos compostos nitrogenados via deposição atmosférica, para os períodos avaliados neste estudo, variou entre as áreas, sendo que a deposição gasosa de NO_2 foi mais elevada no PEFI. A maior entrada de N solúvel (NH_4^+ + NO_3^-) pela água de chuva e pela deposição seca também ocorreu no PEFI do que nas outras áreas. Por ser uma área inserida na cidade de São Paulo, está mais suscetível às fontes antrópicas e conseqüentemente a maiores quantidades de elementos químicos depositados via

água de chuva. Sendo assim, o PEFI foi a nossa área mais afetada pelos efeitos da urbanização. Por este motivo, pode-se explicar a maior deposição e entrada de NO_2 neste fragmento em comparação com os outros, uma vez que o NO_2 é adicionado principalmente pela queima de combustíveis fósseis (Liu *et al.* 2011). Igualmente a urbanização foi responsável pela maior entrada de partículas (PM_{10} e/ou $\text{PM}_{2,5}$) contendo NH_4^+ e NO_3^- , que são tipicamente encontradas em locais urbanos, especialmente em megacidades. As concentrações de NH_4^+ e NO_3^- incorporados nas partículas, por exemplo, também foram altas em cidades da China, que possuem grandes centros urbanos (Liu *et al.* 2011).

O Nt foi mais estocado nas espécies pioneiras do PEFI do que nas das demais áreas (Figura 22), porém na serapilheira, os maiores estoques foram estimados em MSG. A influência das práticas agrícolas no entorno da MSG pode ter contribuído para o enriquecimento nutricional dessa camada. Além disso, o solo dessa floresta é mais fértil e sem alumínio tóxico às plantas (não álico). Por outro lado, em PP, encontraram-se os menores estoques de N, tanto nas folhas quanto na serapilheira, sendo que no solo o estoque foi igual ao do PEFI.

O N solúvel foi depositado nas florestas em baixas quantidades, porém os estoques nas folhas e serapilheira foram altos. Acreditamos que esse acúmulo seja proveniente do elevado estoque desses elementos no solo devido à alta mineralização e decomposição da serapilheira, que adicionam ao solo quantidades elevadas de compostos solúveis de N, enriquecendo-o. Esses compostos são facilmente assimilados pela vegetação, através de suas raízes.

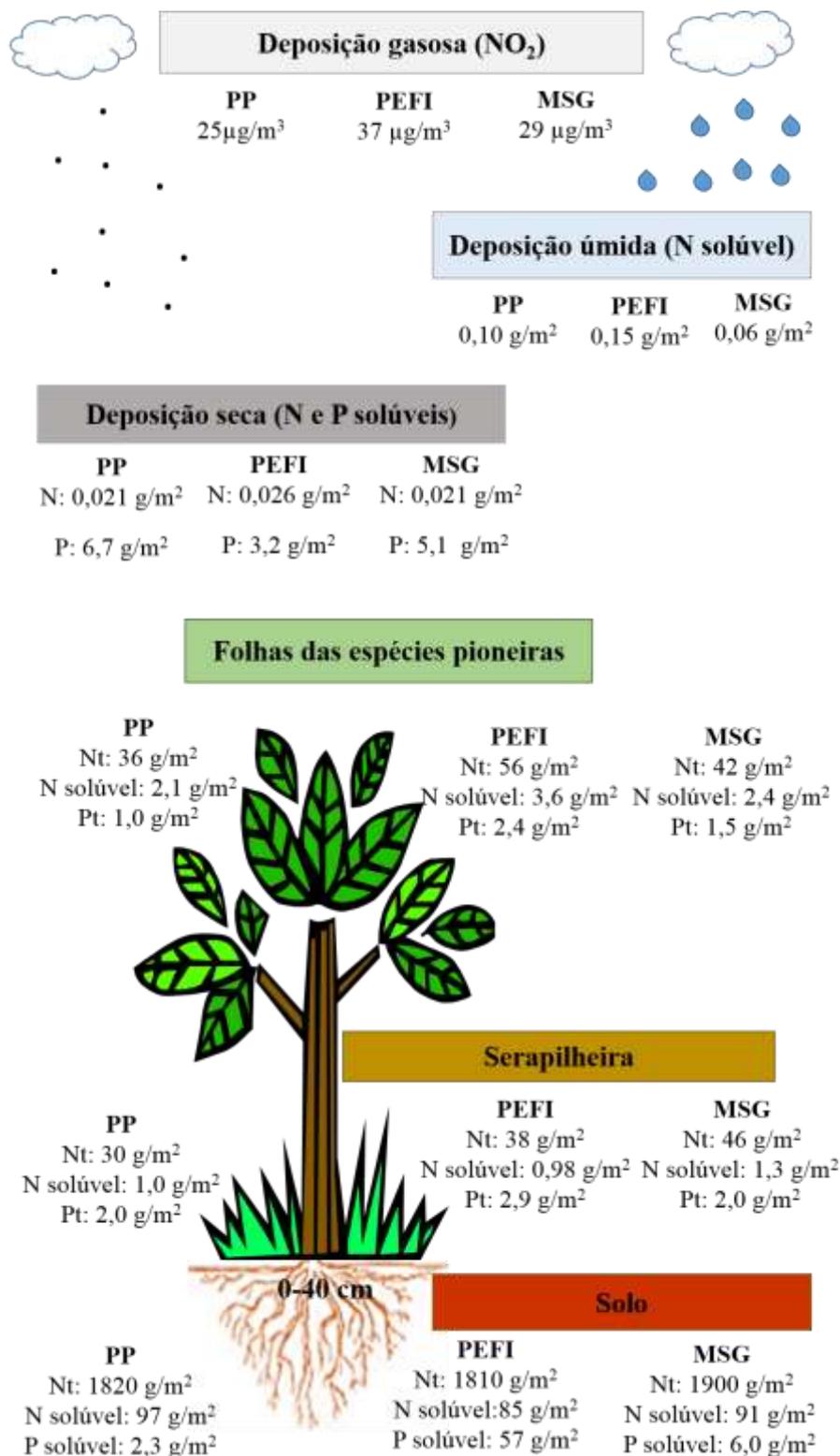


Figura 23. Estoque de nitrogênio e fósforo total e solúvel no sistema atmosfera-espécies arbóreas pioneiras-solo nas três florestas estudadas.

A entrada de fosfato através da deposição atmosférica proveniente das ações humanas (combustão e queima de biomassa, biogênese primária) tem aumentado ao longo do tempo (Mahowald *et al.* 2008). Na deposição úmida do presente estudo não foi detectado, ou seja, as concentrações foram sempre baixas, visto que esse composto não é solúvel em água. Já na deposição seca, o estoque de PO_4^{3-} foi encontrado em maiores quantidades em PP (6,65 g/m^2). Isto pode ter ocorrido, pois em PP há transporte por trem de fluorapatita, rocha utilizada para extração dos fertilizantes fosfatados solúveis, podendo contribuir para o aumento da deposição de material particulado enriquecido de P na floresta. Além disso, a entrada de material particulado de PO_4^{3-} pode ser oriunda das indústrias de fertilizantes localizadas no Vale do Rio Mogi em Cubatão. Durante o processo industrial de amonificação/granulação (etapa do processo de produção do fertilizante fosfato de amônio), pode haver a emissão de material particulado atmosférico contendo fosfato de amônio (CETESB, 2014).

A deposição atmosférica de P nos ecossistemas pode interferir na produtividade, principalmente em regiões que possuem déficit deste nutriente, como é o caso das florestas tropicais (Mahowald *et al.* 2008, Wang *et al.* 2015). Mas acredita-se que embora tenha havido maior deposição em PP e MSG não foi suficiente para compensar os desequilíbrios nutricionais oriundos da escassez natural desse nutriente nessas florestas e do aumento da deposição de compostos nitrogenados observado na floresta próxima a fontes antrópicas, no caso a MSG.

O fósforo que entrou na área de PP não se acumulou em excesso em nenhum dos compartimentos da floresta. As quantidades foram bem parecidas em todos os compartimentos incluídos no estudo, o que pode ser explicado em parte pela baixa absorção deste nutriente pelas plantas e em parte por esse nutriente ser precipitado no solo na forma de fosfatos insolúveis ou ser perdido para os ecossistemas aquáticos. A entrada de fosfato no

PEFI foi baixa, porém no solo sob as espécies pioneiras foi encontrado alto estoque deste nutriente devido à elevada deposição de excrementos de pássaros ocorrida no passado, fazendo com que este elemento se acumulasse no solo e possivelmente nos ecossistemas aquáticos.

Na Figura 24, observa-se a ciclagem dos nutrientes nas espécies não pioneiras. Embora a deposição atmosférica seja a mesma das espécies pioneiras os estoques de nutrientes nos compartimentos da floresta foram alterados de acordo com o grupo funcional. O estoque de Nt nas folhas de espécies não pioneiras, que tenderam a apresentar tecidos mais densos, ou seja, mais biomassa por unidade de área (dados obtidos pela doutoranda Francine Faia Fernandes), foi maior do que nas pioneiras, principalmente em PP, e PEFI. Porém, o estoque de Nt em serapilheira foi menor que o verificado nas folhas, nas áreas do PEFI e PP, tanto para o local de coleta das espécies pioneiras, como das não pioneiras. Já em MSG ocorreu o oposto, maiores estoques na serapilheira, talvez pela baixa assimilação das espécies arbóreas existentes naquela área ou pela deposição de compostos nitrogenados provenientes da agricultura sobre a superfície do solo onde se encontra a serapilheira acumulada.

O N solúvel foi adicionado ao ecossistema em baixas quantidades pelas deposições úmida e seca, porém os altos níveis nas folhas e serapilheira nas áreas estudadas refletem o elevado estoque desse elemento no solo, devido à alta mineralização e decomposição da serapilheira, que os adiciona ao solo em quantidades elevadas.

O Pt foi encontrado em maiores quantidades nas folhas das espécies não pioneiras do PEFI, porém no mesmo local foi verificado o menor estoque desse elemento na serapilheira. Acredita-se que as plantas conseguem assimilar o fósforo com mais eficiência no PEFI do que nas outras áreas, retirando maiores quantidades do solo e acumulando mais nas folhas, pois o oposto ocorreu nas outras áreas de estudo. Já o fósforo solúvel adicionado pela deposição

pode ser encontrado em maiores quantidades no solo principalmente na área de MSG, onde também se tem maiores estoques na serapilheira.

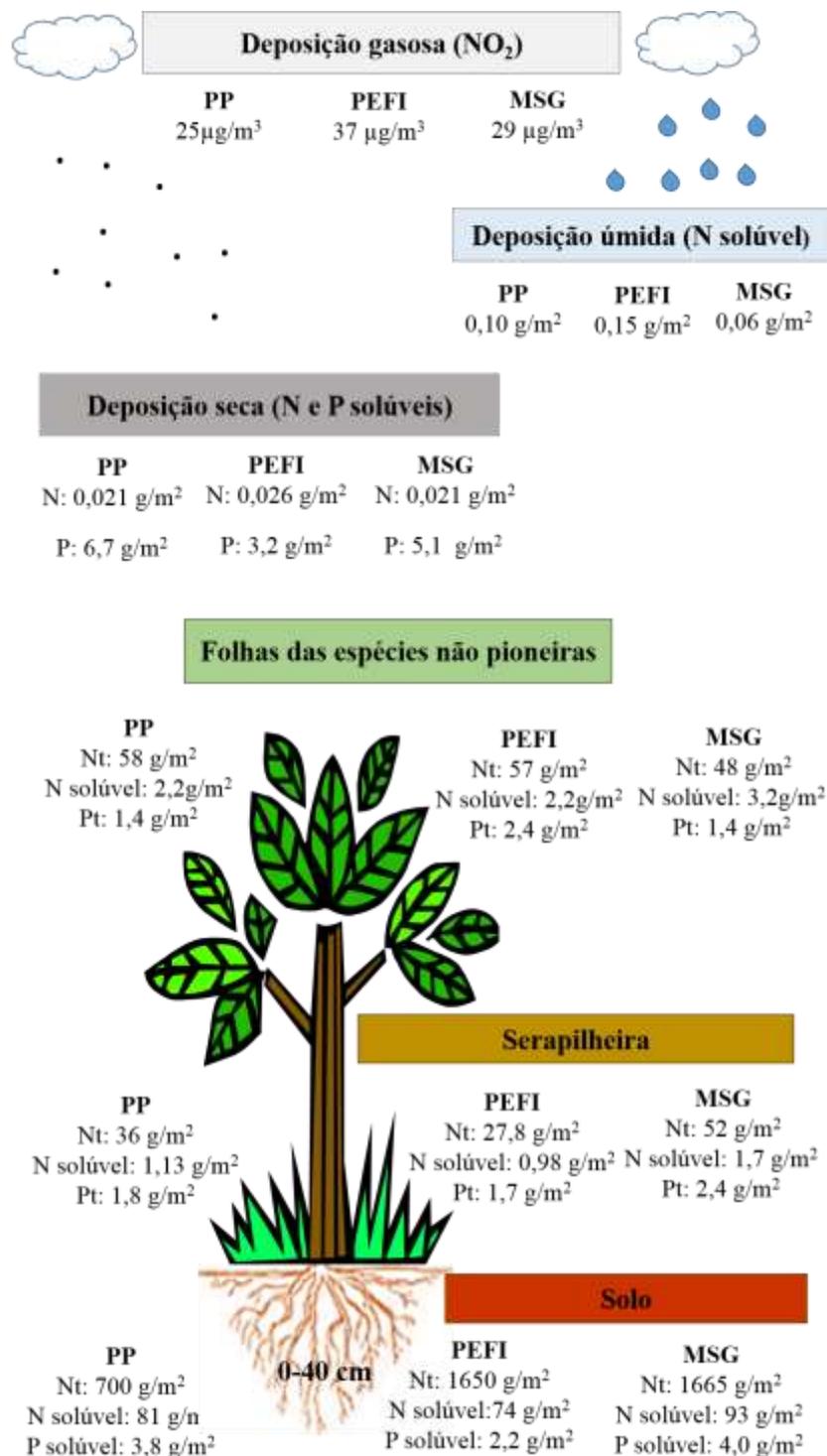


Figura 24. Estoque de nitrogênio e fósforo total e solúvel no sistema atmosfera-espécies arbóreas não pioneiras-solo nas três florestas estudadas.

Vale mencionar que escolhemos PP como a nossa área de referência, justamente por ser uma área bem preservada e menos afetada pelos poluentes atmosféricos na atualidade do que as demais florestas. Nota-se que a floresta de PP está saudável e responde muito bem as condições climáticas existentes na área, não há também deposição elevada de compostos que poderiam alterar o equilíbrio nutricional nas mesmas.

Nota-se pela Figura (25) que as variáveis climáticas temperatura e precipitação foram diferentes nas três áreas no período chuvoso e seco. A precipitação foi nitidamente maior em PP como já era o esperado, e isto explica o fato da floresta possuir uma ciclagem de nutrientes mais eficiente devido ao excesso de água e umidade no interior dela. Em MSG, encontraram-se os menores volumes pluviométricos. Acreditamos que, por ser uma região mais seca e com médias de temperaturas mais elevadas, a floresta de Santa Genebra possui uma ciclagem mais lenta, tornando a serapilheira mais espessa e coincidentemente maiores estoques de nutrientes nesta floresta. O PEFI foi caracterizado por valores intermediários de temperatura em relação às outras áreas, e por estar mais susceptível as emissões oriundas da urbanização, que resultaram em maiores valores de compostos via deposição atmosférica.

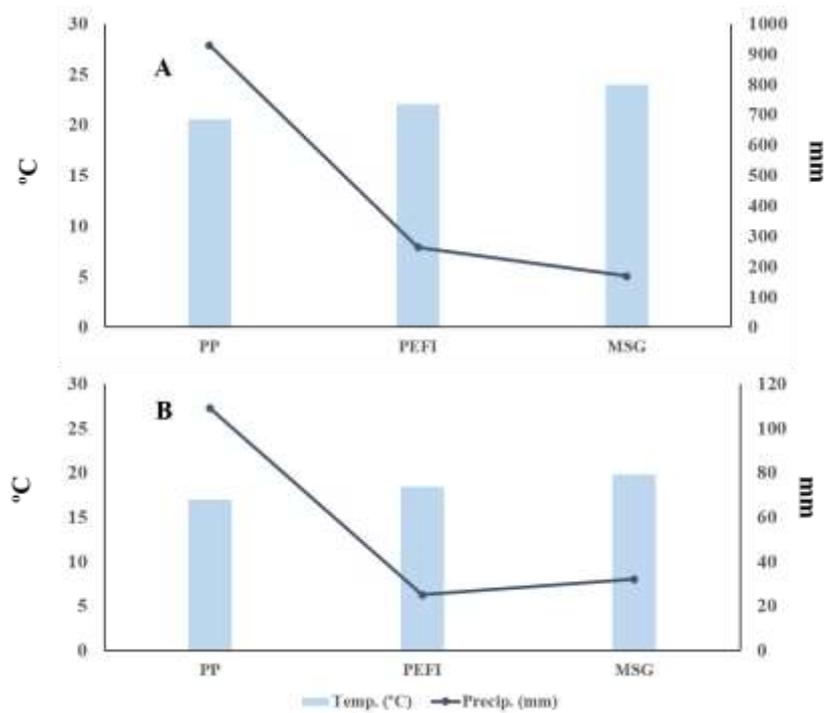


Figura 25. Perfil de temperatura e precipitação em dois períodos do ano: Chuvoso (A) e seco (B) nas três áreas de estudo.

O nítido gradiente climático existente entre as nossas áreas de estudo, conforme sintetizado na Figura 26), parece influenciar diretamente a ciclagem dos nutrientes dentro de cada floresta. São fatores limitantes para a sobrevivência e a vitalidade do ecossistema.

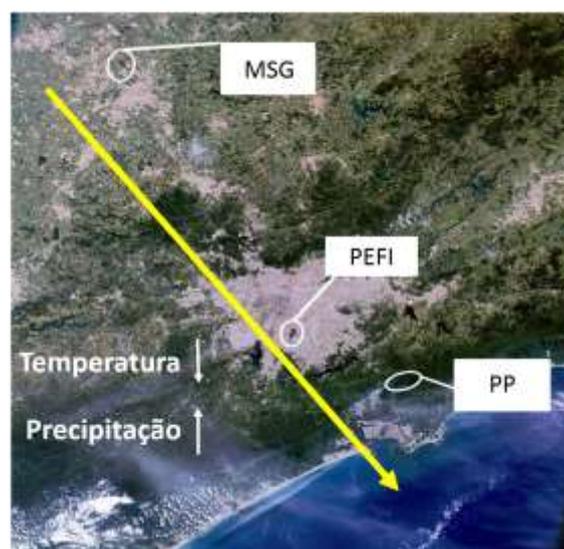


Figura 26. Localização das três áreas de estudo e gradiente climático existente.

7. CONCLUSÕES

A entrada de compostos nitrogenados via deposição atmosférica tendeu a ser mais elevada no PEFI, área que está mais próxima às perturbações antrópicas, principalmente a urbanização que libera para a atmosfera compostos nitrogenados.

As espécies arbóreas não pioneiras tenderam a apresentar maior quantidade de N total em relação às pioneiras. O estoque de Nt nas folhas foi mais elevado nas espécies não pioneiras de PP, porém o estoque de Pt foi mais elevado nas espécies do PEFI, principalmente *Guarea macrophylla* no período chuvoso e *Solanum granuloso-leprosum* no seco, quando também foram encontrados maiores estoques de P.

As variáveis climáticas medidas em cada área de estudo foram diferentes e os resultados estão associados à localização de cada fragmento de acordo com a borda do Planalto Paulista. PP, a nossa área de referência, está localizada próximo ao litoral e consequentemente possui um clima mais úmido, temperaturas mais baixas e altos índices de precipitação. Já MSG, que está longe da borda possui um clima mais seco, temperaturas mais altas e baixos índices de precipitação. Essas condições climáticas pareceram influenciar diretamente a ciclagem dos nutrientes dentro de cada floresta.

A razão N/P nas folhas das espécies pioneiras e não pioneiras das três florestas, sempre superior a 20, pode indicar a ocorrência de desequilíbrios nutricionais, e uma limitação à produtividade primária em todas as florestas estudadas por P. Entre os períodos climáticos a razão foi diferente, sendo que no período seco a razão foi notadamente maior, refletindo a maior indisponibilidade de Pt para as plantas no solo. O maior aporte de N nas florestas antropizadas (PEFI e MSG) possivelmente contribuiu também para explicar os altos valores de N/P.

Por fim, o presente estudo forneceu dados de concentração e estoque das formas solúveis de nitrogênio em solo, serapilheira e folhas de espécies arbóreas pioneiras e não pioneiras da Floresta Atlântica, tema ainda pouco explorado nas regiões tropicais. O N solúvel foi adicionado ao ecossistema em baixas quantidades pelas deposições úmida e seca, porém foi encontrado em altos níveis nas folhas e serapilheira provenientes das áreas estudadas, refletindo o elevado estoque deste no solo, devido à mineralização e decomposição da serapilheira, processos mediados pela alta disponibilidade de água no ecossistema, especialmente na estação chuvosa e no local mais próximo à borda do planalto (PP).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aidar M.P.M., Schmidt S, Moss G, Stewart G.R., Joly CA.** 2003. Nitrogen use strategies of neotropical rainforest trees in threatened Atlantic Forest. *Plant, Cell and Environment* 26: 389–399.
- Allen, A.G., Machado, C.M.D, Cardoso, A.A.** 2011. Measurements and modeling of reactive nitrogen deposition in southeast Brazil. *Environmental Pollution* 159, 1190-1197
- Alvares C.A., Stape J.L., Sentelhas P.C., Gonçalves J.L.M., Sparovek G.** 2014. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Z.* 22: 711–728.
- Amazonas N.T., Martinelli L.A., Piccolo M.C., Rodrigues R.R.** 2011. Nitrogen dynamics during ecosystem development in tropical forest restoration. *Forest Ecology and Management* 262: 1551-1557.
- Ambus, P., Zechmeister-Boltenster, S.** 2007. Denitrification and N-cycling in Forest Ecosystems. In: Bothe, H., Ferguson, S.J., Newton, W.E. (Editors). *Biology of the Nitrogen Cycles*, United Kingdom: University of Oxford, pp. 343-358.
- Brandão, S.E.** 2015. Potencial redox de árvores nativas do domínio da Mata Atlântica, em São Paulo, expostas a perturbações ambientais. São Paulo, SP, Instituto de Botânica, 87p. (Tese de mestrado).
- Brun, E. J.** 2004. Biomassa e nutrientes na floresta Estacional Decidual, em Santa Tereza, RS. Santa Maria: UFSM.
- Brouwer, L. C.** 1996. Nutrient cycling in pristine and logged tropical rain forest: a study in Guyana. *Tropenbos Guyana Programme*.
- Caldeira, M. V. W., Vitorino, M. D., Schaadt, S. S., Moraes, E., & Balbinot, R.** 2008. Quantification of litter and nutrients on an Atlantic Rain Forest. *Semina: Ciências Agrárias*, 29(1), 53-68.
- Candido D.H., Nunes L.H.** 2010. Distribuição espacial dos fragmentos de vegetação arbórea as Região Metropolitana de Campinas: Uma análise com uso de ferramentas de geoprocessamento. *Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana* 5: 82-105.
- Cantarella H., Trivelin, P.C.O.** 2001. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método da destilação a vapor. In: BV Raij, JC Andrade, H Cantarella & JA Quaggio (eds.). *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Instituto Agrônômico, Campinas, pp. 270-276.
- Carnicer J, Sardans J, Stefanescu C, Ubach A., Bartrons M, Asensio D., Panuelas J.** 2015. Global biodiversity, stoichiometry and ecosystem function responses to human-induced C=N-P imbalances. *Journal of Plant Physiology* 172: 82-91.

- Carpenter, D. N., Bockheim, J. G., Reich, P. F.** 2014. Soils of temperate rainforests of the North American Pacific Coast. *Geoderma*, 230: 250-264.
- CETESB.** 2015. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo. Operação Inverno - Série Relatórios. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. P.23.
- CETESB.** 2014. Plano de redução de emissão de fontes estacionárias. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 199p.
- Clevelario Junior J.** 1996. Distribuição de carbono e elementos minerais em um ecossistema de floresta tropical úmido baixo montano. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 150p. (Tese de Doutorado)
- Denk, T. R., Mohn, J., Decock, C., Lewicka-Szczebak, D., Harris, E., Butterbach-Bahl, K., Wolf, B.** 2017. The nitrogen cycle: A review of isotope effects and isotope modeling approaches. *Soil Biology and Biochemistry*, 105: 121-137.
- Descheemaeker, K., Muys, B., Nyssen, I., Poesen, J., Raes, D., Haile, M., Deckers, J.** 2006. Litter production and organic matter accumulation in exclosures of the Tigray highlands, Ethiopia. *Forest Ecology and Management* 233:21-35.
- Cunha, G.M., Gama-Rodrigues, A. C., Gama-Rodrigues, E. F., & Velloso, A. C. X.** 2009. Biomassa e estoque de carbono e nutrientes em florestas montanas da Mata Atlântica na região norte do estado do Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33(5): 1175-1185.
- De Nicola F, Maisto G, Prati M.V., Alfani A.** 2008. Leaf accumulation of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in *Quercus ilex* L. *Environmental Pollution* 153: 376-383.
- De Souza, P. A., Ponette-González, A. G., de Mello, W. Z., Weathers, K. C., & Santos, I. A.** 2015. Atmospheric organic and inorganic nitrogen inputs to coastal urban and montane Atlantic Forest sites in southeastern Brazil. *Atmospheric Research*, 160, 126-137.
- De Vuono, Y.S., Lopes, M.I.M.S., Domingos, M.** 1988. Alterações provocadas pela poluição atmosférica na fertilidade do solo da Reserva Biológica do Instituto de Botânica, São Paulo, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica* 11:95-100.
- Domingos, M., Lopes, M.I.M.S., De Vuono, Y.S.** 2000. Nutrient cycling disturbance in Atlantic Forest sites affected by air pollution coming from the industrial complexo of Cubatão, Southeast Brazil. *Revista Brasileira de Botânica* 23(1):77-85.
- Domingos M, Bourotte C, Klumpp A, Klumpp G., Forti MC.** 2002. Impactos da poluição atmosférica sobre remanescentes florestais. In: DC Bicudo, MC Forti & CEM Bicudo (eds.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo. Imprensa Oficial, São Paulo, pp. 221-250.
- Domingos M., Klumpp A., Klumpp G.** 2003. Disturbances to the Atlantic Rainforest in Southeast Brazil. In: L Emberson, M Ashmore & F Murray (eds.). Air pollution impacts on crops and forests: A global assessment. Imperial College Press, London, pp. 287-308.

- Domingos M., Klumpp A., Klumpp G.** Poluição atmosférica, uma ameaça à Floresta Atlântica da Reserva Biológica de Paranapiacaba In: In: MIMS Lopes, M Kirizawa & MMRF Melo (orgs.). Patrimônio da Reserva Biológica do Alto da Serra de Paranapiacaba: a antiga Estação Biológica do Alto da Serra. Instituto de Botânica, São Paulo, pp. 165-185.
- Downing, J.A., McClain, M., Twilley, R., Melack, J.M., Elser, J., Rabalais, N.N., Lewis Jr., W.M., Turner, R.E., Corredor, J., Soto, D., Yanez-Arancibia, A., Kopaska, J.A., Howarth, R.W.,** 1999. The impact of accelerating land-use change on the N-cycle of tropical aquatic systems: current conditions and projected changes. *Biogeochemistry* 46, 109-148.
- Drumond, M.A., Barros N.F., Souza, A.L., Silva, A.F.** 1997. Distribuição de biomassa e de nutrientes em diferentes coberturas florestais e pastagem na região do Médio Rio Doce-MG. *R. Árvore*, 21:187-199.
- EMBRAPA** (Centro Nacional de Pesquisas de Solos). 2006. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2ed. EMBRAPA-SPI, Rio de Janeiro, Brasil.
- Fang, M., Chan, C. K., Yao, X.** 2009. Managing air quality in a rapidly developing nation: China. *Atmospheric Environment*, 43(1): 79-86.
- Fernandes A.J, Reis L.A.M., Carvalho A.** 2002. Caracterização do meio físico. In: DC Bicudo, MC Forti & CEM Bicudo (eds.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo. Imprensa Oficial, São Paulo, pp.49-62.
- Filippelli, G. M.** 2008. The global phosphorus cycle: past, present, and future. *Elements*, 4(2), 89-95.SA
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Karl, D.M.** 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry*, 70(2), 153-226.
- Garcia, G.** 2013. Contribuição da deposição atmosférica seca de compostos nitrogenados na disponibilização de nutrientes e na indução do fenômeno de eutrofização em reservatório localizado no interior do estado de São Paulo.
- Gerschlaer, F., Dannemann, M., Kühnel, A., Meier, R., Kolar, A., Butterbach-Bahl, K., & Kiese, R.** 2016. Gross Nitrogen Turnover of Natural and Managed Tropical Ecosystems at Mt. Kilimanjaro, Tanzania. *Ecosystems*, 19(7): 1271-1288.
- Godinho, T. D. O., Caldeira, M. V. W., Rocha, J. H. T., Caliman, J. P., Trazzi, P. A.** 2014. Quantificação de biomassa e nutrientes na serapilheira acumulada em trecho de Floresta Estacional Semidecidual Submontana, ES.
- Guaratini, T.M.G., Gomes, E.P.C., Tamashiro, J.Y., Rodrigues, R.R.** 2008. Composição florística da Reserva Municipal de Santa Genebra. *Revista Brasileira de Botânica* 31, 323-337.

- Gusewell S.** 2004. N:P ratios in terrestrial plants: variation and functional significance. *New Phytologist* 164 (2): 243-266.
- Gutjahr M.R., Tavares R.** 2009. Clima In: MIMS Lopes, M Kirizawa & MMRF Melo (orgs.). Patrimônio da Reserva Biológica do Alto da Serra de Paranapiacaba: a antiga Estação Biológica do Alto da Serra. Instituto de Botânica, São Paulo, pp. 39-51.
- Hayashi, S.N., Vieira, I.C.G., Carvalho, C.J.R., Davidson, E.** 2012. Linking nitrogen and phosphorus dynamics in litter production and decomposition during secondary forest succession in the eastern Amazon. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi, Ciências Naturais* 7(3):283- 295.
- Huang W.J., Zhou G.Y., Liu J.X.** 2012. Nitrogen and phosphorus status and their influence on aboveground production under increasing nitrogen deposition in three successional forests. *Acta Oecologica* 44: 20-27.
- Hunová, I., Kurfürst, P., Vlček, O., Stráník, V., Stoklasova, P., Schovankova, J., Srbová, D.** (2016). Towards a better spatial quantification of nitrogen deposition: A case study for Czech forests. *Environmental Pollution*, 213, 1028-1041.
- Jobbagy, E.G., Jackson, R.B.** 2001. The distribution of soil nutrients with depth: global patterns and the imprint of plants. *Biogeochemistry* 53:51-77.
- Johnson, C. M., Vieira, I. C., Zarin, D. J., Frizano, J., Johnson, A. H.** 2001. Carbon and nutrient storage in primary and secondary forests in eastern Amazonia. *Forest Ecology and Management*, 147(2), 245-252.
- Jonhson D.W., Turner J.** 2014. Nitrogen budgets of forest ecosystems: a review. *Forest Ecology and Management* 318: 370-379.
- Ker J. C.** 1997. Latossolos do Brasil: uma revisão. *Revista Geonomos*, 5(1).
- Kirizawa, M., Muniz, C.F.S., Makiko-Watanabe, H., Chiea, S.A.C. & Sant'Anna, T.** 2002. A flora fanerogâmica do PEFI: composição, afinidades e conservação. In: Bicudo, D.C., Forti, M.C., Bicudo, C.E.M. (orgs.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga: uma Reserva Biológica na cidade de São Paulo, São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, pp.93- 110.
- Kuang, F., Liu, X., Zhu, B., Shen, J., Pan, Y., Su, M., Goulding, K.** 2016. Wet and dry nitrogen deposition in the central Sichuan Basin of China. *Atmospheric Environment*, 143, 39-50.
- Leão, A.C., Silva L.A.M.** 1991. Bioelementos na cobertura vegetal e no solo do ecossistema dos tabuleiros costeiros do sudeste da Bahia, Brasil. *Agrotrópica*, 3:87-92.
- Leal T.F.M, Fontenele A.P.G., Pedrotti J.J.** 2004. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da Cidade de São Paulo. *Química Nova* 27(6):855-861
- Lepsch I.F.** 2002. Formação e conservação de solos. *Oficina de Textos*, São Paulo, 178p.

- Lima, R. G., Cavalcante, P. R., Melo, O. T., de Mello, W. Z.** 2009. Concentrações de amônio na água da chuva e estimativa de emissão de amônia de rebanhos domésticos de Pinheiro e Viana, Baixada maranhense. *Química Nova*, 32, 2273-2276.
- Lima M.E.L, Cordeiro I., Moreno P.R.H.** 2011. Estrutura do componente arbóreo em Floresta Ombrófila Densa Montana no Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PNMNP), Santo André, SP, Brasil. *Hoehnea* 38: 73-96.
- Lopes, M.I.M.S., De Vuono, Y.S. & Domingos, M.** 1990. Serapilheira acumulada na Floresta da Reserva Biológica de Paranapiacaba, sujeita aos poluentes atmosféricos de Cubatão, SP. *Hoehnea* 17(1):59-70.
- Lopes M.I.M.S & Kirizawa M.** 2009. Reserva Biológica de Paranapiacaba, a antiga Estação Biológica do Alto da Serra: história e visitantes ilustres. In: MIMS Lopes, M Kirizawa & MMRF Melo (orgs.). Patrimônio da Reserva Biológica do Alto da Serra de Paranapiacaba: a antiga Estação Biológica do Alto da Serra. Instituto de Botânica, São Paulo, pp.15-37.
- Lopes M.I.M.S, Santos A.R, Camargo C.Z.S, Bulbovas P., Giampaoli P., Domingos M.** 2015. Soil chemical and physical status in semideciduous Atlantic Forest affected by atmospheric deposition in central-eastern of São Paulo State, Brazil. Aceito em *iForest - Biogeosciences and Forestry*.
- Lopes M.I.M.S, Santos A.R, Moraes R.M., Kirizawa M.** 2009. Ciclagem de nutrientes e alterações no solo induzidas pela poluição atmosférica. In: MIMS Lopes, M Kirizawa & MMRF Melo (orgs.). Patrimônio da Reserva Biológica do Alto da Serra de Paranapiacaba: a antiga Estação Biológica do Alto da Serra. Instituto de Botânica, São Paulo, pp.135-164.
- Machado C.M.D, Cardoso A.A., Allen AG.** 2008. Atmospheric Emission of Reactive Nitrogen during Biofuel Ethanol Production. *Environmental Science and Technology*. 42:381–385.
- Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A.R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C.R., Bergametti, G., Kubilay, N.** 2008. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(4).
- Mambo, V.S., Yoshida, M., Matsuo, S.** 1991. Partition of arsenic and phosphorus between volcanic gases and rock. Part 1: analytical data and magmatic conditions of Mt. Usu, Japan. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 46, 37-47.
- Manzoni, S., Trofymow J.A., Jackson R.B., Porporato A.** 2010. Stoichiometric controls on carbon, nitrogen, and phosphorus dynamics in decomposing litter. *Ecological Monographs*, 80(1): 89–106.
- Marafiga, J.S., Viera, M., Szymczak, D.A., Schumache, M.V., Trüby, P.P.** 2012. Deposição de nutrientes pela serapilheira em um fragmento de Floresta Estacional Decidual no Rio Grande do Sul. *Revista Ceres*, 59(6), 765-771.

- Marrs, R.H., Proctor, J., Heaney, A., Mountford, M.D.** 1988. Changes in soil nitrogen mineralization and nitrification along an altitudinal transect in tropical rain forest in Costa Rica. *The Journal of Ecology*, 76(2): 466-482.
- Mayer, R., Liess, S., Lopes, M.I.M.S., Kreutzer, K.** 2000. Atmospheric pollution in a Tropical Rain Forest: Effects of deposition upon biosphere and hydrosphere I. Concentration of Chemicals. *Water, Air and Soil Pollution*, 121:59-78.
- McCune, B., Mefford, M.J.** 2011. PC-ORD. Multivariate Analysis of Ecological Data. Version 6.0 MjM Software, Gleneden Beach, Oregon, U.S.A.
- Mo, J., Brown, S., Xue, J., Fang, Y., Li, Z.** 2006. Response of litter decomposition to simulated N deposition in disturbed, rehabilitated and mature forests in subtropical China. *Plant and soil*, 282(1), 135-151.
- Moraes, R.M.** 2002. Ciclagem de nutrientes na floresta do PEFI: Produção e decomposição da serapilheira. In: Bicudo, D.C., Forti, M.C., Bicudo, C.E.M. (orgs.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga: uma reserva Biológica na cidade de São Paulo. São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, pp.133-142.
- Nelson D.W., Sommers LE.** 1973. Determination of total nitrogen in plant material. *Agronomy Journal* 65:109-112.
- Oiamo, T. H., Johnson, M., Tang, K., Luginaah, I. N.** 2015. Assessing traffic and industrial contributions to ambient nitrogen dioxide and volatile organic compounds in a low pollution urban environment. *Science of The Total Environment*, 529, 149-157.
- Oliveira-Filho A.T., Fontes M.A.L.** 2000. Patterns of floristic differentiation among Atlantic Forests in southeastern Brazil and the influence of climate. *Biotropica*. 32: 793-810.
- Ranieri, R.P, Pereira, M.G., de Menezes, L.F.T.** (2009). Aporte de nutrientes e decomposição da serapilheira em três fragmentos florestais periodicamente inundados na ilha da Marambaia, RJ. *Ciência Florestal*, 19(2), 139-148.
- Pivello, V.R., Peccinni, A.A.** 2002. A vegetação do PEFI In: DC Bicudo, MC Forti & CEM Bicudo (eds.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo. Imprensa Oficial, São Paulo, pp.75-92.
- PMSA (PREFEITURA MUNICIPAL DE SANTO ANDRÉ).** 2008. Sumário de dados. Prefeitura do Município de Santo André. São Paulo.
- Qin, M., Wang, X., Hu, Y., Huang, X., He, L., Zhong, L., Zhang, Y.** 2015. Formation of particulate sulfate and nitrate over the pearl river delta in the fall: diagnostic analysis using the community multiscale air quality model. *Atmospheric Environment*, 112: 81-89.
- Rangel, O. J. P., Silva, C. A.** 2007. Estoques de carbono e nitrogênio e frações orgânicas de Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31(6): 1609-1623.

- Raij, v.B., Andrade, J.C., Cantarella, H., Quaggio, J.A.** 2001. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Instituto agrônomo, Campinas, 285p.
- Reis, L.A.M.** 2002. Resíduos sólidos e líquidos encontrados no PEFI. In: Bicudo, D.C., Forti, M.C., Bicudo, C.E.M. (orgs.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga: uma Reserva Biológica na cidade de São Paulo, São Paulo: Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, pp.259-270.
- Resende, S.B., Resende M.** 1996. Solos dos mares de morros: ocupação e uso. In: VH Álvarez V, LEF Fontes & MPF Fontes (eds.). O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, pp.261-288.
- Rocha Y.T.** 2008. Brasil, europeus e pau-brasil. In: RCL Figueiredo-Ribeiro, CJ Barbedo, ES Alves, M Domingos, MR Braga (eds.) Pau-brasil, da Semente à Madeira: Conhecer para Conservar. IMESP, São Paulo, pp.9-32.
- Rolim, G.D.S., Camargo, M.B.P.D., Lania, D.G., Moraes, J.F.L.D.** (2007). Classificação climática de Köppen e de Thornthwaite e sua aplicabilidade na determinação de zonas agroclimáticas para o estado de São Paulo. *Bragantia*, 711-720.
- Rossi M, Pfeifer R.M., Mattos I.F.A.** 2009. O recurso do solo da Reserva Biológica de Paranapiacaba. In: MIMS Lopes, M Kirizawa & MMRF Melo (orgs.). Patrimônio da Reserva Biológica do Alto da Serra de Paranapiacaba: a antiga Estação Biológica do Alto da Serra. Instituto de Botânica, São Paulo, pp.83-98.
- Ruttenberg, K.C.** 2003. The global phosphorus cycle. In: Hollang, H.D., Turekian, K.K (Editors). Treatise on Geochemistry, USA, Vol. 8, pp-585-642.
- Santin, DA.** 1999. A vegetação remanescente do município de Campinas (SP): mapeamento, caracterização fisionômica e florística, visando a conservação. PhD thesis. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. <http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000188661&opt=4>
- Santos, A.R.** 2014. Produção, estoque e nutrientes da serapilheira em Floresta Ombrófila Densa do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, São Paulo, Brasil. São Paulo, Instituto de Botânica, 108p. (Tese de Mestrado)
- Santos P.M., Funari F.L.** 2002. A vegetação do PEFI In: DC Bicudo, MC Forti & CEM Bicudo (eds.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo. Imprensa Oficial, São Paulo, pp.29-48.
- Sardans J, Rivas-Ubach A., Peñuelas J.** 2011. Factors affecting nutrient concentration and stoichiometry of forest trees in Catalonia (NE Spain). *Forest Ecology and Management* 262: 2024-2034.
- Sardans J, Rivas-Ubach A., Peñuelas J.** 2012. The C:N:P stoichiometry of organisms and ecosystems in a changing world: A review and perspectives. *Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics* 14:33– 47.

- Selle, G.L.** 2008. Ciclagem de nutrientes em ecossistemas florestais. *Bioscience Journal*, 23(4).
- Silva D.F, Andrade C.L.T, Simeone M.L.F, Amaral T.A, Castro L.A., Moura B.F.** 2010. Análise de nitrato e amônio em solo e água. Embrapa Milho e Sorgo, Sete Lagoas, 55 p. (Documentos 114).
- Silva F.C (Ed.).** 2009. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2. ed. Embrapa Informação Tecnológica, Brasília, 627p.
- Silva L.I.D, Carneiro M.C., Emídio V.S, Henrique Junior S.S., Monteiro, M.I.C.** 2006. Determinação das formas de nitrogênio e nitrogênio total em rochas-reservatório de petróleo por destilação com arraste de vapor e método do indofenol. *Quimica Nova* 29(1): 46-51.
- Simas, F.N.B., Schaefer, C.E.G.R., Fernandes, E.I., Chagas, A.C., Brandão, P.C.** 2005. Chemistry, mineralogy and micropedology of highland soils on crystalline rocks of Serra da Mantiqueira, southeastern Brazil. *Geoderma*, 125(3-4):187-201.
- Souza, L.C.** 2006. Dinâmica de nutrientes na precipitação, em solução de solo e lençol freático em três tipologias florestais sobre Espodossolo, no litoral do Paraná. 131 f. Tese (Doutorado) Universidade Federal do Paraná.
- Steiner F, Zoz T, Ruppenthal V., Echer M.M.** 2011. Nitrate accumulation and yield of endive (*Cichorium endivia* L.) under nitrogen fertilization under protected cultivation. *Revista Academica de Ciências Agrárias Ambientais* 9 (1): 19-26.
- Stock, W.D., Verboom, G.A.** 2012. Phylogenetic ecology of foliar N and P concentrations and N: P ratios across mediterranean-type ecosystems. *Global Ecology and Biogeography*, 21(12), 1147-1156.
- Sugyama M, Santos R.P, Kirizawa M., Catharino E.L.M.** 2009. Caracterização e mapeamento da vegetação In: MIMS Lopes, M Kirizawa & MMRF Melo (orgs.). Patrimônio da Reserva Biológica do Alto da Serra de Paranapiacaba: a antiga Estação Biológica do Alto da Serra. Instituto de Botânica, São Paulo, pp.105-117.
- Tanus M.R, Pastore M., Bianchini R.S & Gomes E.P.C.** 2012. Estrutura e composição de um trecho de Mata Atlântica no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, São Paulo, SP, Brasil. *Hoehnea* 39: 157-168.
- Tedesco M.J., Gianello C.** 1979. Conjunto modulado em vidro para destilação a vapor de amônia pelo método Kjeldahl. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 3:61-63
- Tedesco M.J, Volkweiss S.J. Bohnen H.** 1985. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 95 p.
- Telles, E.D.C.C., Camargo, P.B., Martinelli, L.A., Trumbore, S.E., Costa, E.S., Santos, J., Higuchi, N., Oliveira, R.C.** 2003. Influence of soil texture on carbon dynamics and storage potential in tropical forest soils of Amazonia. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2).

- Townsend A.F, Cleveland C.C, Asner G.P., Bustamante M.M.C.** 2007. Controls over foliar N:P ratios in tropical rain forests. *Ecology*, 88(1):107–118.
- Truscott, A. M., Palmer, S. C. F., McGowan, G. M., Cape, J. N., Smart, S.** 2005. Vegetation composition of roadside verges in Scotland: the effects of nitrogen deposition, disturbance and management. *Environmental pollution*, 136(1), 109-118.
- Urakawa, R., Shibata, H., Kuroiwa, M., Inagaki, Y., Tateno, R., Hishi, T., Nakata, M.** 2014. Effects of freeze–thaw cycles resulting from winter climate change on soil nitrogen cycling in ten temperate forest ecosystems throughout the Japanese archipelago. *Soil Biology and Biochemistry*, 74, 82-94.
- Vanguelova, E. I., Benham, S., Pitman, R., Moffat, A. J., Broadmeadow, M., Nisbet, T., & Hutchings, T.** 2010. Chemical fluxes in time through forest ecosystems in the UK–Soil response to pollution recovery. *Environmental Pollution*, 158(5): 1857-1869.
- van den Berg L., Ashmore M.** 2008. Nitrogen. In: SE Jørgensen & BD Fath (eds.). *Encyclopedia of Ecology*. Academic Press, Oxford, pp.2518-2526.
- Velloso, H.P., Rangel Filho, A.L.R., Lima, J.C.A.** 1991. Classificação da vegetação brasileira, adaptada a um sistema universal. Rio de Janeiro: IBGE, 124p.
- Vet, R., Artz, R.S., Carou, S., Shaw, M., Ro, C.U., Aas, W., Hou, A.,** 2014. A global assessment of precipitation chemistry and deposition of sulfur, nitrogen, sea salt, base cations, organic acids, acidity and pH, and phosphorus. *Atmos. Environ.* 93, 3-100.
- Vieira S.A, Alves L.F, Duarte-Neto P.J, Martins S.C, Scaranello M.A, Picollo M.C, Camargo P.B, Carmo J.B, Souza Neto E., Santos F.M, Joly C.A, Martinelli L.A., Veiga LG.** 2011. Stocks of carbon and nitrogen and partitioning between above- and belowground pools in the Brazilian coastal Atlantic Forest elevation range. *Ecology and Evolution* 1: 421–434.
- Villela, D.M, de Mattos, E.A, Pinto, A.S, Vieira, S.A, Martinelli, L.A.** 2012. Carbon and nitrogen stock and fluxes in coastal Atlantic Forest of southeast Brazil: potential impacts of climate change on biogeochemical functioning. *Brazilian Journal of Biology*, 72(3):633-642
- Vitousek, P.M.** 1982. Nutrient cycling and nutrient use efficiency. *American Society of Naturalists* 119(4):553-572.
- Vitousek, P.M.** 1984. Litterfall, nutrient cycling, and nutrient limitation in tropical ecosystems. *Ecology* 65:285-298.
- Vitousek, P. M., Aber, J. D., Howarth, R. W., Likens, G. E., Matson, P. A., Schindler, D. W., Tilman, D. G.** 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological applications*, 7(3): 737-750.
- Wen, L., Chen, J., Yang, L., Wang, X., Xu, C., Sui, X., Wang, W.** 2015. Enhanced formation of fine particulate nitrate at a rural site on the North China Plain in summer: The important roles of ammonia and ozone. *Atmospheric Environment*, 101: 294-302.

- Wang Y.Q, Tao S., Jiao X.C, Coveney R.M, Wu SP., Xing B.S.** 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf cuticles and inner tissues of six species of trees in urban Beijing. *Environmental Pollution* 151:158-164.
- Wang R., Balkanski Y., Boucher O., Ciaï P., Peñuelas J., Tao S.** 2015. Significant contribution of combustion-related emissions to the atmospheric phosphorus budget. *Nature Geoscience* 8, 48–54.
- Wang, Q., Zhuang, G., Huang, K., Liu, T., Lin, Y., Deng, C., ... Yiming, M.** 2016. Evolution of particulate sulfate and nitrate along the Asian dust pathway: Secondary transformation and primary pollutants via long-range transport. *Atmospheric Research*, 169: 86-95.
- Widdison P.E., Burt T.P.** 2008. Nitrogen cycle. In: SE Jørgensen & BD Fath (eds.). *Encyclopedia of Ecology*. Academic Press, Oxford, pp.2526-2533
- Yan, K., Duan, C., Fu, D., Li, J., Wong, M. H., Qian, L., Tian, Y.** 2015. Leaf nitrogen and phosphorus stoichiometry of plant communities in geochemically phosphorus-enriched soils in a subtropical mountainous region, SW China. *Environmental Earth Sciences*, 74(5), 3867-3876.
- Yun-Ting, F. A. N. G., Yoh, M., Jiang-Ming, M. O., Gundersen, P., & Guo-Yi, Z. H. O. U.** 2009. Response of Nitrogen Leaching to Nitrogen Deposition in Disturbed and Mature Forests of Southern China. *Pedosphere*, 19(1): 111-120.
- Zagatto E.A.G, Jacintho A.O, Reis B.F, Krug F.J, Bergamin Filho H., Pessenda L.C.R, Moratti J., Gine M.F.** 1981. Manual de análise de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. CENA/Universidade de São Paulo, Piracicaba, 45p.
- Zhan, X., Yu, G., He, N., Jia, B., Zhou, M., Wang, C., ... Yan, J.** 2015. Inorganic nitrogen wet deposition: evidence from the north-south transect of Eastern China. *Environmental Pollution*, 204, 1-8.
- Zhao, X., Yan, X., Xiong, Z., Xie, Y., Xing, G., Shi, S., Zhu, Z.** 2009. Spatial and temporal variation of inorganic nitrogen wet deposition to the Yangtze River Delta Region, China. *Water, air, and soil pollution*, 203(1-4), 277-289.
- Zhu, X., Zhang, W., Chen, H., Mo, J.** 2015. Impacts of nitrogen deposition on soil nitrogen cycle in forest ecosystems: A review. *Acta Ecologica Sinica*, 35(3), 35-43.