

DOUGLAS DOURADO SANTOS

Deposição de HPAs em remanescentes de Floresta Atlântica

Dissertação apresentada ao Instituto de Botânica da Secretaria da Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 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
2019

DOUGLAS DOURADO SANTOS

Deposição de HPAs em remanescentes de Floresta Atlântica

Dissertação apresentada ao Instituto de Botânica da Secretaria da Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 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
2019

DOUGLAS DOURADO SANTOS

Deposição de HPAs em remanescentes de Floresta Atlântica

Dissertação apresentada ao Instituto de Botânica da Secretaria da Infraestrutura e Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 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. MIRIAN CILENE SPASIANI RINALDI

Ficha Catalográfica elaborada pelo **NÚCLEO DE BIBLIOTECA E MEMÓRIA**

Santos, Douglas Dourado

S237d Deposição de HPAs em remanescentes de Floresta Atlântica / Douglas Dourado Santos -- São Paulo, 2019.
81p.; il.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Botânica da Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente, 2019.
Bibliografia.

1. Floresta tropical. 2. Bioacumulação. 3. HPAs. I. Título.

CDU: 581.526.42

Dedico...

*A minha querida família, aos meus pais
Neide e Edson, pelo amor, carinho e
ensinamentos...*

“Há escolas que são gaiolas e há escolas que são asas.

Escolas que são gaiolas existem para que os pássaros desaprendam a arte do voo. Pássaros engaiolados são pássaros sob controle. Engaiolados, o seu dono pode levá-los para onde quiser. Pássaros engaiolados sempre têm um dono.

Deixaram de ser pássaros. Porque a essência dos pássaros é o voo.

Escolas que são asas não amam pássaros engaiolados. O que elas amam são pássaros em voo. Existem para dar aos pássaros coragem para voar. Ensinar o voo, isso elas não podem fazer, porque o voo já nasce dentro dos pássaros. O voo não pode ser ensinado. Só pode ser encorajado.”

Rubem Alves

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente por conceder e manter o curso.

Ao Instituto de Botânica (IBT), ao Núcleo de Pesquisa em Ecologia pela infraestrutura fornecida.

A Fundação de Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

À Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) pelo monitoramento e concessão dos dados de qualidade do ar.

A secretaria do meio ambiente do Município de Santo André por ter permitido que fosse realizado coletas no Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba.

À pesquisadora e Dra. Mirian Rinaldi, minha orientadora, por ter me dado a oportunidade de realizar esse projeto, por todo o conhecimento transmitido, pela paciência e ótima disposição para tirar as dúvidas e pelo ótimo convívio, pela amizade e compreensão em todos os momentos difíceis. Por sempre ter uma palavra de carinho e incentivo. Sempre serei grato por tudo! Obrigado!

Aos funcionários, Amarílis, Dorinha, Marli e Valdenice, pelo grande apoio no laboratório, nas viagens de campo e pela amizade desde de minha entrada na Iniciação Científica.

Aos estagiários do Núcleo de Pesquisa em Ecologia, em especial, ao Omar, ao Diego e a Daniela, pelo grande apoio no laboratório.

RESUMO

Compartimentos bióticos e abióticos dos ecossistemas desempenham um importante papel na redução das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) atmosféricos, como pela captação desses poluentes pelas superfícies foliares e solo. Devido a toxicidade e a tendência dos HPAs em bioacumular no ambiente, é importante avaliar o impacto destes nos diferentes compartimentos de ecossistemas antropizados. A superfície foliar é a principal interface de troca desses compostos entre atmosfera e vegetação. Desta forma, muitos estudos avaliam possíveis fontes emissoras de HPAs e níveis de contaminação da atmosfera e da vegetação por meio do acúmulo desses compostos em folhas. Porém, a alta biodiversidade das florestas tropicais e subtropicais para a análise de riscos ao ecossistema pode diminuir a significância de análises da concentração foliar de HPAs, que se baseiam em poucas espécies avaliadas. Assim, considerando dois remanescentes de Floresta Atlântica, os objetivos deste estudo foram: (a) estabelecer os níveis de HPAs em folhas e solo, bem como sua mobilidade no sistema edáfico; (b) avaliar a capacidade das espécies arbóreas pioneiras e as espécies não pioneiras em acumular HPAs; (c) explorar a influência sazonal na distribuição dos HPAs na atmosfera, folhas e solo; (d) avaliar as fontes dos HPAs atmosféricos por meio de suas concentrações no material particulado atmosférico e deposições seca e úmida; (e) investigar as relações entre as concentrações de HPAs presentes na atmosfera, nas folhas e no solo. O estudo foi conduzido em dois remanescentes de Floresta Atlântica no Estado de São Paulo: Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), situado na região sul do município de São Paulo (SP), e Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), situado no município de Santo André (SP). As maiores estimativas de fluxos diários de HPAs (deposição seca + úmida) foram encontradas no verão, com $10,6 \mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ e $7,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ no PEFI e PP, respectivamente. As Σ HPAs verificadas no MP10 do PEFI variaram de 5 ng m^{-3} a 1 ng m^{-3} (verão) e de 29 ng m^{-3} a 1 ng m^{-3} (inverno), enquanto em PP variaram de 9 ng m^{-3} a 2 ng m^{-3} (verão) e de 9 ng m^{-3} a 1 ng m^{-3} (inverno). As concentrações de HPAs verificadas na atmosfera apontam que PP e PEFI estão sendo impactados principalmente pelos HPAs leves ($\Sigma 2-3$ anéis) e pesados ($\Sigma 5$ anéis). Há uma indicação da presença de HPAs oriundos de fontes pirogênicas nos dois locais. Os PAHs verificados no PEFI provavelmente provêm da queima de combustíveis fósseis, por meio da emissão veicular, enquanto PP deve receber esses compostos oriundos da atividade industrial de Cubatão, como a queima de combustíveis fósseis para geração de energia. Não foi verificada diferença entre grupos sucessionais (pioneiras e não pioneiras) na capacidade de acúmulo foliar de HPAs, em ambos os remanescentes. A sazonalidade influenciou no acúmulo

de HPAs pelas espécies arbóreas, sendo mais evidente no PEFI. As concentrações de HPAs mais leves no solo e folhas do PEFI e de PP foram superiores às concentrações dos compostos intermediários e pesados. Porém, destacaram-se também alguns compostos com 5 anéis. Houve maior mobilidade e enriquecimento por HPAs no horizonte mais profundo do solo analisado (20–30 cm) do PEFI que de PP e reflete a grande concentração de poluentes que o PEFI já recebeu nos últimos 60 anos. Este estudo aponta que os dois locais recebem HPAs de origem antrópica, porém o PEFI recebe maiores concentrações desses compostos que o PP.

Palavras-chave: floresta tropical, bioacumulação, folha, solo, atmosfera.

ABSTRACT

Biotic and abiotic ecosystem compartments have an important role in reducing the concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere, such as the capture of these pollutants by leaf surfaces and soil. Because of the toxicity and the tendency of these compounds to bioaccumulate in the environment it is important to assess the impact of PAHs in different compartments of anthropized ecosystems. The leaf surface is the main interface of the exchange of these compounds between atmosphere and vegetation. Thus, many studies evaluate possible sources of PAHs and contaminations levels of atmosphere and vegetation through the accumulation of these compounds in leaves. However, the risk analysis based only on PAH's leaf concentration of few species may reduce the significance of the studies at ecosystem level, mainly in tropical and subtropical forests, which have a rich biodiversity. Thus, in two remnants of the Atlantic Forest, the present study was proposed aiming to: a) establish the levels of PAHs in leaves and soil and their mobility in the edaphic system; b) evaluate the capacity of pioneer and non-pioneer tree species to accumulate PAHs; c) explore the influence of seasonality on the concentrations of PAHs in the atmosphere, leaves and soil; d) evaluate the sources of atmospheric PAHs through their concentrations in atmospheric particulate matter and dry and wet depositions; e) investigate the relations between concentrations of PAHs present in the atmosphere, leaves and soil. Study was conducted in the following two remaining areas of Atlantic Forest situated in the State of São Paulo, Southeast Brazil: State Park Fontes do Ipiranga (PEFI) and Municipal Park Paranapiacaba (PP). PEFI is located in the southern region of the municipality of São Paulo (SP) and PP is located in the municipality of Santo André (SP). The highest daily PAH flows (dry + wet deposition) were found in the summer, with $10,6 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ e $7,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in PEFI and PP, respectively. The ΣPAHs to PM_{10} in PEFI ranged from 5 ng m^{-3} to 1 ng m^{-3} (summer) and from 29 ng.m^{-3} to 1 ng.m^{-3} (winter), while PP varied from 9 ng.m^{-3} to 2 ng.m^{-3} (summer) and 9 ng.m^{-3} to 1 ng.m^{-3} (winter). The concentrations of PAHs in the atmosphere indicate that PP and PEFI are being impacted mainly by light ($\Sigma 2-3$ rings) and heavy ($\Sigma 5$ rings) PAHs. There is an indication of PAHs from pyrogenic sources at both sites. The PAHs present in Site 1 most likely come from fossil fuel burning by vehicle emissions, as its forest remnant is surrounded by urbanization. Site 2 most likely receives PAHs predominantly released by industrial activity in Cubatão, such as the burning of fossil fuel for energy generation. There was no difference between successional groups (pioneer and non-pioneer) in the capacity of leaf accumulation of PAHs. Seasonality influenced the accumulation of PAHs by tree species, being more evident in PEFI.

The concentrations of lighter PAHs in the soil and leaves of PEFI and PP were higher than the concentrations of intermediate and heavy compounds. However, the concentrations of compounds 5 rings were also important. There was greater mobility and enrichment by PAHs in the deeper horizon of the analyzed soil (20–30 cm) from PEFI than from PP and reflects the large concentration of pollutants that PEFI has received in the last 60 years. This study indicates that the both sites receive HPAs of anthropic origin, but PEFI receives higher concentrations of these compounds than PP.

Keywords: tropical forest, bioaccumulation, leaf, soil, atmosphere.

LISTA DE ABREVIATURAS

EPA	- United States Environmental Protection Agency
HPAs	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
PEFI	- Parque Estadual das Fontes do Ipiranga
PP	- Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba
MP	- Material Particulado atmosférico
MP₁₀	- Material Particulado atmosférico com até 10 µm
NAF	- Naftaleno
ACE	- Acenafteno
FLU	- Fluoreno
FEN	- Fenantreno
ANT	- Antraceno
FLUO	- Fluorantreno
PIR	- Pireno
BaA	- Benzo[a]antraceno
CRI	- Criseno
BbF	- Benzo[b]fluoranteno
BkF	- Benzo[k]fluoranteno
BaP	- Benzo[a]pireno
ΣHPAs	- Soma das concentrações de HPAs avaliados
Σ2-3 anéis	- Soma das concentrações de HPAs com 2 e 3 anéis
Σ4 anéis	- Soma das concentrações de HPAs com 4 anéis
Σ5 anéis	- Soma das concentrações de HPAs com 5 anéis
S1	- Solo com profundidade de 0 – 10 cm
S2	- Solo com profundidade de 10 – 20 cm
S3	- Solo com profundidade de 20 – 30 cm
TOC	- Teor total de carbono orgânico
BFC	- Fator de bioconcentração
K_{oa}	- Coeficiente de partição octanol-ar

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação das partículas de acordo com o tamanho, processos de formação e eliminação, modas de distribuição e composição	10
Figura 2. Os 16 composto de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) monitoras pela <i>Environmental Protection Agency</i> (EPA)	13
Figura 3. Imagem de satélite contendo as unidades de conservação estudadas: o Parque Natural Municipal nascentes de Paranapiacaba (PP) e o Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI)	20
Figura 4. Amostrador de partículas atmosféricas de grande volume de ar. (B) suporte que prende o filtro e filtro de fibra de vidro recém colocado. (C) Filtro de fibra de vidro após exposição de 24 horas	24
Figura 5. Coletores automáticos de deposição atmosférica seca e úmida.	24
Figura 6. Conjunto de Extratores Soxhlet utilizados para a extração de HPAs nas folhas, solo, filtros MP ₁₀ e deposição seca	26
Figura 7. Concentração total de HPAs em amostras de deposição úmida (por evento de precipitação/barras azuis) e seca (acumulada em cada período/barras vermelhas) e valores diários de precipitação no PEFI e PP (disco laranja), nos períodos seco e úmido de 2017.....	32
Figura 8. Estimativa do fluxo diário total de HPAs por deposição total (seca+úmida) em PP e no PEFI, nos períodos úmido e seco de 2017	33
Figura 9. Abundância relativa dos HPAs no fluxo de deposição de HPAs, agrupados pelo número de anéis em PP e no PEFI. 2 e 3 anéis = NAF+ACE+FLU+FEN+ANT; 4 anéis = FLUO+PIR+BaP+CRI; 5 anéis = BbF+BkF+BaP.	33
Figura 10. Concentrações diárias de partículas atmosféricas menores que 10 µm (MP ₁₀) e da ΣHPAs presentes nas partículas, nos diferentes locais e períodos de amostragem	36
Figura 11. Abundância relativa (%) dos compostos de HPAs presentes em partículas atmosféricas menores que 10 µm (MP ₁₀), agrupados pelo número de anéis. Σ 2 – 3 anéis	

= NAF+ACE+FLU+FEN+ANT; Σ 4 anéis = FLUO+PIR+BaA+CRI; Σ 5 anéis =BbF+BkF+BaP 37

Figura 12. Concentrações médias de HPAs agrupados por número de anéis em folhas de três espécies arbóreas pioneiras (*Alchornea sidifolia*, *Miconia cabucu* e *Solanum-granulosa leprosum*) e de três espécies arbóreas não pioneiras (*Amaioua intermédia*, *Eugenia excelsa* e *Guarea macrophylla*) do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), durante o inverno de 2015 e o verão de 2016 45

Figura 13. Concentrações médias de compostos de HPAs agrupados por número de anéis em folhas de três espécies arbóreas pioneiras (*Tibouchina pulchra*, *Miconia cabussu* e *Myrsine umbellata*) e de três espécies arbóreas não pioneiras (*Guarea macrophylla*, *Ocotea paranapiacabensis* e *Psychotria suterella*) do Parque Natural Municipal Nascentes De Paranapiacaba (PP), durante o inverno de 2015 e verão de 2016 46

Figura 14. Abundância dos compostos de HPAs presentes em cada grupo por número de anéis, acumulados em três espécies arbóreas pioneiras (*Alchornea sidifolia*, *Miconia cabucu* e *Solanum-granulosa leprosum*) e em três espécies arbóreas não pioneiras (*Amaioua intermédia*, *Eugenia excelsa* e *Guarea macrophylla*) do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) durante o inverno de 2015 e o verão de 2016 47

Figura 15. Abundância dos compostos de HPAs presentes em cada grupo por número de anéis, acumulados em três espécies arbóreas pioneiras (*Tibouchina pulchra*, *Miconia cabussu* e *Myrsine umbellata*) e em três espécies arbóreas não pioneiras (*Guarea macrophylla*, *Ocotea paranapiacabensis* e *Psychotria suterella*) do Parque Natural Municipal Nascentes De Paranapiacaba (PP), durante o inverno de 2015 e verão de 2016 48

Figura 16. Abundância relativa (%) de compostos HPAs em solos de duas áreas de pesquisa, Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e Parque Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), agrupados em função do número de anéis em PP e no PEFI. 2 e 3 anéis = NAF+ACE+FLU+FEN+ANT; 4 anéis = FLUO+PIR+BaP+CRI; 5 anéis = BbF+BkF+BaP 54

Figura 17. Regressão linear entre fator de bioconcentração (log BFC) de HPAs em folhas por meio de MP ₁₀ , deposição úmida e deposição seca, versus log Koa, no PEFI, durante os períodos de verão e inverno	61
Figura 18. Regressão linear entre fator de bioconcentração (log BFC) de HPAs em solo por meio de MP ₁₀ , deposição úmida, deposição seca e folhas (após queda), versus log Koa, no PFFI, durante os períodos de verão e inverno	62
Figura 19. Regressão linear entre fator de bioconcentração (log BFC) de HPAs em folhas por meio de MP ₁₀ , deposição úmida e deposição seca, versus logKoa, em PP, durante os períodos de verão e inverno	63
Figura 20. Regressão linear entre fator de bioconcentração (log BFC) de HPAs em solo por meio de MP ₁₀ , deposição úmida, deposição seca e folhas (após queda), versus logKoa, em PP, durante os períodos de verão e inverno	64
Figura 21. Estoque de HPAs no sistema atmosfera-espécies arbóreas-solo para o PEFI	68
Figura 22. Estoque de HPAs no sistema atmosfera-espécies arbóreas-solo para o PP...	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de alguns HPAs. Massa molecular (MM); Pressão de vapor (Pv); Coeficiente de partição octanol/ar (log _{ko} a); Constante de Henry (H); Solubilidade em água (S)	14
Tabela 2. Espécies amostradas no Parque Estadual das fontes do Ipiranga (PEFI) e no Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP)	21
Tabela 3. Valores médios, máximos e mínimos de temperatura (°C), precipitação acumulada (mm) e umidade relativa (%) dos locais de estudo, durante as etapas de amostragem. Dados obtidos junto ao EMAE, estação de monitoramento do IAG/USP e Boccuzzi, G. (2016)	30
Tabela 4. Número de eventos de chuva em PP e PEFI durante os períodos úmido e seco de 2017	31
Tabela 5. Razões de compostos de HPAs com valores que indicam possíveis fontes de emissão referentes a outros estudos e valores médios encontrados neste estudo para as concentrações de HPAs da deposição úmida, nos dois locais de estudo e períodos ..	35
Tabela 6. Concentrações máximas, mínimas e médias de HPAs, Σ (2-3 Anéis), Σ (4 Anéis) e Σ (5 Anéis) (ng m^{-3}) presentes nas partículas atmosféricas menores que 10 μm (MP_{10}), nos diferentes locais e períodos de amostragem. Letras maiúsculas distintas representam diferenças entre os períodos, para o mesmo composto e local. Letras minúsculas distintas representam diferenças entre os locais, para o mesmo composto e período ($p < 0,05$). $\Sigma 2 - 3$ anéis = NAF+ACE+FLU+FEN+ANT; $\Sigma 4$ anéis = FLUO+PIR+BaA+CRI; $\Sigma 5$ anéis = BbF+BkF+BaP	38
Tabela 7. Valores médios de razões de compostos de HPAs presentes nas partículas atmosféricas menores que 10 μm (MP_{10}), nos diferentes locais e períodos de amostragem	39
Tabela 8. Concentrações médias de HPAs agrupados em função dos números de anéis e soma (ng n^{-1}) em folhas de plantas de três espécies pioneiras e três não pioneiras do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI). Letras maiúsculas distintas mostram diferenças significativas entre as espécies arbóreas para cada composto de HPA, no mesmo período. Letras minúsculas distintas indicam diferenças significativas entre as estações para cada composto, por espécie	43
Tabela 9. Concentrações médias de HPAs (ng n^{-1}) em folhas de plantas de três espécies pioneiras e três não pioneiras do Parque Natural Municipal Nascentes De Paranapiacaba (PP). Letras maiúsculas distintas mostram diferenças significativas entre as espécies arbóreas para cada composto de HPA, no mesmo período; Letras minúsculas indicam diferenças significativas entre as estações para cada composto, por espécie	44

Tabela 10. Concentrações médias de HPAs (ng g^{-1}) por composto, $\Sigma 2-3$ anéis, Σ anéis, $\Sigma 5$ anéis e Σ HPAs em solos coletados no entorno das espécies pioneiras (P) e não pioneiras (NP) do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e do Parque Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), durante inverno e verão	52
Tabela 11. Concentrações médias de HPAs por composto, $\Sigma 2 - 3$ anéis, $\Sigma 4$ anéis, $\Sigma 5$ anéis e Σ HPAs em solos do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e do Parque Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP). Letras maiúsculas distintas mostram diferenças significativas entre os locais, para cada composto de HPA, $\Sigma 2 - 3$ anéis, $\Sigma 4$ anéis, $\Sigma 5$ anéis e Σ HPAs	53
Tabela 12. Fatores de enriquecimento dos compostos de HPAs por conteúdo total de carbono orgânico (EF_{TOC}) entre os horizontes do solo, nos dois locais de estudo. Horizontes do solo: S1 = 0 – 10 cm; S2 = 10 – 20 cm; S3 = 20 – 30	54

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
1.1. Material Particulado	9
1.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	11
 2. OBJETIVOS	 10
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos	17
 3. MATERIAL E MÉTODOS	 18
3.1. Área de Estudo	18
3.2. Primeira etapa: Caracterização de HPAs no sistema solo-planta	20
3.3. Segunda etapa de amostragem: Mobilidade dos HPAs no sistema solo	21
3.4. Terceira etapa de amostragem: Caracterização de HPAs na atmosférica e de clima	23
3.5. Extração e Análise dos HPAs	25
3.6. Tratamento dos dados	27
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 29
4.1. Caracterização meteorológicas.....	29
4.2. Caracterização da Atmosfera	30
4.3. Concentração de HPAs em folhas	41
4.4. Concentração e mobilidade de HPAs no Solo	51
4.5. Interface Atmosfera, folhas e solo	58
 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	 70
 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 71

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera constitui um reservatório importante para o equilíbrio ecológico do planeta, protegendo a vida ao filtrar os comprimentos de onda do espectro solar nocivos e servindo de fonte para espécies químicas importantes (Domingos et al., 2002). A composição da atmosfera pode ser alterada com a introdução de poluentes aéreos, podendo torná-la tóxica aos seres vivos.

A poluição atmosférica se refere às emissões antrópicas ou naturais de gases e partículas que possam causar danos diretos ou indiretos às plantas, animais, outras formas de vida, e mesmo à monumentos e outras estruturas, como por exemplo, pontes e edifícios (Jacobson, 2002; Brusseau et al, 2019)

Problemas causados pela poluição do ar em zonas urbanas e industriais são conhecidos há muito tempo e, por um período, chegaram a ser considerados símbolos de crescimento e prosperidade. Assim, o mundo evoluiu drasticamente nos últimos 60 anos, ou seja, a população global dobrou, o número de pessoas que vivem em cidades quadruplicou e o consumo de energia teve um aumento de quase cinco (5) vezes (Fenger, 2009).

Na década de 50, altas concentrações de poluentes na atmosfera associados às condições climáticas causaram a morte de cerca de 4000 pessoas na cidade de Londres, Inglaterra. Este fato chamou a atenção da população, da comunidade científica e dos políticos, levando ao controle da poluição por meio do monitoramento da qualidade do ar e buscando relações entre a poluição atmosférica e problemas de saúde da população.

Como consequência, no final dos anos 1970 e início de 1980, as concentrações de alguns poluentes atmosféricos, como SO₂, foram reduzidas devido principalmente a uma legislação mais rígida nos países desenvolvidos, causando uma melhora na saúde dos seres humanos (Brunekreef & Holgate, 2002; Kovats et al, 2013) Ainda assim, a Organização Mundial de Saúde (OMS) estima que poluição atmosférica cause a morte prematura de cerca de 6,4 milhões pessoas por ano no mundo (Landrigan 2016).

Segundo Kovats e colaboradores (2013), a redução do material particulado, principalmente as partículas menores que 2,5 µm (PM_{2.5}), está entre as medidas que podem melhorar a saúde dos seres humanos. Estas partículas têm sido associadas ao desenvolvimento de alguns tipos de câncer, principalmente o pulmonar (Raaschou-Nielsen,

2016). Assim, a seguir serão apresentadas algumas informações sobre a poluição atmosférica por material particulado.

1.1. Material particulado atmosférico

O material particulado atmosférico (MP) ou particulados são partículas líquidas ou sólidas em suspensão na atmosfera, apresentando uma composição química complexa com diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas (Cambra-López et al., 2010). A natureza heterogênea das partículas é observada em função de sua origem, forma, tamanho, densidade, natureza e composição química (Zhang, 2008; Cambra-López et al., 2010; Li 2018).

É importante ressaltar que existem várias convenções para classificar o MP, ou seja, pelos danos que causam a saúde humana, também através de modas de distribuição e amostragens por corte de tamanho. Tais classificações são úteis para facilitar e padronizar a comparação e interpretação de resultados.

A Agência Ambiental Americana classifica o MP de acordo com o diâmetro aerodinâmico das partículas, através de amostragens fracionadas destas entre 10 μm e 2,5 μm (MP₁₀ – partículas grossas) e as menores que 2,5 μm (MP_{2,5} μm – partículas finas) (US EPA, 2001a,b).

Outra forma de classificar o MP é relacionar o tamanho das partículas com os processos de formação, adotando-se os seguintes termos: moda de nucleação (0,001 – 0,1 μm), moda de acumulação (0,1 -1 μm) e moda de partículas grosseiras ou sedimentação (> 1 μm). As partículas podem ser classificadas também como primárias ou secundárias (Cambra-López et al., 2010; Alves. 2005).

A figura 1 sintetiza as classificações do MP pelas modas de distribuição (nucleação, acumulação e partículas grosseiras), pelo tamanho (fina ou grossa) e pela origem (primária ou secundária) (Cambra-López et al., 2010).

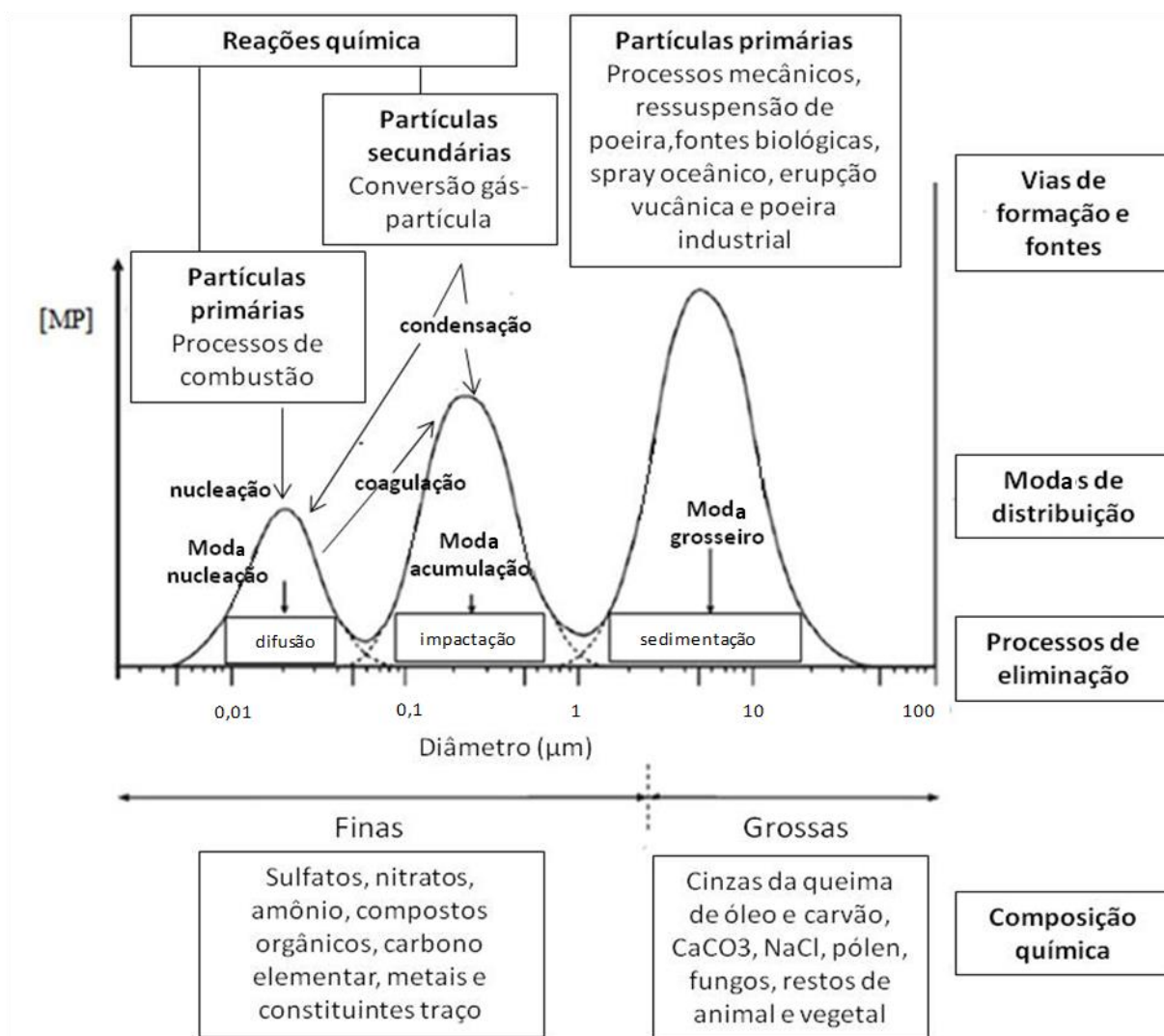


Figura 1. Classificação das partículas de acordo com o tamanho, processos de formação e eliminação, modas de distribuição e composição. (Fonte: Cambra-López et al., 2010; Seinfeld & Pandis, 1998).

Como mostrado na Figura 1, a moda nucleação é formada pelo grupo de partículas de menor tamanho e diâmetro. Partículas dessa moda podem ser formadas por nucleação de gases ou por condensação, ou seja, conversão gás-partícula e normalmente possuem um tempo de vida curto na atmosfera. Pode ocorrer facilmente a coagulação de tais partículas para formar partículas maiores e dar lugar à moda de acumulação. A moda de acumulação possui partículas com tempo de vida maior que as da moda de nucleação e podem ser removidas da atmosfera através da deposição seca ou úmida. A terceira moda (partículas grosseiras) inclui partículas geradas mecanicamente (Cambra-López et al., 2010).

As partículas podem ser classificadas também como primárias ou secundárias, em função de sua origem e processos de formação (Alves, 2005). Assim, as partículas primárias são emitidas diretamente para a atmosfera, por fontes naturais ou antropogênicas, abrangendo os processos de combustão, as erupções vulcânicas, os fogos florestais, atividades industriais e viárias, o *spray* marinho e materiais biológicos (Prather et al., 2008). As partículas secundárias podem ser formadas por meio de reações fotoquímicas de compostos presentes na atmosfera na fase gasosa, formando novas partículas (espécies menos voláteis) ou se condensando na superfície de partículas existentes (Prather et al., 2008). Como resultado, o MP possui composição complexa, incluindo diversos compostos e elementos, tais como sulfatos, nitratos, amônio, compostos orgânicos, sais marinhos, elementos presentes do solo (Al, Si, Ti, Ca, Fe) e metais pesados (Pb, Zn, Ni, Cu, V, Cr, Cd e outros) (Dallarosa et al., 2008).

Entre os compostos orgânicos presentes nas partículas, centenas destes provenientes das emissões primárias já foram identificados. Apesar do conhecimento da composição orgânica do material particulado ter aumentado, é necessário buscar compostos traçadores ou marcadores de possíveis fontes emissoras, devido à complexidade da mistura (Alves, 2005). Assim, em áreas rurais ou florestais, são observados no material particulado, por exemplo, compostos de derivados terpênicos (Spirig et al., 2004; Graham et al., 2003). Em regiões urbanas e industriais, predominam compostos de origem petrogênica e pirogênica, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos (Santos & Funari, 2002; Braun et al., 2004). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) podem ser emitidos para atmosfera por meio de fontes natural ou antropogênica, porém a atividade humana é responsável por mais de 90% destes na atmosfera (Callén et al., 2011). Estes compostos serão caracterizados a seguir.

1.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPAs fazem parte de uma classe de compostos orgânicos complexos, com apenas C e H na sua composição e dois ou mais anéis aromáticos condensados na sua estrutura (Zhu et al., 2009; Duedahl-Olesen, 2013). Tais compostos com 4 ou mais anéis possuem baixa solubilidade em água e baixa pressão de vapor, com relação aos compostos com 2 e 3 anéis. Ainda, devido à baixa pressão de vapor dos HPAs, estes estão principalmente associados às partículas presentes na atmosfera (Zhu et al., 2009; Kacmaz, 2019).

Estes compostos orgânicos podem ser derivados de fontes pirogênicas, petrogênicas e biogênicas e alguns destes presentes no ambiente podem indicar possíveis fontes emissoras, em função da concentração destes, perfil e também algumas razões entre eles (Yunker et al., 2002). As fontes naturais de emissão podem incluir a atividade vulcânica e os incêndios florestais.

Nas últimas décadas, a ocorrência, fontes emissoras, exposição e a capacidade carcinogênica dos HPAs têm sido extensamente avaliadas por grandes organizações, como a *European Food Safety Authority* (EFSA), *Scientific Committee on Food* (SCF), *International Programme on Chemical Safety* (IPCS), *International Agency for Research on Cancer* (IARC) e a *U.S. Environmental Protection Agency* (US EPA). Esta última selecionou 16 compostos de HPAs-prioritários que apresentam uma relação entre ocorrência no meio ambiente e efeitos adversos sobre os seres vivos (Kacmaz, 2019). Esses 16 compostos estão identificados na Figura 2.

Alguns estudos indicam que o aumento do caráter carcinogênico dos HPAs está relacionado com o aumento da massa molecular e da estrutura desses compostos. Isto pode ser observado entre os 16 HPAs prioritários da US EPA, no qual setes deles são classificados como potencialmente carcinogênicos. Sendo eles o benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno (US EPA, 2008).

Devido à baixa pressão de vapor dos HPAs, estes estão principalmente associados às partículas presentes na atmosfera, como o benzo[a]pireno que está presente na fase particulada da atmosfera. É importante ressaltar que os HPAs de massas moleculares menores, como naftaleno e fenantreno, estão presentes principalmente na fase gasosa da atmosfera (Zhu et al., 2009; Ohura et al., 2019). Poucos estudos mostram a distribuição de tais compostos nas fases gasosa e particulada e sua distribuição nas partículas de diferentes tamanhos (Ohura et al., 2004). Algumas propriedades físico-químicas de uma parte dos HPAs são apresentadas na Tabela 1.

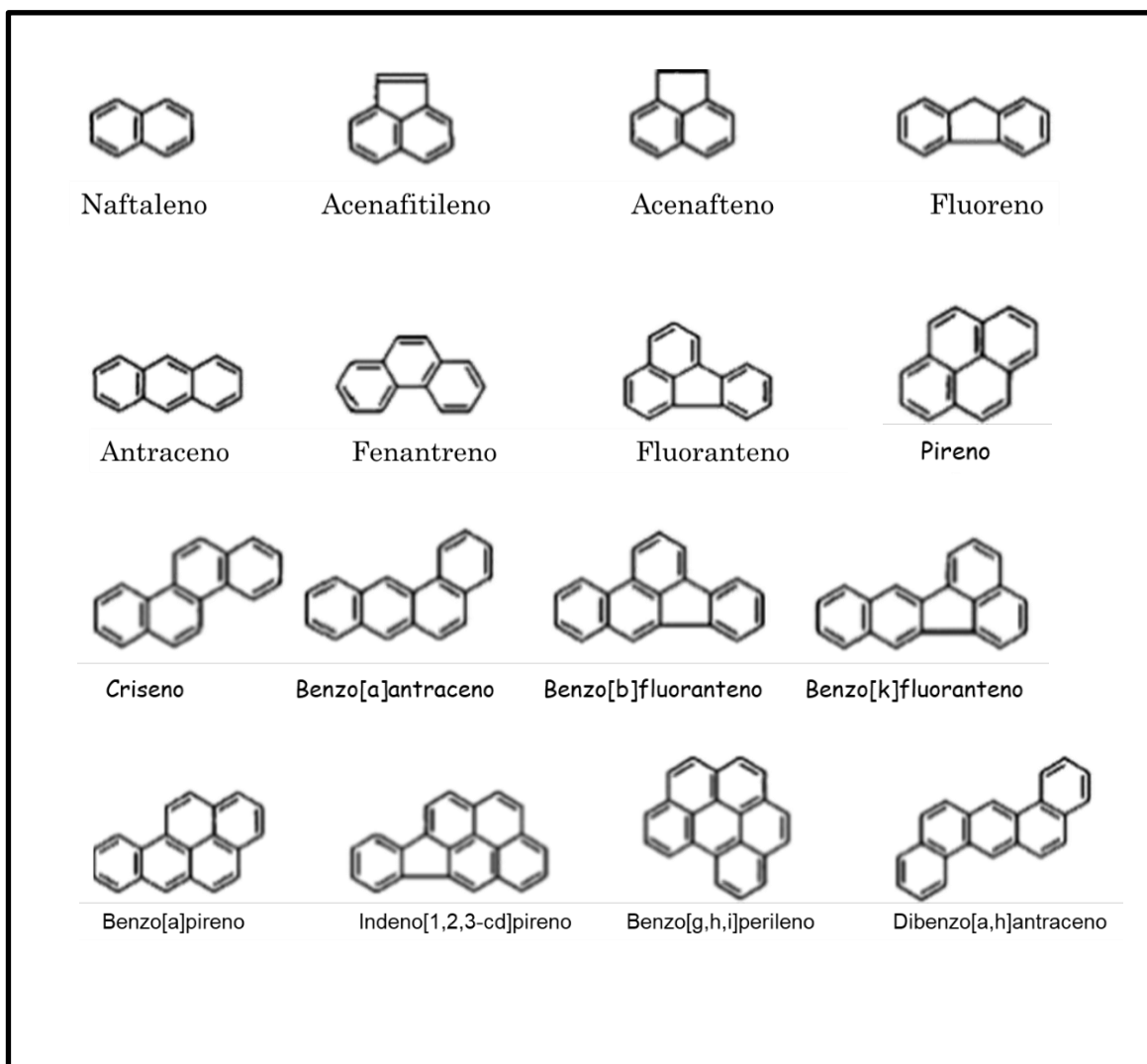


Figura 2. Compostos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) classificados como prioritários pela *US Environmental Protection Agency* (US EPA).

Breivik e colaboradores (2006) demonstraram que houve uma diminuição nas emissões de HPAs nos países mais desenvolvidos da Europa, sendo um declínio de 2,4 para 1,3 kton/ano entre os períodos de 1990 a 2003. Porém, no mesmo período de avaliação, houve um aumento nas emissões destes compostos nos países industrializados do leste europeu.

Assim, a ocorrência destes compostos na atmosfera e os efeitos adversos sobre os seres vivos, faz com que o entendimento da sua distribuição, origem, reações e destino no ambiente sejam importantes (Callén et al., 2008).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de alguns HPAs. Massa molecular (MM); Pressão de vapor (Pv); Coeficiente de partição octanol/ar (log koa); Constante de Henry (H); Solubilidade em água (S).

Composto	MM (g mol ⁻¹)	Pv (Pa, 25 °C)	log Koa ^a	H (Pa m ³ mol ⁻¹)	S (mg L ⁻¹)
NAF	128	10,4	3,21	43,01	31
ACE	154	0,3	4,28	12,17	3,8
FLU	166	0,09	4,73	7,87	1,9
FEN	178	0,02	5,51	3,24	1,1
ANT	178	0,001	5,39	3,96	0,045
FLT	202	0,00123	6,65	1,037	0,26
PIR	202	0,0006	6,66	0,92	0,132
BaA	228	2,8x10 ⁻⁵	7,59	0,581	0,011
CRI	228	5,7x10 ⁻⁷	8,49	0,065	nd
BbF	252	Nd	8,43	0,066	0,0015
BkF	252	5,2x10 ⁻⁸	9,24	0,016	0,008
BaP	252	7,0x10 ⁻⁷	9,18	0,046	0,0038

^a: calculado através das constantes da Lei de Henry (H) e dos valores de coeficiente de partição octanol-água (Kow) (Latimer & Zheng, 2003; Finisio et al., 1997).

nd: não determinado

Tais compostos presentes nas fases particulada e gasosa podem ser removidos da atmosfera pelas deposições seca ou úmida e serem transportados por longas distâncias, principalmente os presentes no particulado fino e os gasosos (Tasdemir & Esen, 2007). Desta forma, os HPAs podem ser acumulados em regiões distantes das fontes emissoras e o seu destino final é determinado, principalmente, pelas suas propriedades físico-químicas, especialmente pelo seu caráter não polar (Callén et al., 2011). As características lipofílicas de tais compostos são responsáveis pela sua persistência no ambiente e deposição em plantas, solos e sedimentos, pois estes compostos são facilmente adsorvidos em frações orgânicas (St-Amand et al., 2009).

Assim, os compartimentos bióticos e abióticos dos ecossistemas desempenham um importante papel na redução das concentrações dos HPAs presentes na atmosfera por meio da captação desses poluentes pelas superfícies foliares e solo, por exemplo. Ainda, esses compostos podem também ser levados para o solo via serapilheira (Odabasi et al., 2015). Porém, em estudo realizado em área urbana no Sul da Itália, Maisto e colaboradores (2004) observaram elevadas concentrações de HPAs em folhas coletadas em copa de árvores, em relação aos conteúdos verificados no solo. Essas diferenças entre as razões das concentrações de HPAs em solo e folhas podem ter relação com a velocidade de decomposição da

serapilheira. De Nicola e colaboradores (2014) verificaram que no início da decomposição da serapilheira houve as maiores taxas de decomposição e teores de HPAs.

A distribuição dos HPAs particulado entre os diferentes compartimentos (ar, planta e solo) tem relação também com as características físico-químicas das superfícies biológicas, características físicas e composição química das partículas e condições meteorológicas (Tomašević et al., 2005). Os HPAs são poluentes orgânicos de difícil degradação, podendo permanecer acumulados por longos períodos em frações orgânicas dos ecossistemas, como vegetação e solo. Daí a importância de se avaliar o impacto destes nos diferentes compartimentos de ecossistemas antropizados, pois são considerados fitotóxicos, causando danos à vegetação, como diminuição da biomassa e alterações na fotossíntese, nos pigmentos fotossintéticos e nas atividades enzimáticas, induzindo um estresse oxidativo (Ahammed et al., 2013). Além disso, as espécies arbóreas, devido a mecanismos fisiológicos específicos, podem apresentar níveis distintos de absorção e de tolerância aos HPAs.

Ainda, devido a toxicidade e a tendência dos HPAs em bioacumular no ambiente, é importante avaliar a entrada desses compostos no sistema planta e solo, como também sua mobilidade no sistema solo. Deve ser mencionado também que a avaliação baseada na biodisponibilidade desses compostos no solo é considerada uma ferramenta valiosa na abordagem baseada no risco em que a vegetação está submetida. Os ecossistemas florestais podem apresentar danos significativos quando a perturbação excede o limite de resiliência, podendo causar mudanças graduais na produtividade e na composição de espécies e resultar na expansão de algumas espécies em detrimento de outras (Komprdová et al., 2016; Loehle & LeBlanc, 1996).

Também é importante citar que a superfície foliar é a principal interface de troca desses compostos entre atmosfera e vegetação e a primeira barreira a evitar absorção química pelos tecidos vegetais (Barber et al., 2004; Nizzetto et al., 2008). Desta forma, muitos estudos avaliam possíveis fontes emissoras de HPAs e níveis de contaminação da atmosfera e da vegetação através do acúmulo desses compostos em folhas (Marsili e Stracquadiano, 2011; Rinaldi et al., 2012). Os HPAs presentes nas fases particulada e gasosa e acumulados na superfície foliar podem penetrar nos tecidos internos das folhas (Lehndorff e Schwark, 2004; Kaupp e Blumenstock, 2000). No entanto, o mecanismo básico de acúmulo e translocação dos HPAs nos diferentes tecidos foliares tem sido pouco relatado (Yang et al., 2017), mas tem relação com as características físico-químicas das superfícies foliares e dos

HPAs, características físicas e composição química das partículas e condições meteorológicas (Tomašević et al., 2005).

Deve-se considerar também a alta biodiversidade das florestas tropicais e subtropicais para a análise de riscos ao ecossistema, que pode diminuir a significância dos estudos baseados apenas, por exemplo, na análise da concentração foliar de HPAs em poucas espécies avaliadas. Para isso, pode-se utilizar uma abordagem ecossistêmica funcional, ou seja, da estimativa de acúmulo foliar de HPAs em espécies florestais submetidas a diferentes fatores de estresse, mas que possuam funções ecológicas similares no ecossistema, como por exemplo, que pertençam ao mesmo estágio sucessional. Porém, há poucos estudos que avaliam o destino desses compostos em ecossistemas terrestres (Howsam et al., 2001), principalmente por meio desta abordagem.

Dentro da abordagem ecossistêmica funcional, Favaretto e colaboradores (2011) avaliaram a resistência de espécies vegetais submetidas a condições de estresse causado por excesso e falta de intensidade luminosa e verificaram que as pioneiras são mais tolerantes que as tardias, porém concluem que mais estudos são necessários. Apesar disso, há uma escassez de estudos que mostrem como os poluentes aéreos, e mais especificamente os HPAs, afetam as florestas brasileiras, como o fragmento florestal localizado no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), considerando as inúmeras fontes de poluição atmosférica existentes. Além disso, não há estudos que apontam se as espécies mais tolerantes são também capazes de acumular mais ou menos HPAs que as menos tolerantes.

Devido as considerações mencionadas até aqui, é importante salientar que durante a Iniciação Científica realizada pelo aluno Douglas Dourado Santos, no período de agosto de 2015 a julho de 2016, foi desenvolvido um estudo com o objetivo de avaliar as concentrações de HPAs no sistema solo-planta do fragmento de Mata Atlântica inserido no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), em amostras obtidas no inverno de 2015. Foram avaliadas também as concentrações de HPAs, no mesmo sistema, do fragmento de Mata Atlântica inserido no Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), no município de Santo André (SP), e local adotado como um ambiente natural no início do estudo, por estar mais distante de fontes antrópicas de poluentes atmosféricos. Porém, os resultados indicaram concentrações similares de alguns compostos de HPAs em Paranapiacaba, em relação ao PEFI, para as amostras foliares. Esses resultados, a princípio, podem parecer incoerentes, pois o PEFI se encontra localizado em área urbana, na cidade de São Paulo, com uma estimativa de frota motorizada na cidade de São Paulo, em 2014, de 5 milhões de veículos

(CETESB, 2014). Em áreas urbanas, os veículos automotores são os grandes responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, como os HPAs (Liu et al., 2015). Porém, Paranapiacaba fica aproximadamente a 9 km de distância do Complexo Industrial de Cubatão, mas separados pelo Vale do Rio Mogi. Este vale é delimitado por duas grandes serras, a Serra do Quilombo, que pode chegar a 1100 metros de altura e a Serra do Mogi, com elevações de até 800 metros, e esperava-se que os poluentes presentes no complexo industrial não atingiriam essas elevações. Salienta-se ainda que os HPAs se encontram preponderantemente associados às partículas presentes na atmosfera, com exceção dos HPAs de massas moleculares menores, que estão presentes principalmente na fase gasosa. Entretanto, os compostos presentes na fase gasosa e nas partículas finas podem ser transportados por longas distâncias (Tasdemir & Esen, 2007), podendo ser acumulados em regiões distantes das fontes emissoras. Desta forma, Paranapiacaba pode não ser um local de referência de ambiente natural e pode estar recebendo HPAs associados às partículas finas e também fase gasosa oriundos do Complexo Industrial de Cubatão.

Com base na contextualização teórica anteriormente apresentada e nas justificativas propostas para a continuação deste projeto, parece válido as seguintes hipóteses: a) os fragmentos florestais inseridos no PEFI e Paranapiacaba estão submetidos à poluição por HPAs provenientes de fontes emissoras veiculares e industrial, respectivamente; b) a capacidade de acúmulo foliar de HPAs pode diferir entre os grupos funcionais (pioneiras e não pioneiras) dos fragmentos florestais; c) o nível de mobilidade e o acúmulo dos HPAs no solo podem variar entre os diferentes fragmentos de floresta, devido às condições meteorológicas e propriedades químicas dos solos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar se há diferenças entre dois remanescentes florestais de Mata Atlântica no aporte de HPAs oriundos de atividades antrópicas, por meio dos compartimentos atmosfera, folhas e solo.

2.2. Objetivos Específicos

Considerando dois remanescentes de Mata Atlântica, propõem-se os seguintes objetivos específicos:

- Estabelecer os níveis de HPAs em folhas e solo, bem como sua mobilidade no sistema edáfico;
- Avaliar a capacidade das espécies arbóreas pioneiras e não pioneiras em acumular HPAs;
- Explorar a variação sazonal na distribuição dos HPAs na atmosfera, folhas e solo;
- Avaliar as fontes dos HPAs atmosféricos, por meio de suas concentrações no material particulado atmosférico e deposições seca e úmida;
- Investigar as relações entre as concentrações de HPAs presentes na atmosfera, nas folhas e solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de Estudo

O Domínio Mata Atlântica é composto por formações florestais nativas, sendo elas a Floresta Ombrófila Densa, Floresta Ombrófila Mista, Floresta Ombrófila Aberta, Floresta Estacional Semidecidual e Floresta Estacional Decidual, e ecossistemas associados como, por exemplo, manguezais, vegetações de restingas, campos de altitude, brejos interioranos e encaves florestais do Nordeste). O presente estudo foi realizado em dois remanescentes de Mata Atlântica localizados no Estado de São Paulo, que possuem regimes climáticos distintos por causa de sua localização em relação à borda do planalto paulista. Os locais selecionados foram o Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e no Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP) (Figura 3).

- **Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI)** está situado na região sul do município de São Paulo e próximo aos municípios de Diadema e São Bernardo do Campo. A mata nativa deste parque é classificada como Floresta Ombrófila Densa (Velloso et al 1991) possuindo cerca de 540 hectares e representa um dos mais significativos remanescentes de Mata Atlântica em área urbana do país (Barros et al., 2002). Esta região recebe inúmeros poluentes atmosféricos, como o material particulado, devido a sua localização geográfica, dentro de uma área altamente urbanizada na cidade de São Paulo e próxima a Rodovia dos Imigrantes, com alto fluxo de veículos leves e pesados (Domingos et al. 2002; Fernandes et al. 2002; Bourotte et al., 2005). O PEFI está situado na região da

bacia do Alto do Tietê, possuindo um clima caracterizado como “Cwb” (verão chuvoso e inverno seco) segundo a classificação de Koeppen (Santos & Funari, 2002) A temperatura média é de 19,2 °C, com uma precipitação anual média de 1515 mm e umidade média de 80%. O solo deste parque é predominantemente Latossolo Vermelho-Amarelo, distróficos e álicos (De Vuono et al. 1988) e classificado como solo de grande profundidade, elevada porosidade, com boa drenagem, diminuta diferenciação entre os horizontes, além de possuir alta lixiviação de nutrientes (EMBRAPA, 2006).

- **Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP)** está localizado no município de Santo André (SP), próximo à borda do Planalto Atlântico, inserido em um contínuo florestal maior e mais afastado de fontes antrópicas urbanas que em relação ao PEFI. Este parque é composto por Floresta Ombrófila Densa Montana, secundária em grande parte de sua extensão, com uma área de 426 hectares, com a altitude variando de 780 m a 1174 m e possui um clima caracterizado como “Cfb” (subtropical úmido, de clima oceânico, sem estação seca e com verão temperado) (Alvares et al., 2014), com médias anuais máximas de 22°C e mínimas de 14°C e média anual de pluviosidade maior que 1700 mm. Ocorrem neblinas com frequência na região (Gutjahr & Tavares, 2009). Os solos deste parque são predominantemente Latossolo Vermelho-Amarelo, argilosos Vermelhos-Amarelos e classificados como Cambissolos nos relevos dissecados de morros e Gleissolos nas áreas de várzea (Rossi *et al.* 2009). PP se encontra próximo ao Polo Industrial de Cubatão (aproximadamente 9 km), separados pelo Vale do Rio Mogi, delimitado por duas serras. Em condições climáticas normais, a circulação atmosférica predominante na região de Cubatão no período mais quente do dia é dominada por ventos soprando do oceano para o continente e favorecendo o transporte de poluentes atmosféricos para a Serra do Mar, formando um corredor de transporte desses poluentes para o Site 2 (Klockow et al., 1997; Bishoff-Gauss et al., 1998). Porém, no final do período noturno e pela manhã ocorrem ventos do continente para o oceano (Klockow et al., 1997). Na década de 1980 esta região sofreu com intensa deposição de poluentes oriundos do polo industrial de Cubatão, e isto acarretou diversos danos a vegetação na época (Domingos et al. 2009).

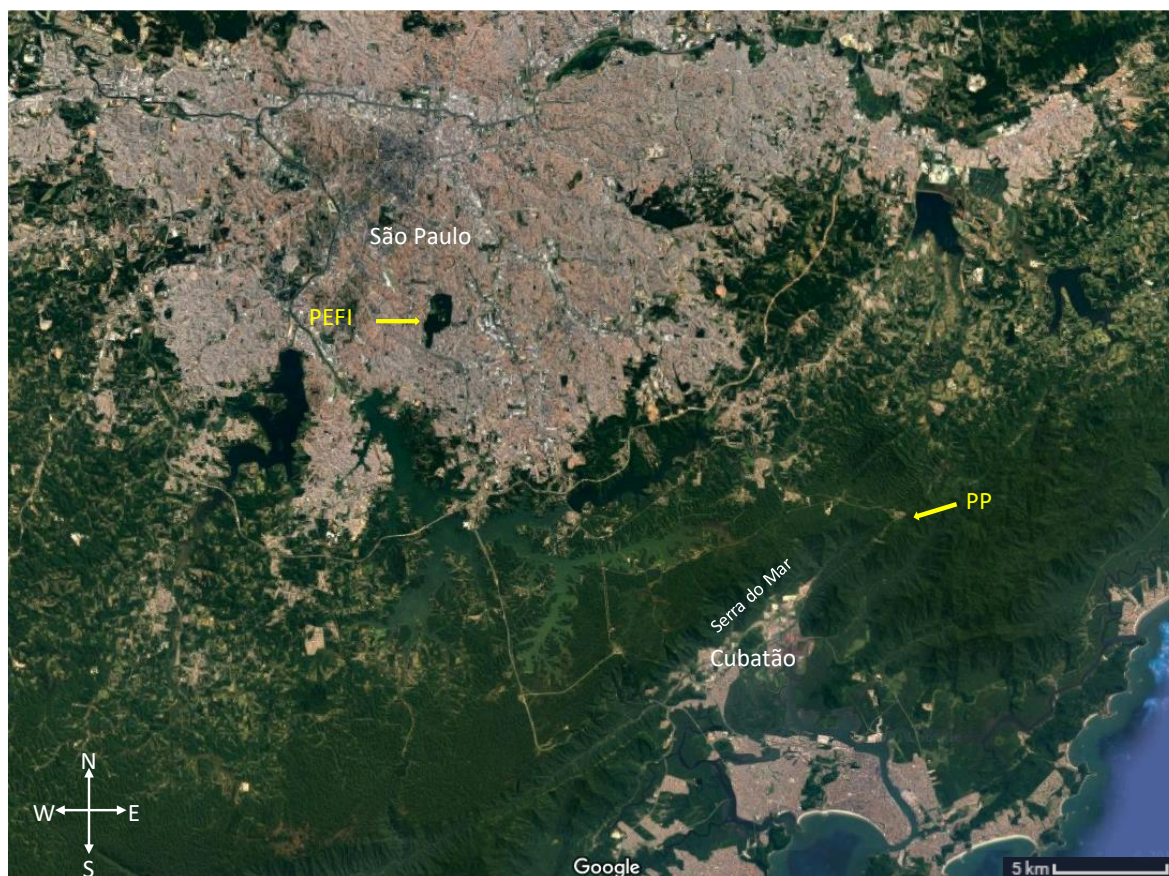


Figura 3. Imagem de satélite contendo as unidades de conservação estudadas: o Parque Natural Municipal nascentes de Paranapiacaba (**PP**) e o Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (**PEFI**). (Fonte: Google Earth).

3.2. Primeira etapa: Caracterização de HPAs no sistema solo-planta

Nos remanescentes florestais, as amostras de solo (profundidade até 10 cm) e folhas foram obtidas nas estações seca (inverno de 2015) e úmida (verão de 2016).

Para realização das amostragens de folhas, foram escolhidas três espécies arbóreas pioneiras e três espécies arbóreas não pioneiras representativas de cada local (Esposito et al., 2018), tendo duas espécies iguais representadas nos dois locais, sendo uma pioneira e uma não pioneira. As espécies escolhidas estão apresentadas na Tabela 2. Foram amostradas folhas de quatro árvores de cada espécie e preferencialmente expostas ao sol e localizadas na face norte dos remanescentes florestais, perfazendo um total de 24 amostras de material foliar, para cada local de estudo e período de amostragem.

Tabela 2. Espécies amostradas no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e no Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP).

Fragmento	Espécies pioneiras	Espécies não pioneiras
PP	<i>Miconia cabucu</i> (Melastomataceae)	<i>Psychotria suterella</i> (Rubiaceae)
	<i>Myrsine umbellata</i> (Myrsinaceae)	<i>Guarea macrophylla</i> (Meliaceae)
	<i>Tibouchina pulchra</i> (Melastomataceae)	<i>Ocotea paranapiacabensis</i> (Lauraceae)
PEFI	<i>Alchornea sidifolia</i> (Euphorbiaceae)	<i>Amaioua intermédia</i> (Myrtaceae)
	<i>Miconia cabucu</i> (Melastomataceae)	<i>Eugenia excelsa</i> (Myrtaceae)
	<i>Solanum-granulosa leprosum</i> (Solanaceae)	<i>Guarea macrophylla</i> (Meliaceae)

Após a coleta, uma parte do material amostrado foi pesado, armazenado em papel alumínio e congelado até a extração e quantificação dos HPAs. As folhas restantes foram pesadas para a determinação do peso fresco, armazenadas em sacos de papel e secas em estufa. Por meio da razão massa fresca e seca desse material, foi possível determinar o peso seco das folhas armazenadas no freezer.

As amostragens de solo para a determinação dos HPAs foram realizadas nos locais de estudo, durante o inverno de 2015 e verão de 2016. As amostras foram coletadas na profundidade de 0 a 10 cm, com o auxílio de um trado holandês. Foram retiradas 3 sub-amostras de terra no entorno de cada árvore amostrada, que foram reunidas em uma amostra composta por espécie, perfazendo, portanto, 6 amostras mistas de solo, para cada local de estudo e período de amostragem. Após homogeneização das amostras compostas de solo, uma parte do material foi pesado, acondicionado em papel alumínio e armazenado em freezer, até a realização da extração dos HPAs. O restante do material foi pesado para a determinação do peso fresco, armazenado em saco de papel e, então, seco em estufa para determinar o peso seco do solo armazenado no freezer.

3.3. Segunda etapa de amostragem: Mobilidade dos HPAs no sistema solo

As amostragens de solo para a determinação da mobilidade dos HPAs foram realizadas nos dois locais de estudo, durante o verão e inverno de 2017, nas profundidades de 0 a 10 cm, 10 a 20 cm e 20 a 30 cm, com o auxílio de um trado holandês. Para tal análise, coletou 1 sub-amostra de terra, para cada profundidade, no entorno de cada árvore amostrada. As sub-amostras foram reunidas em uma amostra mista por espécie, perfazendo,

portanto, 6 amostras mistas de solo por profundidade, para cada local de estudo e período. Após homogeneização das amostras, uma parte do material foi pesado, acondicionado em papel alumínio e armazenado em freezer, até a realização da extração dos HPAs. O restante do material foi pesado para a determinação do peso fresco, armazenado em saco de papel e, então, seco em estufa para determinar o peso seco do solo armazenado no freezer. Após a determinação do peso seco, foram determinados os teores de carbono orgânico no solo (TOC), por meio de método volumétrico descrito pela Embrapa (2009).

A mobilidade dos HPAs foi avaliada por meio das razões entre as concentrações de HPAs em diferentes profundidades do solo (solo da profundidade inferior/solo da profundidade superior), por conteúdo total de carbono orgânico (TOC) (Mackay, 2001; Komprdová et al., 2016).

Essa razão pode ser definida por fator de enriquecimento padronizado por TOC (EF_{TOC}). O cálculo de EF_{TOC} pode ser expresso pela seguinte fórmula:

$$EF_{TOC} = \frac{[HPA]_{inf} / [TOC]_{inf}}{[HPA]_{sup} / [TOC]_{sup}} \quad \text{onde,}$$

$[HPA]_{inf}$ e $[HPA]_{sup}$ são respectivamente concentrações de HPAs nas camadas inferior e superior;

$[TOC]_{inf}$ e $[TOC]_{sup}$ são respectivamente conteúdo total de carbono orgânico (TOC) nas camadas do solo inferior e superior.

O cálculo do EF_{TOC} , devido a característica hidrofóbica dos HPAs, é utilizado a fim de excluir a influência do conteúdo de matéria orgânica sobre a distribuição vertical dos HPAs no solo e, desta forma, expressar a tendência em aumentar ou diminuir a concentração dos compostos de interesse a partir do horizonte superior do solo para o horizonte inferior. Assim, $EF_{TOC} > 1$ indica aumento das concentrações de HPAs nas camadas mais inferiores do solo e maior mobilidade desses compostos. Além disso, quanto maior a mobilidade desses compostos, maior será sua biodisponibilidade (Kuśmierz et al., 2016).

3.4. Terceira etapa de amostragem: Caracterização de HPAs na atmosfera e condições meteorológicas

Foram realizadas campanhas de coleta de partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 μm (MP_{10}) e deposições seca e úmida no verão e inverno de 2017, nos dois fragmentos florestais (PEFI e Paranapiacaba).

As partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 μm foram coletadas em filtros de fibra de vidro, por meio de um amostrador de partículas atmosféricas de grande volume de ar. Cada amostragem teve duração de 24 horas e foi repetida cerca de duas semanas para cada local e período, porém essas coletas não puderam ser realizadas simultaneamente nos dois locais de estudo, pelo fato de possuímos apenas um amostrador de partículas atmosféricas de grande volume de ar (Figura 4). Antes da realização das coletas, os filtros foram tratados previamente em mufla, a 350° C, para eliminação de compostos orgânicos residuais, e então pesados em balança analítica e embalados individualmente. Após as amostragens, os filtros foram novamente pesados, embalados novamente e mantidos em freezer a -80° C, até a extração dos HPAs. No início e final das amostragens, foram realizadas medidas de temperatura, pressão atmosférica, pressão de estagnação (abaixo do filtro), tempo de amostragem e deslocamento do ar pelo filtro, visando calcular o volume de ar que passou pelo filtro e determinar a concentração de MP_{10} .

Foram instalados coletores automáticos de deposição atmosférica nos locais de estudo (figura 5) a fim de estimar as concentrações de HPAs provenientes das deposições seca e úmida. Este tipo de coletor possui um sensor de precipitação que aciona uma tampa móvel que controla a abertura e fechamento de dois recipientes, sendo um exposto durante eventos de precipitação e o outro exposto somente à deposição seca. Embalagens feitas com filme de teflon foram inseridas dentro dos baldes coletores para evitar contaminação. As coletas foram realizadas durante 30 dias consecutivos, em cada período e local de estudo.

A deposição úmida de HPAs foi monitorada por meio da coleta de eventos diários de chuva, imediatamente após cessar o primeiro evento de precipitação do dia. Foram realizadas medidas do volume total de cada evento de chuva, porém foi armazenada uma alíquota de até 50 mL em frascos de vidro âmbar identificado e mantido em refrigerador até a extração dos compostos de interesse. A deposição seca foi coletada ao final de cada período de amostragem, retirando-se o saco de teflon contendo a deposição seca do equipamento e então embalado em papel alumínio e armazenado em freezer, até a extração dos HPAs.



Figura 4. Amostrador de partículas atmosféricas de grande volume de ar. (B) suporte que prende o filtro e filtro de fibra de vidro recém colocado. (C) Filtro de fibra de vidro após exposição de 24 horas



Figura 5. Coletores automáticos de deposição atmosférica seca e úmida.

Após a análise das concentrações dos HPAs nas deposições úmida e seca, foi estimado o fluxo diário dos compostos de HPAs, considerando a soma das concentrações de HPAs encontradas em um determinado período.

As condições meteorológicas, ao longo das campanhas de amostragem em cada local de estudo, foram caracterizadas por meio do registro da temperatura e umidade, utilizando estações micro meteorológicas. Medidas de volume total de chuva também foram realizadas, utilizando-se de coletores de água de chuva. Além disso, foram também utilizados dados fornecidos pelo IAG (USP) e EMAE.

3.5. Extração e Análise dos HPAs

O procedimento analítico de extração dos HPAs segue o apresentado por Orecchio e colaboradores (2008), com modificações. Assim, as amostras de folhas, solo, filtros e deposição seca foram submetidas a extração em Soxhlet (Figura 6), com uma mistura de diclorometano e hexano grau cromatográfico na proporção de 3:1 (v/v), respectivamente, durante 24 horas. Para as amostras de solo foi adicionado sulfato de sódio o suficiente para remoção de água antes da extração em Soxlet.

Os extratos obtidos dos solos, filtros e deposição seca foram evaporados em evaporador rotativo, retomados com 2 mL de acetonitrila grau cromatográfico e então congelados para posterior análise.

Considerando os extratos obtidos das folhas, as etapas seguintes seguiram as descritas por Lehdorff & Schwark (2004), com modificações. Assim, após extração, os extratos obtidos foram evaporados em evaporador rotativo, até obter aproximadamente 5 mL da solução extração. Então, os extratos foram misturados a 0,2 g de sulfato de sódio, para remoção da água, e centrifugados por duas vezes, a -2°C, por 15min, e a 3500 rpm. As amostras foram centrifugadas para a separação do extrato com o solvente e os compostos em estudo, a cera e o sulfato de sódio. Os extratos foram evaporados novamente, retomados com 2 mL de acetonitrila grau cromatográfico e congelados, para posterior análise.



Figura 6. Conjunto de extratores Soxhlet utilizados para a extração de HPAs nas folhas, solo, filtros MP₁₀ e deposição seca.

O procedimento de extração dos HPAs presentes em água utilizado seguiu o protocolo proposto por USEPA (1996), com modificações. Assim, 200 mL de água de chuva, após filtração, foram submetidos à extração líquido-líquido em um funil de separação, onde foi acrescido à amostra uma mistura extratora composta de diclorometano e hexano 3:1 (v/v), agitada cuidadosamente de 10 em 10 segundos para evitar a formação de vapores e deixada em repouso por 30 minutos para a separação das fases. Após esse período, a fase orgânica decantada foi recolhida e a amostra novamente lavada, repetindo o procedimento por três vezes consecutivas, utilizando 10ml, 6ml e 6ml do solvente extrator a cada vez. As amostras obtidas (fase orgânica) foram evaporadas até se obter 5 mL de extrato e então misturadas com sulfato de sódio, para remoção de água residual. Em seguida as amostras foram agitadas e, depois de decantar o sal, o extrato foi removido, evaporado, retomado com 2 ml de acetonitrila grau cromatográfico e congelado a -80 °C, para posterior análise.

Os extratos, no momento da análise, foram filtrados em um filtro acrodisc de celulose recuperada (0,45µm) e diluídos em acetonitrila, quando necessário. As amostras foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), marca Metrohm, com detector de fluorescência (Marca Shimadzu, modelo RF-10A xl), programado nos comprimentos de onda de 275 nm (extinção) e 395 nm (emissão). A coluna cromatográfica utilizada na separação dos HPAs foi a C18 Supelcosil LC-PAH, de 25cm x 4,6mm d.i., com partículas de 5 µm de tamanho, acoplada a uma pré-coluna. A fase móvel empregada na análise foi composta de água e acetonitrila, com gradiente de eluição, a uma vazão de 1,5 mL/min. O volume de injeção da amostra foi de 20 µL.

Dentre os 16 HPAs prioritários da US EPA, este estudo analisou a concentração de 12 deles no ambiente, sendo os seguintes compostos de HPAs: naftaleno (NAF), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PIR), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF) e benzo(a)pireno (BaP).

Todos os procedimentos analíticos foram baseados em testes preliminares que apontaram uma recuperação dos compostos de HPAs de 84% a 106%. O limite de detecção desses compostos variou de $7,0 \times 10^{-7}$ a $3,8 \times 10^{-2} \mu\text{g L}^{-1}$ e o limite de quantificação variou de $3,0 \times 10^{-6}$ a $1,7 \times 10^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$.

3.6. Tratamento dos dados

A estimativa do fluxo de deposição total (seca+úmida) de HPAs ($\text{ng/m}^2/\text{dia}$) foi calculada seguindo a metodologia proposta por Birgül e colaboradores (2011), com modificações. Foram utilizadas as somas das concentrações (ng/m^2) de HPAs nas deposições seca e úmida, para os compostos individuais, com 2 a 3 anéis, 4 anéis e 5 anéis, para cada local e período, e estes dados foram apresentados em gráficos de barras.

As concentrações de HPAs (somatórias e individuais) no MP_{10} foram apresentadas em gráficos de barras. Foram verificadas diferenças entre locais e períodos, utilizando o pacote estatístico Sigmaplot 11.0. A normalidade dos dados foi testada e foi aplicado o teste T e teste Mann-Whitney, respetivamente para a distribuição normal ou não. A significância estatística foi de 5% ($p < 0,05$).

Análises de correlação de Pearson ($p < 0,05$) foram realizadas para encontrar associações entre concentrações MP_{10} com as concentrações de HPAs obtidas no particulado e entre volume de água de chuva e as concentrações obtidas nessa matriz. Foi utilizado o software estatístico Past3.

Cálculo das razões entre os compostos $\text{FLUO}/(\text{FLUO}+\text{PIR})$, $\text{BaA}/(\text{BaA}+\text{CRI})$ e $\text{AN}/(\text{AN}+\text{FEN})$ foram realizadas a fim de evidenciar possíveis fontes emissoras de HPAs. Para essa etapa, utilizaram-se as concentrações verificadas na deposição úmida e no MP_{10} .

As concentrações de HPAs em folhas de espécies vegetais e no solo foram apresentadas no decorrer do trabalho na forma de concentrações médias (somatória e

individuais). Por meio de análises de variância multivariada permutacional (PERMANOVA), baseadas na distância matricial Bray-Curtis, com 10.000 permutações, foram verificadas se houve diferenças entre: concentrações de HPAs em folhas de diferentes espécies arbóreas e de diferentes grupos sucessionais, para cada local; concentrações em folhas de mesmas espécies, porém em estações diferentes, para cada local; concentrações em folhas das mesmas espécies de locais diferentes, para a mesma estação; concentrações em solo coletado em locais de diferentes grupos sucessionais, para cada estação e local, e concentrações de HPAs em solo de diferentes locais.

Foram realizados cálculos de razões entre as concentrações de HPAs em diferentes profundidades do solo (solo da profundidade inferior/solo da profundidade superior), por conteúdo total de carbono orgânico (TOC), a fim de avaliar mobilidade desses compostos.

Foram apresentadas regressões com r^2 maior que 0,50 e significativas ($p < 0,05$) resultantes entre $\log K_{oa}$ (coeficiente de partição octanol-ar) versus $\log BCF$ (fator de bioconcentração) de HPAs em folhas e solo, por meio de MP_{10} , deposição úmida e deposição seca, durante os períodos de verão e inverno, nos dois locais de estudo. O coeficiente de partição octanol-ar (K_{oa}) pode ser utilizado para avaliar a distribuição dos compostos orgânicos apolares presentes na atmosfera em equilíbrio aos encontrados nas plantas, principalmente nas folhas e solo. Fator de bioconcentração (BCF) é a razão da concentração dos compostos em estudo presentes nas plantas e solo com os presentes no ar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Condições meteorológicas

As amostragens realizadas neste estudo ocorreram nos períodos seco de 2015 (inverno de 2015), úmido de 2016 (verão de 2016) e úmido e seco de 2017 (verão e inverno de 2017), abrangendo as três etapas mencionadas em Material e Métodos.

Os dados climáticos considerados compreendem o período de 30 dias que antecederam a amostragem de folhas e solo realizadas na primeira etapa do estudo (caracterização de HPAs no sistema solo-planta) e durante todo o período de amostragem da terceira etapa (caracterização da deposição atmosférica de HPAs), que engloba o período da segunda etapa (mobilidade dos HPAs no sistema solo).

Assim, na Tabela 3 são apresentados os dados climáticos dos locais de estudo na forma de valores médios, máximos e mínimos de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), umidade relativa (%) e precipitação acumulada (mm).

As maiores médias de temperatura ocorreram em PP, durante os períodos úmidos de 2016 e 2017, sendo $23,9$ e $24,1^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Por outro lado, o PEFI apresentou as maiores médias de temperatura durante os períodos secos, sendo $19,0^{\circ}\text{C}$ em 2015 e $16,8^{\circ}\text{C}$ em 2017.

A umidade relativa do ar e a precipitação acumulada foram maiores em PP que no PEFI em todos os períodos amostrados. As médias da umidade relativa do ar em PP variaram de $91,0\%$ (seco/2017) a $97,8\%$ (úmido/2016), enquanto no PEFI variaram de $75,9\%$ (seco/2017) a $82,2\%$ (úmido/2016). Os valores de precipitação acumulada em PP oscilaram de $209,8\text{ mm}$ (úmido/2017) a $109,0\text{ mm}$ (seco/2015) e no PEFI de $189,2\text{ mm}$ (úmido/2016) a $43,5$ (seco/2015).

As condições meteorológicas durante o experimento variaram entre as regiões de estudo. PP apresentou um clima mais úmido e frio que o PEFI. Esse resultado era esperado pela localização geográfica dos locais de estudo, apesar da distância relativamente pequena entre eles (aproximadamente $58,8\text{ km}$). Segundo Rolim e colaboradores (2007), a diversidade climática no estado de São Paulo se deve ao relevo acidentado, posição geográfica e diferentes influências de massa de ar do oceano Atlântico.

Tabela 3. Valores médios, máximos e mínimos de temperatura (° C), precipitação acumulada (mm) e umidade relativa (%) nos locais de estudo, durante as etapas de amostragem. Dados obtidos junto ao EMAE, estação de monitoramento do IAG/USP e Boccuzzi (2016).

1ª Etapa			
Local/Período	Temperatura (° C)	UR (%)	Precipitação acumulada (mm)
	mínima – máxima (média)	mínima - máxima (média)	
PEFI			
Seco 2015	12,5 – 25,9 (19,2)	56,4 – 96,3 (79,6)	43,5
Úmido 2016	18,4 – 26,3 (23,0)	60,7 – 94,8 (82,2)	189,2
PP			
Seco 2015	4,0 – 35,5 (17,50)	34,0 – 99,0 (92,1)	109,0
Úmido 2016	15,6 – 34,2 (23,93)	54,0 – 100 (97,8)	187,7
2ª e 3ª Etapas			
Local/Período	Temperatura (°C)	UR (%)	Precipitação acumulada (mm)
	mínima – máxima (média)	mínima - máxima (média)	
PEFI			
Seco 2017	10,0 – 23,7 (16,8)	47,3 – 96,1 (75,9)	75,8
Úmido 2017	17,6 – 26,4 (23,4)	64,5 – 93,9 (79,4)	158,5
PP			
Seco 2017	9,2 – 31,3 (14,5)	36,8 – 97,0 (91,0)	153,0
Úmido 2017	16,0 – 33,2 (24,1)	52,0 – 99,0 (96,7)	209,8

4.2. Caracterização da Atmosfera

A fim de avaliar os níveis de partículas e de HPAs na atmosfera, foram realizadas amostragens de deposição seca e úmida e coleta de partículas atmosféricas menores que 10 µm.

As amostragens de deposição total (seca e úmida) ocorreram nos períodos úmido (25 de janeiro a 02 de março) e seco (03 de agosto a 03 de outubro) de 2017, nos dois locais de estudo.

Como já apresentado, PP e PEFI são caracterizados por condições climáticas distintas (Tabela 3). Para evidenciar essas diferenças, durante os períodos de amostragens das

deposições seca e úmida, PP registrou um maior volume de água coletado nas duas estações (seca e úmida) (Tabela 4). Destaca-se que, durante a estação seca de 2017, o volume de água de chuva coletado em PP foi mais que o dobro do registrado no PEFI, sendo respectivamente 22,3 L e 9,5 L (Tabela 4).

Tabela 4. Número de eventos de chuva em PP e PEFI durante os períodos úmido e seco de 2017.

Período Úmido/2017 (37 dias)			Período Seco/2017 (61 dias)	
	Eventos	Σ água de chuva (L)	Eventos	Σ água de chuva (L)
PEFI	13	11,8	10	9,5
PP	14	14,4	14	22,3
Total	27	26,2	24	31,8

As somas das concentrações dos compostos de HPAs (Σ HPAs) por evento de chuva são apresentadas na Figura 7. O maior valor ocorreu no PEFI ($78 \mu\text{g m}^{-2}$) durante o período seco (inverno de 2017) e após um período de estiagem. Em PP, a maior concentração verificada foi $64 \mu\text{g m}^{-2}$, no período úmido (verão de 2017).

Considerando a deposição seca acumulada em cada período de amostragem, PEFI e PP apresentaram as maiores Σ HPAs no período seco, sendo respectivamente 108 e 106 $\mu\text{g.m}^{-2}$ (Figura7).

Avaliando ainda os dados da Figura 7, no PEFI foram verificadas as maiores Σ HPAs em amostras de deposição úmida (por evento de precipitação) e seca (acumulada em cada período), nos períodos seco e úmido. Porém, PP apresentou mais eventos de precipitação que o PEFI (Tabela 4). Ainda, foi verificada uma correlação linear positiva ($r^2=0,643$, $p<0,001$) entre o volume de água de chuva e a soma das concentrações dos compostos de HPAs, por evento, considerando os locais PEFI e PP. Desta forma, para avaliar a entrada de HPAs nos dois fragmentos florestais, por meio da deposição total, foi estimado o fluxo diário dos compostos de HPAs (entrada por deposição seca + úmida em um determinado período e área) e apresentados na Figura 8.

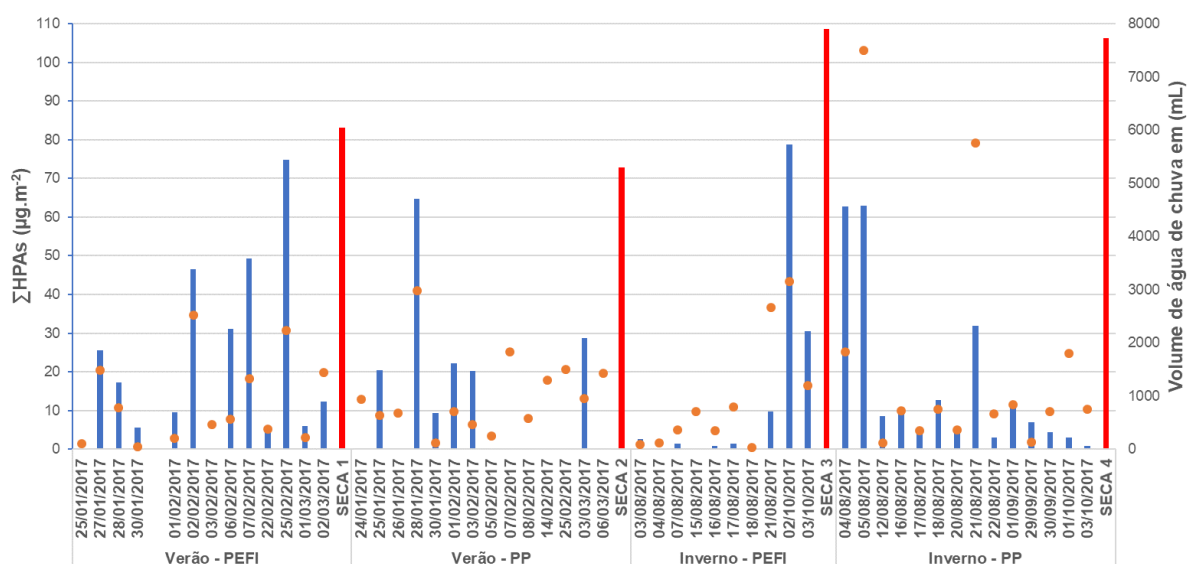


Figura 7. Concentração total de HPAs em amostras de deposição úmida (por evento de precipitação/barras azuis) e seca (acumulada em cada período/barras vermelhas) e valores diários de precipitação no PEFI e PP (disco laranja), nos períodos seco e úmido de 2017.

As maiores estimativas de fluxos diários total de HPAs foram verificadas no período úmido, sendo $10,6 \mu\text{g.m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e $7,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ no PEFI e PP, respectivamente (Figura 8). No período seco (inverno 2017), o fluxo diário total de HPAs foi maior no PP ($5,5 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$) que no PEFI ($3,9 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$). A contribuição da deposição seca no fluxo total de HPAs (deposição seca + úmida) praticamente não oscilou nos dois períodos e locais de estudo, variando de $2,2 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (PEFI, período úmido) a $1,7 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (PP, período seco) (Figura 8). Ainda, o fluxo de HPAs por deposição úmida foi maior que o de deposição seca nos dois períodos e locais de estudo.

Para avaliar possíveis fontes de HPAs, tem sido utilizado agrupar os compostos em função do número de anéis aromáticos ou simplesmente do número de anéis em sua estrutura e estabelecer uma relação entre a volatilidade dos compostos em questão (Rodriguez et al., 2010). Assim, a Figura 9 apresenta a abundância relativa (%) dos compostos de HPAs, agrupados em função dos números de anéis para os dados dos fluxos de deposição total no PEFI e PP, nas estações úmida e seca de 2017.

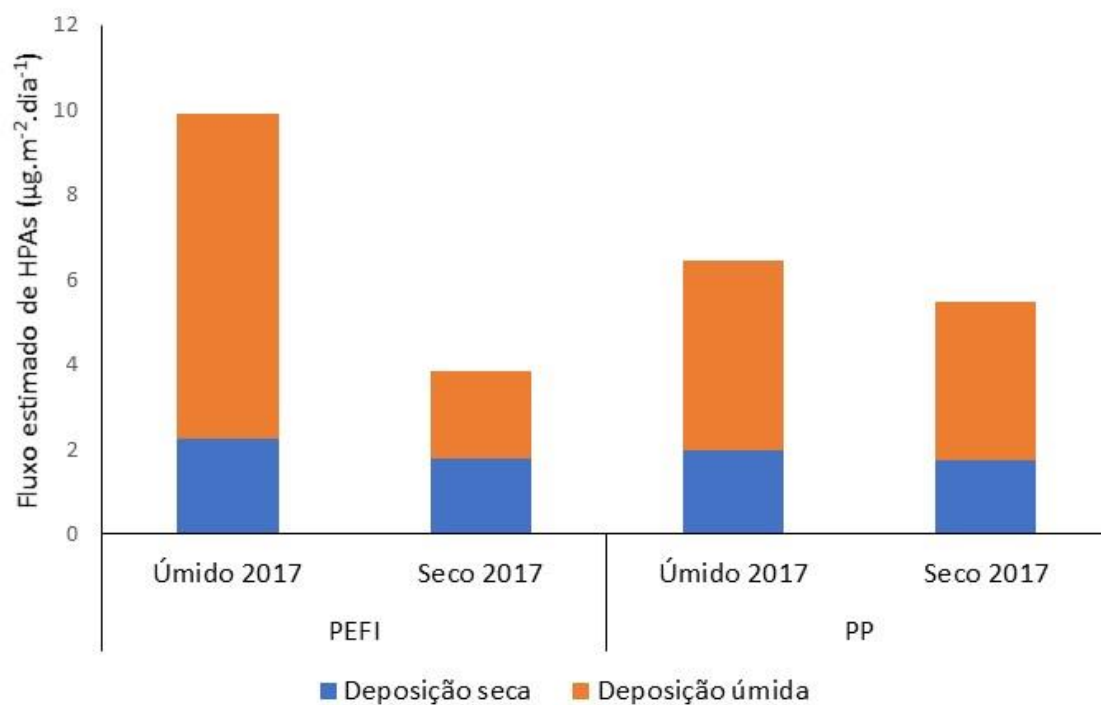


Figura 8. Estimativa do fluxo diário total de HPAs por deposição total (seca + úmida) em PP e no PEFI, nos períodos úmido e seco de 2017.

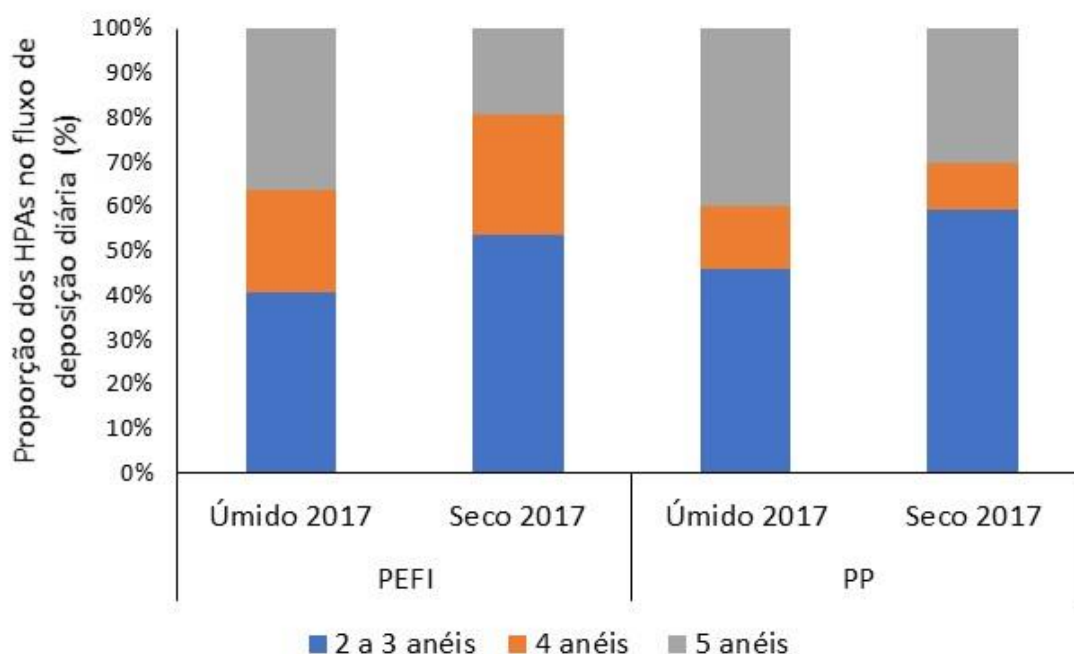


Figura 9. Abundância relativa dos HPAs no fluxo de deposição, agrupados pelo número de anéis em PP e no PEFI. 2 e 3 anéis = NAF+ACE+FLU+FEN+ANT; 4 anéis = FLUO+PIR+BaA+CRI; 5 anéis = BbF+BkF+BaP.

Os compostos de HPAs com 2 e 3 anéis apresentaram maiores abundâncias que os compostos com 4 e 5 anéis, nos dois locais de estudo e períodos (Figura 9), variando de 59 % (PP, seco 2017) a 41 % (PEFI, úmido 2017). As proporções dos compostos de HPAs com 4 anéis verificadas neste estudo foram 23 % (PEFI, úmido 2017), 27 % (PEFI, seco 2017), 14 % (PP, úmido 2017) e 11 % (PP, seco 2017), enquanto com 5 anéis foram 36 % (PEFI, úmido 2017), 19 % (PEFI, seco, 2017), 40 % (PP, úmido 2017) e 30 % (PP, seco, 2017). É importante ressaltar que nos dois locais de estudo, durante o período úmido de 2017, e em PP, no período seco de 2017, houve maiores proporções dos compostos de 5 anéis em comparação aos de 4 anéis.

Razões entre as concentrações de alguns compostos de HPAs, usualmente entre os isômeros, também são usadas para indicar possíveis fontes de HPAs (Wang et al., 2014; Pongpiachan et al., 2017a). Essas razões podem, por exemplo, distinguir entre emissões da combustão de diesel e gasolina.

Assim, foram calculadas razões das concentrações de HPAs presentes na deposição úmida com a finalidade de discriminar possíveis fontes de HPAs, pois esta pode remover HPAs presentes na fase gasosa e nas partículas mais finas (Warneck, 1999) e compõe majoritariamente os HPAs presentes na atmosfera, formados pelas emissões antrópicas.

As razões utilizadas no presente estudo foram: FLUO / FLUO+PIR (Fluoranteno / Fluoranteno + Pireno), ANT / ANT + FEN (Antraceno / Antraceno + Fenantreno) e BaA / BaA +CRI (Benzo[a]antraceno / Benzo[a]antraceno + Criseno). Na Tabela 05 são apresentadas as razões mencionadas com valores que indicam possíveis fontes de emissão referentes a outros estudos e valores encontrados neste estudo, considerando as concentrações de HPAs na deposição úmida, nos dois locais de estudo e períodos.

É possível observar que as razões apresentadas nas amostras de água de chuva de PP e do PEFI indicam HPAs oriundos de fontes pirogênicas.

Tabela 5. Razões de compostos de HPAs com valores que indicam possíveis fontes de emissão referentes a outros estudos e valores médios encontrados neste estudo para as concentrações de HPAs da deposição úmida, nos dois locais de estudo e períodos.

	FLUO / FLUO+PIR	ANT / ANT + FEN	BaA / BaA +CRI
Fonte petrogênica	< 0,4 a	< 0,1 a	< 0,2 b
Fonte pirogênica		> 0,1 a	
Combustão /gasolina	< 0,5 c		>0,45 c
Combustão / diesel	>0,5 c		
Emissão veicular			>0,35 d
Local / Período	FLUO / FLUO+PIR	ANT / ANT + FEN	BaA / BaA +CRI
PEFI úmido 2017	0,6	0,8	0,4
PEFI seco 2017	0,9	0,8	0,5
PP úmido 2017	0,5	0,6	0,5
PP seco 2017	0,6	0,9	0,4

Referências: Pies et al., 2008 (a); Yunker et al., 2002(b); Bourotte et al. 2005 (c); Akyüz e Çabuk, 2010 (d).

As concentrações do material particulado atmosférico menor que 10 μm (MP_{10}) e a soma das concentrações dos HPAs nas partículas presentes no PEFI e em PP são apresentadas na Figura 10, por evento de coleta, nos períodos úmido e seco de 2017. As concentrações do MP_{10} no PEFI variaram de 26 $\mu\text{g m}^{-3}$ a 12 $\mu\text{g m}^{-3}$ e de 41 $\mu\text{g m}^{-3}$ a 11 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente nos períodos úmido e seco de 2017. Em PP, as concentrações de MP_{10} variaram de 30 $\mu\text{g m}^{-3}$ a 15 $\mu\text{g m}^{-3}$ e de 28 $\mu\text{g m}^{-3}$ a 16 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente nos períodos úmido e seco de 2017.

Os valores das somas das concentrações dos HPAs ($\sum\text{HPAs}$) no PEFI variaram de 5 ng m^{-3} a 1 ng m^{-3} e de 29 ng m^{-3} a 1 ng m^{-3} , respectivamente nos períodos úmido e seco de 2017. Em PP, as $\sum\text{HPAs}$ variaram de 9 ng m^{-3} a 2 ng m^{-3} e de 9 ng m^{-3} a 1 ng m^{-3} , respectivamente nos períodos úmido e seco de 2017 (Figura 10).

Em PP não houve uma variação significativa das concentrações de MP_{10} e $\sum\text{HPAs}$ verificadas entre os períodos úmido e seco. No PEFI foram encontradas as maiores concentrações significativas de MP_{10} e $\sum\text{HPAs}$ no período seco que no úmido ($p < 0,05$). Provavelmente, essa diferença está relacionada às condições meteorológicas das regiões de estudo.

Apenas no PEFI foi verificada uma correlação entre as concentrações de MP_{10} e ΣHPA s presentes nas partículas coletadas (0,73; $p < 0,005$).

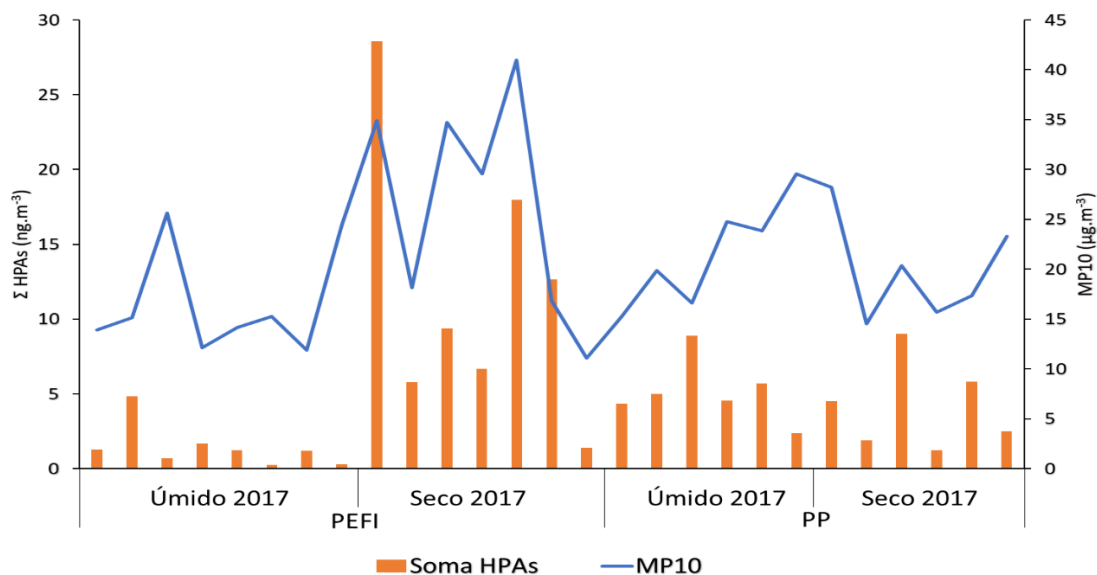


Figura 10. Concentrações diárias de partículas atmosféricas menores que 10 µm (MP_{10}) e da ΣHPA s presentes nas partículas, nos diferentes locais e períodos de amostragem.

As abundâncias relativas (%) dos compostos de HPA's presentes no MP_{10} e agrupados pelo número de anéis, nos dois locais de estudo e estações, são apresentadas na Figura 11. A $\Sigma 2 - 3$ anéis variaram no PEFI de 86 % (período seco) a 24 % (período úmido) e no PP de 64 % (período seco) a 16 % (período úmido). A $\Sigma 4$ anéis variaram de 24 % (período seco) a 4 % (período úmido) e 19 % (período seco) a 2 % (período úmido), respectivamente no PEFI e PP. $\Sigma 5$ anéis variaram de 66 % (período seco) a 1 % (período seco) no PEFI e 72 % (período úmido) a 24 % (período seco) em PP. Porém, é importante observar que, na maioria das amostras, a $\Sigma 2 - 3$ anéis apresentaram maiores proporções que $\Sigma 4$ anéis e $\Sigma 5$ anéis. Ainda, $\Sigma 5$ anéis apresentaram maiores proporções que $\Sigma 4$ anéis, nos dois locais de estudo e períodos. Resultado similar foi observado para a concentração de HPA's em água de chuva.

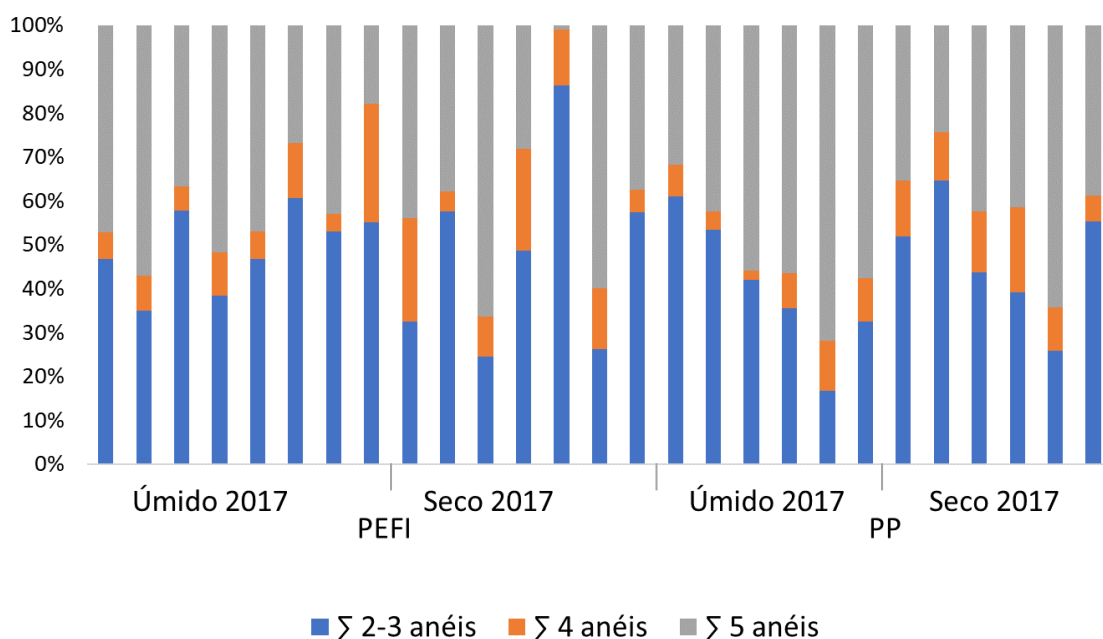


Figura 11. Abundância relativa (%) dos compostos de HPAs presentes em partículas atmosféricas menores que 10 µm (MP₁₀), agrupados pelo número de anéis. Σ 2 – 3 anéis = NAF+ACE+FLU+FEN+ANT; Σ 4 anéis = FLUOR+PIR+BaA+CRI; Σ 5 anéis = BbF+BkF+BaP.

A avaliação individual dos compostos de HPAs presentes no MP₁₀, nos períodos e locais estudados, é apresentada na Tabela 6. Considerando o local PEFI e comparando as médias das concentrações de HPAs entre os períodos, os compostos FLU, FEN, PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP foram significativamente maiores no período seco. Em PP não houve diferença significativa nas concentrações de HPAs entre os períodos amostrados.

Comparando as médias das concentrações de HPAs entre o PEFI e PP, foram verificadas maiores concentrações significativas de NAF, FLU, FEN, FLUO, BaA e BaP em PP, no período úmido. Porém, no período seco, PEFI apresentou as maiores concentrações significativas dos compostos PIR, BaA, CRI e BaP (Tabela 6).

As somas das concentrações dos compostos de 2 e 3 anéis Σ (2-3 Anéis), 4 anéis (Σ 4 Anéis) e 5 anéis Σ (5 Anéis) obtidas nos HPAs presentes no MP₁₀ do PEFI apontaram diferenças significativas entre as estações, sendo maiores no período seco que no úmido. Ainda, considerando o agrupamento por número de anéis, houve diferenças significativas entre os locais PEFI e PP, no período úmido, sendo em PP maior que no PEFI (Tabela 6).

Na tabela 7 são apresentadas razões (FLUO / FLUO+PIR, ANT / ANT + FEN e BaA / BaA +CRI) entre compostos de HPAs presentes nas partículas atmosféricas menores que

10 µm, a fim de buscar possíveis fontes emissoras. Assim, como observado para as amostras de água de chuva, as razões apresentadas na Tabela 7 indicam HPAs oriundos de fontes pirogênicas, tanto em PP como no PEFI.

Tabela 6. Concentrações máximas, mínimas e médias dos compostos de HPAs, Σ (2-3 Anéis), Σ (4 Anéis) e Σ (5 Anéis) (ng m⁻³) presentes nas partículas atmosféricas menores que 10 µm (MP10), nos diferentes locais e períodos de amostragem. Letras maiúsculas distintas representam diferenças entre os períodos, para o mesmo composto e local. Letras minúsculas distintas representam diferenças na concentração dos compostos de HPAs entre os locais, para o mesmo composto e período (p < 0,05).

HPAs (ng m ⁻³)	PEFI úmido 2017 mín. – máx (média)	PEFI seco 2017 mín. – máx (média)	PP úmido 2017 mín. – máx (média)	PP seco 2017 mín. – máx (média)
NAF	0,09 - 1,03 (0,35 Ab)	0,23 - 1,83 (0,97 Aa)	0,07 - 2,27 (1,15 Aa)	0,20 - 2,34 (0,781Aa)
ACE	0,09 - 0,25 (0,17 Aa)	0,09 - 3,64 (1,22 Aa)	0,12 - 0,49 (0,32 Aa)	0,06 - 0,64 (0,23 Aa)
FLU	0,08 - 0,31 (0,17 Bb)	0,98 - 11,21 (3,69 Aa)	0,32 - 1,32 (0,64 Aa)	0,15 - 1,08 (0,68 Ba)
FEN	0,01 - 0,02 (0,01 Bb)	0,05 - 0,40 (0,13 Aa)	0,02 - 0,061 (0,04 Aa)	0,02 - 0,29 (0,08 Aa)
ANT	0,04 - 0,19 (0,08 Aa)	0,02 - 0,224 (0,09 Aa)	0,05 - 0,1 (0,10 Aa)	0,03 - 0,12 (0,07 Aa)
Σ (2-3 Anéis)	0,15 - 1,70 (0,61 Bb)	0,80 - 15,50 (5,40 Aa)	0,80 - 3,74 (2,07 Aa)	0,49 - 3,94 (1,82 Aa)
FLUO	0,01 - 0,32 (0,10 Ab)	0,09 - 6,19 (1,98 Ba)	0,07 - 0,47 (0,21 Aa)	0,07 - 1,07 (0,40 Aa)
PIR	0,01 - 0,04 (0,02 Ba)	0,01 - 0,25 (0,10 Aa)	0,03 - 0,10 (0,06 Aa)	0,03 - 0,07 (0,05 Ab)
BaA	0,004 - 0,01 (0,01 Bb)	0,01 - 0,11 (0,03 A a)	0,02 - 0,05 (0,03 Aa)	0,01 - 0,03 (0,02 Ab)
CRI	0,01 - 0,02 (0,02 Ba)	0,003 - 0,18 (0,09 Aa)	0,04 - 0,07 (0,06 Aa)	0,01 - 0,07 (0,03 Ab)
Σ (4 Anéis)	0,03 - 0,39 (0,11 Bb)	0,10 - 6,73 (2,20 Aa)	0,18 - 0,65 (0,36 Aa)	0,15 - 1,24 (0,50 Aa)
BbF	0,18 - 2,30 (0,67 Ba)	0,18 - 9,06 (3,33 Aa)	0,557 - 3,71 (1,97 Aa)	0,286 - 3,11 (1,43 Aa)
BkF	0,03 - 0,220 (0,11 Ba)	0,02 - 1,34 (0,44 Aa)	0,091 - 0,60 (0,28 Aa)	0,065 - 0,38 (0,22 Aa)
BaP	0,049 - 0,25 (0,14 Bb)	0,14 - 2,14 (0,79 Aa)	0,209 - 0,81 (0,512Aa)	0,037 - 0,47 (0,22 Ab)
Σ (5 Anéis)	0,07 - 2,78 (0,92 Bb)	0,20 - 12,53 (4,57 Aa)	1,33 - 4,99 (2,76 Aa)	0,52 - 3,83 (1,88 Aa)

Obs: Σ 2 – 3 anéis = NAF+ACE+FLU+FEN+ANT; Σ 4 anéis = FLUO + PIR + BaA + CRI;
Σ 5 anéis = BbF + BkF + BaP.

Tabela 7. Valores médios de razões de compostos de HPAs presentes nas partículas atmosféricas menores que 10 µm (MP₁₀), nos diferentes locais e períodos de amostragem.

Local / Período	FLUO / FLUO+PIR	ANT / ANT + FEN	BaA / BaA +CRI
PEFI úmido 2017	0,6	0,8	0,4
PEFI seco 2017	0,9	0,4	0,3
PP úmido 2017	0,6	0,7	0,4
PP seco 2017	0,8	0,5	0,3

Considerando os resultados para avaliar os níveis de HPAs na atmosfera, a diferença entre os fluxos de HPAs apresentados neste estudo e os oriundos das deposições úmida e seca podem estar diretamente ligada às partículas presentes no PEFI e PP. A remoção de partículas com tamanho superior a 2,5 µm (partículas grosseiras) está associada à deposição seca, enquanto a deposição úmida pode remover HPAs presentes na fase gasosa e nas partículas mais finas (Warneck, 1999). Vale mencionar que as partículas finas são mais eficientes em acumular HPAs, devido a sua maior área superficial específica (Wang et al., 2016). Além disso, a degradação dos compostos de HPAs pode ocorrer mais facilmente durante a amostragem do material de deposição seca (Wang et al., 2016).

Dias (2015) mediu a concentração de HPAs em amostras de deposição total (úmida + seca) na Região Metropolitana de Campinas, obtendo valores de fluxo diário de HPAs que variaram de 7,7 a 1,0 µg.m⁻².dia⁻¹, sendo da mesma ordem de grandeza aos verificados nos dois locais avaliados no presente estudo. Porém, os resultados deste estudo são inferiores aos verificados em área urbana na Turquia (Birgül et al. 2011) e em área industrial da Coreia do Sul (Thang et al., 2019).

No presente estudo era esperado menores índices de precipitação e, portanto, maiores concentrações de MP₁₀ durante o período seco de 2017, principalmente no PEFI. Porém, no PEFI foram verificadas as maiores concentrações no período seco, enquanto em PP foi observado níveis de particulado similares nos dois períodos. As diferenças nas concentrações de particulado e HPAs nas partículas e no fluxo de deposição entre os dois locais podem ser decorrentes das condições climáticas. No PEFI ocorreu condições meteorológicas distintas entre os períodos deste estudo (úmido e seco de 2017), enquanto em PP não foi verificada essa diferença.

Foi possível observar que quando ocorreu aumento das concentrações de particulado no PEFI, houve também um aumento dos níveis de HPAs, indicando que as emissões das partículas e dos HPAs sejam provenientes da mesma fonte (Vasconcellos et al., 2003).

Vasconcelos e colaboradores (2010) investigaram as concentrações de MP_{10} na cidade de São Paulo e as concentrações médias obtidas foram $38 \mu\text{g m}^{-3}$ e $64 \mu\text{g m}^{-3}$, nas estações úmida de 2007 e seca de 2008, respectivamente. Esses autores investigaram também as concentrações de MP_{10} em Mata Atlântica do Estado de São Paulo, a 170 km de distância do município de São Paulo, e a concentração média obtida foi de $9 \mu\text{g m}^{-3}$, no período de maio a agosto de 2007. As concentrações médias de MP_{10} verificadas no PEFI e em PP, nos períodos úmido e seco, foram maiores que as verificadas na Mata Atlântica do estudo mencionado, porém menores que as concentrações de particulado obtidas também na cidade de São Paulo. Os resultados das somas de HPAs presentes nas partículas do presente estudo e do estudo mencionado seguiram a mesma tendência que a verificada para MP_{10} .

A caracterização da atmosfera neste estudo aponta que PP e PEFI estão sendo impactados por compostos de HPAs, principalmente os leves (2 a 3 anéis) e os mais pesados (5 anéis). A presença majoritária dos compostos mais leves (2 e 3 anéis) nos locais de estudo era esperada, pois são presentes na atmosfera em maiores concentrações, podendo indicar a volatilização de combustíveis fósseis (De Luca et al., 2004; Liu et al., 2015) e também combustão de materiais orgânicos (Ravindra et al. 2008). Além disso, o composto NAF (2 anéis) pode ser emitido por fontes biogênicas (Desalme et al., 2013; Meire et al., 2008) e, desta forma, suas concentrações devem ser consideradas com cautela. Porém, destacam-se as proporções de compostos de 5 anéis no PEFI e PP, indicadores de emissão da queima de combustível fóssil (Abrantes et al, 2004; Bourotte et al. 2005; Ravindra et al. 2008; Andrade et al. 2012; Callen et al. 2013; Guarieiro et al., 2014).

As razões de diagnóstico para buscar possíveis fontes de HPAs têm sido usadas, por exemplo, para distinguir a emissão de combustão de diesel e gasolina, diferentes produtos de processamento de petróleo bruto e processos de queima de biomassa, incluindo incêndios florestais (Ravindra et al., 2008^a; Wang et al., 2016). Neste estudo, a presença de HPAs oriundos de fontes pirogênicas no PEFI e em PP, como pela queima de combustível fóssil, é enfatizada por estas razões (Tabela 5, Tabela 7). PP deve receber HPAs que são emitidos pelas atividades industriais de Cubatão, como a queima de combustível fóssil para a geração de energia, por exemplo. Porém, os HPAs presentes no PEFI devem ser oriundos da queima de combustíveis fósseis, por meio da emissão veicular.

Contudo, essas razões devem ser utilizadas com cautela, pois a degradação química e fotoquímica dos HPAs presentes na atmosfera difere entre as diversas regiões do Brasil e principalmente com relação às encontradas, por exemplo, na Europa e Estados Unidos. Vale mencionar também que estas razões dependem também de algumas variáveis como influências meteorológicas, processos de fotodegradação desses compostos e principalmente das fontes emissoras.

4.3. Concentração de HPAs em folhas.

As Tabelas 8 e 9 apresentam as concentrações médias de HPAs (compostos, $\Sigma 2-3$ anéis, $\Sigma 4$ anéis, $\Sigma 5$ anéis e Σ HPAs) obtidas em folhas das espécies arbóreas avaliadas no PEFI e em PP, respectivamente.

No PEFI, dentre as seis espécies arbóreas avaliadas (3 pioneiras e 3 não pioneiras), a *Eugenia excelsa* (não pioneira) apresentou as maiores médias das Σ HPAs nas estações do inverno e do verão, sendo 2561 ng g^{-1} e 6890 ng g^{-1} , respectivamente. Porém, essas Σ HPAs apresentadas são significativamente superiores das espécies *Solanum-granulosa leprosum* (inverno 2015) e *Miconia cabucu* (verão de 2015) (Tabela 8).

Considerando ainda o PEFI, a espécie *Eugenia excelsa* (não pioneira) apresentou maiores médias das $\Sigma 2-3$ anéis, sendo 2.007 ng g^{-1} e 4.127 ng g^{-1} , respectivamente no inverno e verão, e diferentes significativamente das espécies *Miconia cabucu* (inverno e verão) e *Guarea macrophylla* (verão) (Tabela 8). A espécie *Guarea macrophylla* (não pioneira) apresentou as maiores médias das $\Sigma 4$ anéis no inverno (462 ng g^{-1}) e verão (821 ng g^{-1}), apresentando diferenças significativas com relação as espécies *Solanum-granulosa leprosum* (inverno) e *Miconia cabucu* (verão). A *Guarea macrophylla* também apresentou as maiores $\Sigma 5$ anéis, tanto no inverno (748 ng g^{-1}) quanto no verão (1.140 ng g^{-1}), apresentando diferenças significativas das espécies *Miconia cabucu*, *Solanum-granulosa leprosum* e *Amaioua intermedia*, na amostragem do inverno (Tabela 8).

Em PP, a *Psychotria suterella* (não pioneira) apresentou a maior média Σ HPAs (12.637 ng g^{-1}) durante o inverno de 2015, resultante da alta concentração do composto NAF (6676 ng g^{-1}), mas foi significativamente diferente apenas da espécie *Miconia cabucu*. No verão, a maior média da Σ HPAs foi verificada na espécie não pioneira *Ocotea*

paranapiacabensis (4547 ng g⁻¹), que foi significativamente superior das espécies *Miconia cabucu*, *Myrsine umbellata* e *Guarea macrophylla* (Tabela 9).

A *Psychotria suterella* mostrou a maior média $\Sigma 2-3$ anéis (10.700 ng g⁻¹) em PP, durante o inverno, apresentando diferença significativa em relação a espécie pioneira *Miconia cabucu* (1.639 ng g⁻¹). Considerando ainda PP, a espécie *Ocotea paranapiacabensis* apresentou as maiores médias das $\Sigma 2-3$ anéis (2.645 ng g⁻¹), $\Sigma 4$ anéis (583 ng g⁻¹) e $\Sigma 5$ anéis (1.319 ng g⁻¹) no verão, apresentando diferenças significativas em comparação as espécies *Tibouchina pulchra*, *Miconia cabucu* e *Guarea macrophylla* para a $\Sigma 2-3$ anéis, e as espécies *Miconia cabucu* e *Myrsine umbellata* para $\Sigma 4$ anéis e $\Sigma 5$ anéis. No inverno, a maior média da $\Sigma 4$ anéis foi verificada na espécie *Guarea macrophylla*, apresentando diferença significativa em comparação as espécies pioneiras. Ainda, a média da $\Sigma 5$ anéis foi maior na *Psychotria suterella*, mas sendo significativamente diferente apenas das espécies *Guarea macrophylla*, *Miconia cabucu* e *Myrsine umbellata* (Tabela 9).

Considerando os dois locais, houve uma tendência das espécies não pioneiras em acumular mais HPAs que as espécies pioneiras. Também houve uma tendência das espécies arbóreas do PEFI acumularem maiores teores de Σ HPAs, $\Sigma 2-3$ anéis, $\Sigma 4$ anéis e $\Sigma 5$ anéis no verão, em comparação ao inverno, e em PP ocorreu o inverso. Porém, essas observações não foram significativas.

As espécies *Miconia cabucu* (pioneira) e *Guarea macrophylla* (não pioneira) foram amostradas tanto no PEFI como em PP. No inverno, as duas espécies apresentaram maiores médias das Σ HPAs no PP, em comparação ao PEFI ($p < 0,04$). Porém, no verão, o PEFI apresentou maiores concentrações das Σ HPAs que em PP, tanto para *Guarea macrophylla* como para a *Miconia cabucu* ($p < 0,03$). Ainda, é importante mencionar que a espécie *Miconia cabucu* apresentou uma tendência em acumular menores teores de HPAs em suas folhas que as outras espécies avaliadas, tanto no PEFI como em PP.

Para facilitar a visualização dos dados apresentados nas Tabelas 8 e 9, as Figuras 12 e 13 mostram as concentrações médias de compostos de HPAs agrupados por número de anéis em folhas das três espécies arbóreas pioneiras e das três espécies arbóreas não pioneiras do PEFI e de PP, durante o inverno de 2015 e o verão de 2016. As Figuras 14 e 15 mostram a abundância dos compostos de HPAs presentes em cada grupo por número de anéis, acumulados em três espécies arbóreas pioneiras e três espécies arbóreas não pioneiras do PEFI e de PP, nas duas estações avaliadas.

Tabela 8. Concentrações médias de HPAs individuais, agrupados em função dos números de anéis e soma (ng g⁻¹) em folhas de plantas das três espécies pioneiras e três não pioneiras do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI). Letras maiúsculas distintas mostram diferenças significativas das concentrações de HPAs entre as espécies arbóreas, no mesmo período. Letras minúsculas distintas indicam diferenças significativas das concentrações de HPAs entre as estações, por espécie.

Compostos	Espécie pioneiras			Espécies não pioneiras		
	<i>Alchornea sidifolia</i>	<i>Miconia cabucu</i>	<i>Solanum- granulosa leprosum</i>	<i>Amaioua intermédia</i>	<i>Eugenia excelsa</i>	<i>Guarea macrophylla</i>
PEFI (Inverno 2015)						
Naf	240 AB	223 AB	254 AB	253B	688AB	859A
Ace	76 B	58 B	134 ABC	56C	180A	122AB
Flu	309 B	319 AB	16 4B	372AB	1049A	859AB
Fen	19 A	25 A	20 A	17A	29Ab	41A
Ant	12 C	47 AB	21 Bb	29ABC	59A	176A
Σ(2-3 anéis)	658 AB	673 B	595 AB	730AB	2007A	1311AB
Fluo	168 AB	79 AB	76 Bb	87AB	196A	397A
Pir	18 AB	17 AB	9 Bb	11ABb	34ABb	42A
BaA	7 AB	3 B	-	4B	5ABb	8A
Cri	17 A	5 Ab	1Aa	7A	14Ab	14A
Σ(4 anéis)	211 A	106 AB	97B	109AB	249A	462A
BbF	179 AB	47 B	37Bb	134ABb	162AB	518A
BkF	48 AC	19 B	-	18D	35BC	102A
BaP	65 A	38 BC	17Cb	46B	108A	128A
Σ(5 anéis)	293 A	106 C	54D	198B	305A	748A
ΣHPAs	1163 AB	885 AB	746 B	1037 A	2561 A	2521 AB
PEFI (Verão 2016)						
Naf	1621 A	649 A	3199A	617A	1892A	557A
Ace	38 B	31 B	29B	85B	1196A	-
Flu	162 B	100 B	226B	177B	761A	-
Fen	23 B	31 B	49AB	26B	94Aa	62AB
Ant	62 A	39 A	38Aa	87A	184A	210A
Σ(2-3 anéis)	1906 AB	849 B	3540AB	991AB	4127A	828B
Fluo	181 AB	43 B	364ABa	330AB	398A	731A
Pir	24 A	25 A	32Aa	26Aa	120Aa	57A
BaA	4 B	4 B	5B	4B	19Aa	9AB
Cri	23 B	21 Ba	6Ba	12B	49Aa	24B
Σ(4 anéis)	232 AB	92 B	407AB	371AB	586A	821A
BbF	282 A	138 A	687Aa	279Aa	1846A	855A
BkF	37 A	17 A	26A	30A	111A	108A
BaP	38 B	29 B	58ABa	38B	221A	176AB
Σ(5 anéis)	356 A	186 A	771A	347A	2178A	1140A
ΣHPAs	2494 AB	1126 B	4718AB	1709AB	6890A	2789AB

Tabela 9. Concentrações médias de HPAs (ng g⁻¹) em folhas de plantas de três espécies pioneiras e três não pioneiras do Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP). Letras maiúsculas distintas mostram diferenças significativas das concentrações de HPAs entre as espécies arbóreas, no mesmo período; Letras minúsculas indicam diferenças significativas das concentrações de HPAs entre as estações, por espécie.

Compostos	Espécie pioneiras			Espécies não pioneiras		
	<i>Tibouchina pulchra</i>	<i>Miconia cabucu</i>	<i>Myrsine umbellata</i>	<i>Guarea macrophylla</i>	<i>Ocotea paranapiacabensis</i>	<i>Psychotria suterella</i>
PP (Inverno 2015)						
Naf	4829 A	575 A	588 A	244 A	2304 A	6676 A
Ace	1133 A	121 C	362 AB	205 BC	630 AB	919 B
Flu	2477AB	835 B	1687 AB	58 Bb	568 B	2771 Aa
Fen	33 B	69 AB	31 B	252 Aa	151 A	119 A
Ant	113 C	38 Db	33 Da	79 Ca	1042 Aa	215 Ba
Σ(2-3 anéis)	8585 AB	1639 B	2700 AB	3567 AB	4698 AB	10700 A
Fluo	135 B	109 B	203 ABa	473 A	238 AB	394 A
Pir	21 B	29 B	17 B	54 A	109 AB	69 A
BaA	5 A	3 A	5 A	7 A	7 A	19 A
Cri	14 B	14 Ba	14 B	23 Ba	26 AB	44 A
Σ(4 anéis)	174 B	155 B	237 B	557 A	381 AB	526 A
BbF	830 A	122 B	557 ABa	353 ABa	417 ABa	607 Aa
BkF	107 AB	32 B	98 ABa	127 ABa	155 Aa	324 Aa
BaP	91 B	55 Ca	140 Ba	180 Ba	128 BCa	480 Aa
Σ(5 anéis)	1028 AB	208 B	794 AB	659 B	700 AB	1411 A
ΣHPAs	9788 A	2002 B	3732 AB	5046 AB	5778 AB	12637 A
PP (Verão 2016)						
Naf	1072 B	-	-	-	1138 B	1165 A
Ace	-	63 B	-	60 B	313 AB	461 A
Flu	-	293 A	555 A	221 Aa	784 A	292 Ab
Fen	24 B	27 B	18 B	20 Bb	293 A	53 B
Ant	65 AB	94 ABa	23 B	33 Bb	117 Ab	87 Ab
Σ(2-3 anéis)	1161 B	477 B	597 B	333 B	2645 A	2058 A
Fluo	108 B	64 B	51 Bb	135 AB	446 A	395 A
Pir	33 A	21 A	17 A	25 A	70 A	40 A
BaA	12 A	3A	4 A	5 A	16 A	31 A
Cri	27 Ab	6 Bb	7 B	8 ABb	51 A	28 A
Σ(4 anéis)	180 AB	94 B	78 B	174 AB	583 A	494 A
BbF	115 AB	66 Ba	76 AB	172 AB	982 A	766 A
BkF	49 A	21 Aa	31 A	56 A	148 A	63 Ab
BaP	88 AB	40 Bb	58 B	74 B	189 A	185 A
Σ(5 anéis)	252 AB	127 B	164 B	302 AB	1319 A	1014 A
ΣHPAs	1593 AB	699 B	839 B	809 B	4547 A	3566 A

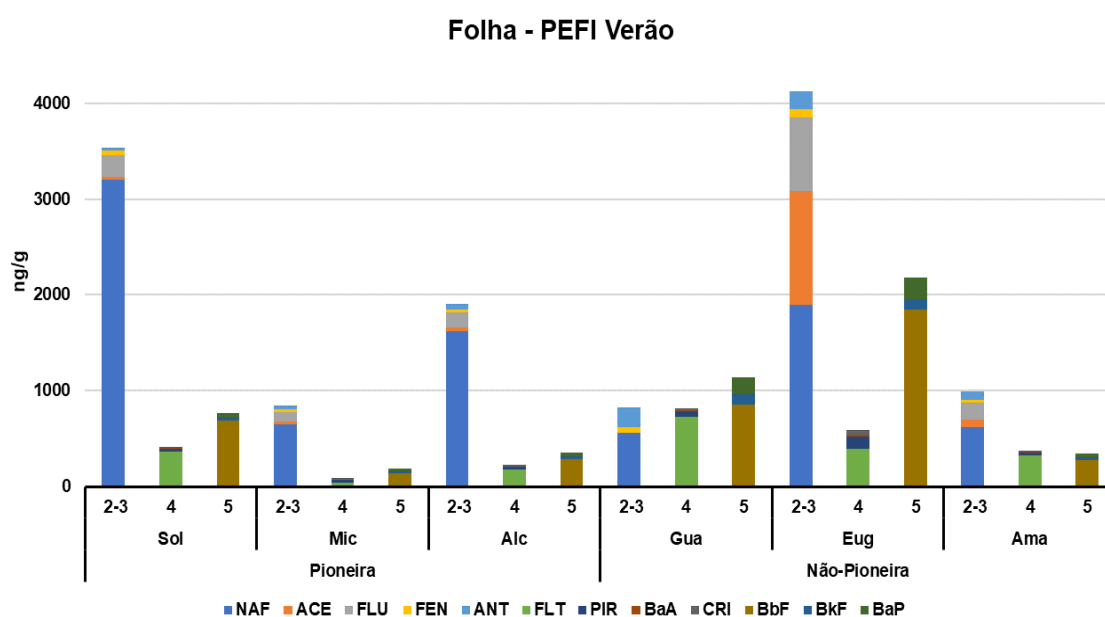
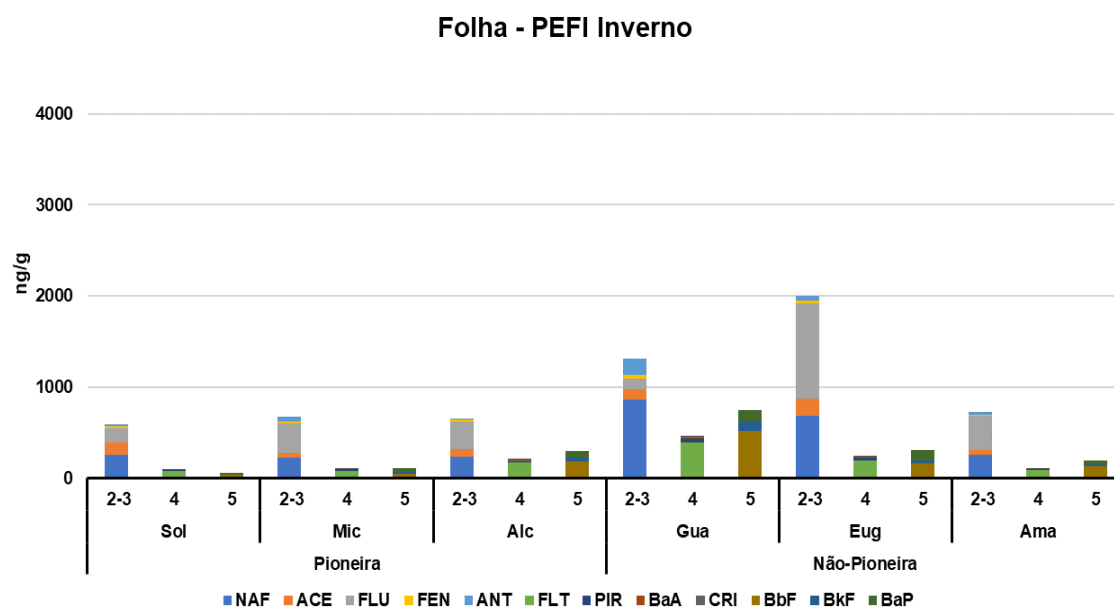


Figura 12. Concentrações médias de HPAs agrupadas por número de anéis em folhas de três espécies arbóreas pioneiras (*Alchornea sidifolia*, *Miconia cabucu* e *Solanum-granulosa leprosum*) e de três espécies arbóreas não pioneiras (*Amaioua intermédia*, *Eugenia excelsa* e *Guarea macrophylla*) do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), durante o inverno de 2015 e o verão de 2016.

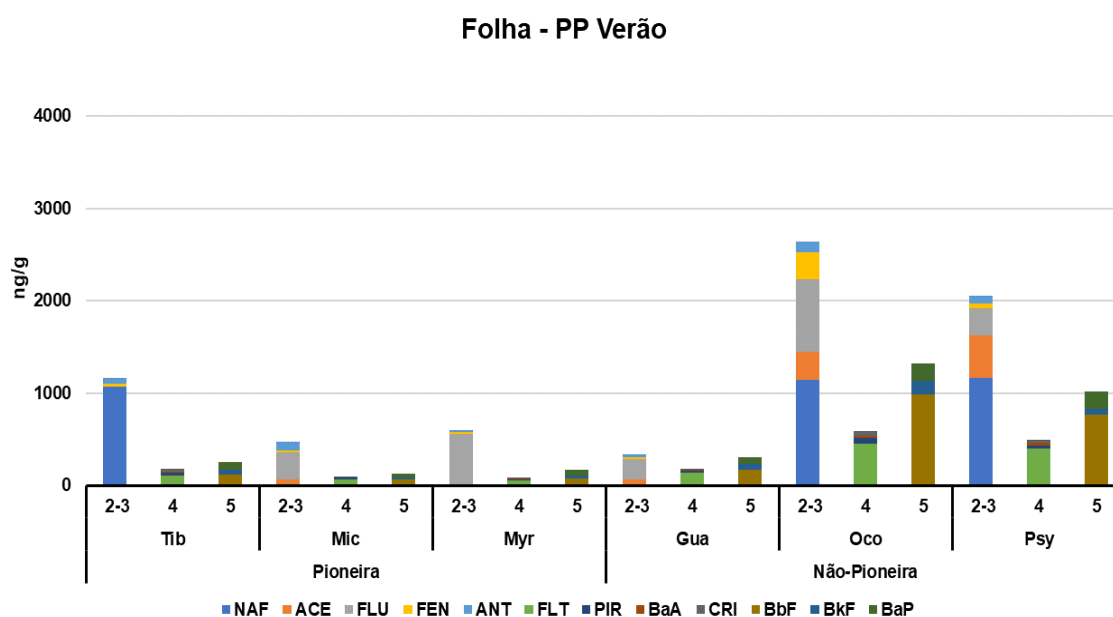
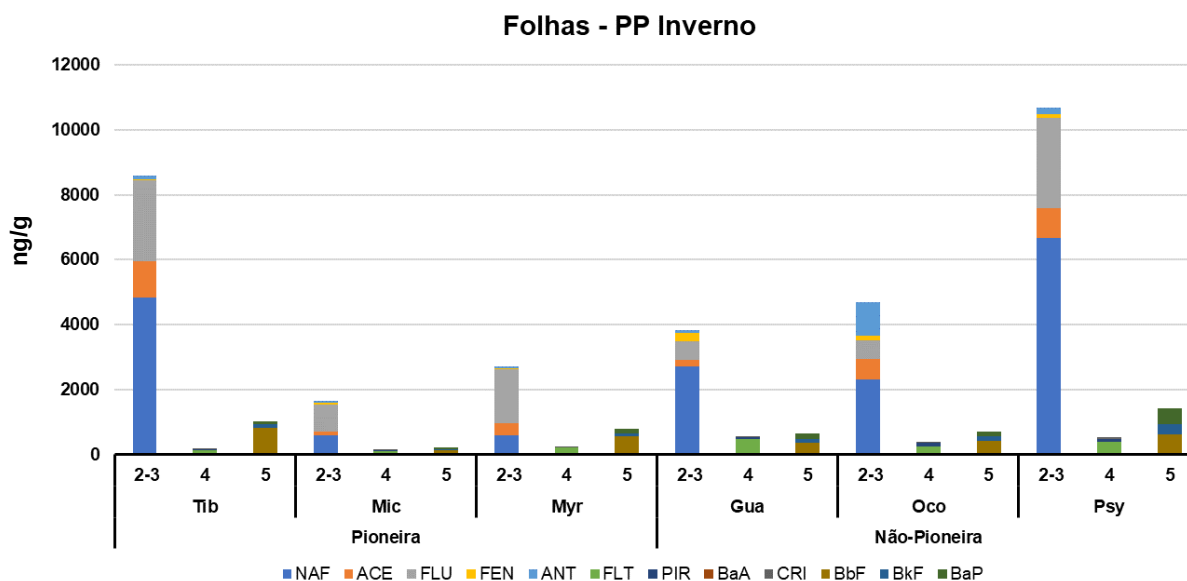


Figura 13. Concentrações médias de compostos de HPAs agrupadas por número de anéis em folhas de três espécies arbóreas pioneiras (*Tibouchina pulchra*, *Miconia cabussu* e *Myrsine umbellata*) e de três espécies arbóreas não pioneiras (*Guarea macrophylla*, *Ocotea paranapiacabensis* e *Psychotria suterella*) do Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), durante o inverno de 2015 e verão de 2016.

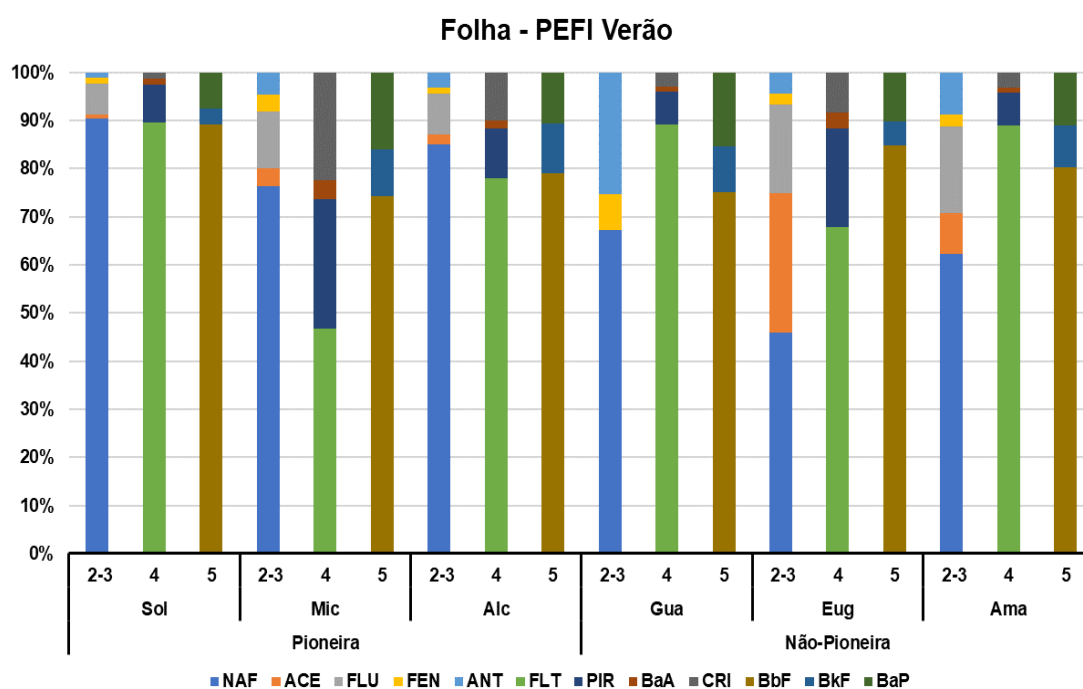
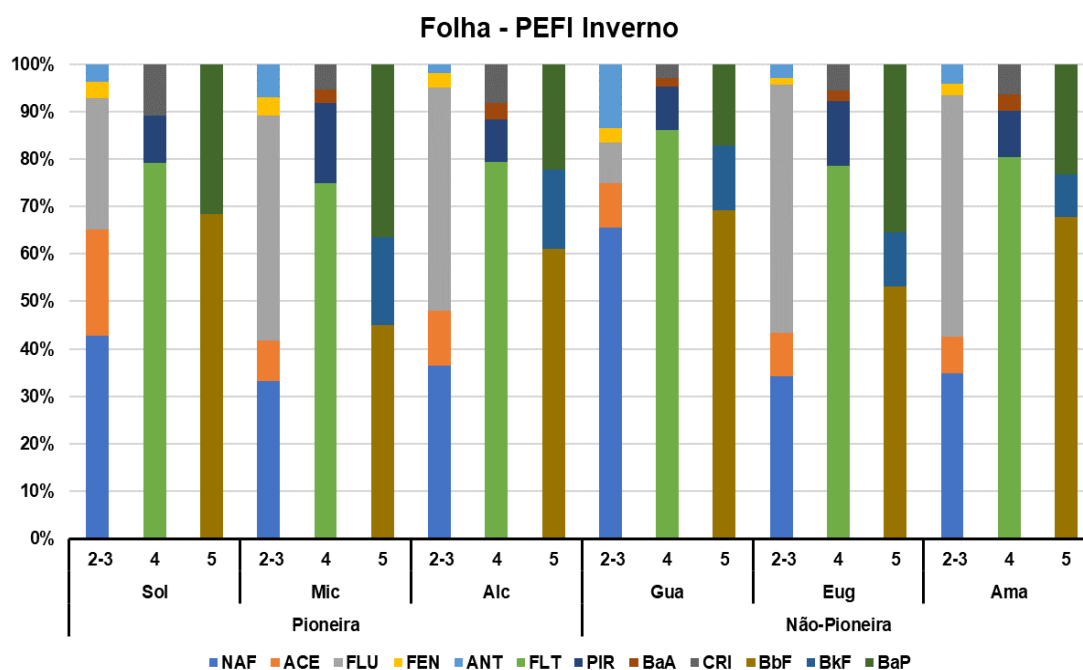


Figura 14. Abundância dos compostos de HPAs presentes em cada grupo por número de anéis (2-3 anéis, 4 anéis, e 5 anéis), acumulados em três espécies arbóreas pioneiras (*Alchornea sidifolia*, *Miconia cabucu* e *Solanum-granulosa leprosum*) e em três espécies arbóreas não pioneiras (*Amaioua intermédia*, *Eugenia excelsa* e *Guarea macrophylla*) do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) durante o inverno de 2015 e o verão de 2016.

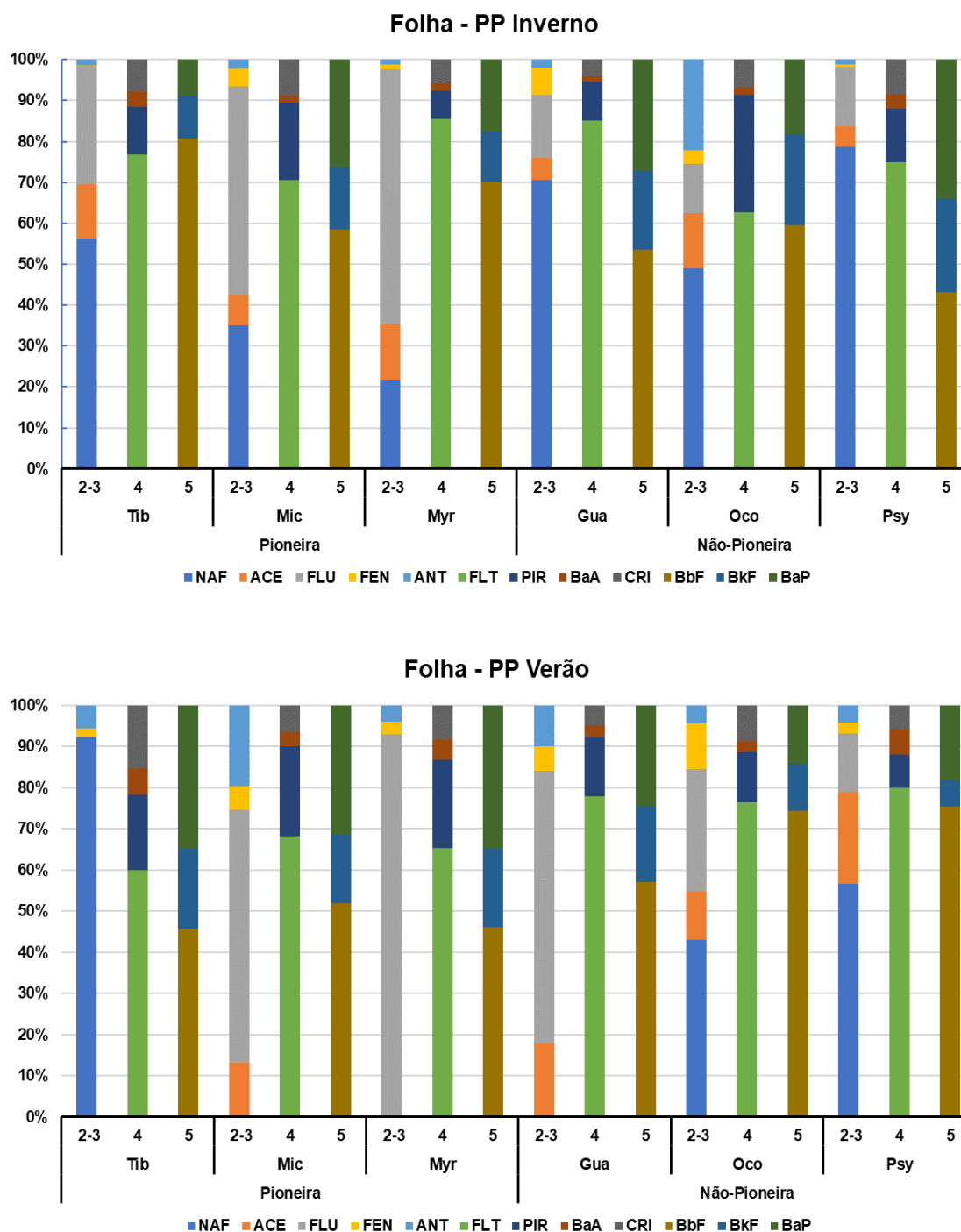


Figura 15. Abundância dos compostos de HPAs presentes em cada grupo por número de anéis ((2-3 anéis, 4 anéis, e 5 anéis), acumulados em três espécies arbóreas pioneiras (*Tibouchina pulchra*, *Miconia cabussu* e *Myrsine umbellata*) e em três espécies arbóreas não pioneiras (*Guarea macrophylla*, *Ocotea paranapiacabensis* e *Psychotria suterella*) do Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), durante o inverno de 2015 e verão de 2016.

Assim, é possível observar que há uma tendência de folhas acumularem maiores quantidades dos HPAs mais leves (2-3 anéis), seguida dos compostos mais pesados (5 anéis), tanto em PP como no PEFI, nas duas estações (Figuras 12 e 13). Dentre os compostos mais leves, NAF e FLU foram os mais representativos no PEFI e em PP (Figuras 14 e 15). Em PP, durante o verão, o NAF não foi detectado em três espécies (*Guarea macrophylla*, *Miconia cabucu* e *Myrsine umbellata*), porém esses compostos demonstraram ser representativos nas outras espécies (Figura 15). Considerando os compostos com 5 anéis, o BbF e BaP apresentaram as maiores abundâncias, tanto em PP como no PEFI, nas duas estações (Figuras 14 e 15). O composto FLUO, entre os compostos de 4 anéis, foi o mais abundante no PEFI e PP.

As folhas podem capturar os compostos de HPAs presentes na atmosfera via estômatos ou por interceptação (Collins et al., 2006). Porém, as características fisiológicas (por exemplo, troca gasosa) e morfológicas das folhas podem afetar a absorção desses contaminantes orgânicos (Lehndorff e Schwark, 2004). HPAs gasosos penetram preferencialmente nas folhas por meio dos estômatos e de lamelas cuticulares, enquanto que os HPAs ligados às partículas podem ser depositados na superfície foliar, transferidos para as ceras cuticulares, encapsulados e fisicamente protegidos (De Nicola et al., 2008; Kaupp et al., 2000; Lehndorff e Schwark, 2004; Terzaghi et al. 2013; Domingos et al., 2015).

No PEFI e em PP, nos dois períodos, todas as espécies arbóreas avaliadas apresentaram maiores valores médios da soma das concentrações de HPAs verificadas em diferentes espécies arbóreas da Região Metropolitana de Campinas (Dias et al, 2016), região impactada pelas diversas atividades industriais e ligadas a agricultura, como pelo tráfego veicular. Assim, de um modo geral, os resultados deste estudo apontam que as espécies pioneiras e não pioneiras amostradas apresentaram boa capacidade de acúmulo de HPAs, tanto no PEFI, como em PP.

No presente estudo foi verificado também que os HPAs mais leves (2 e 3 anéis) apresentaram maiores concentrações em comparação aos de 4 e 5 anéis. Esta tendência corrobora com resultados encontrados por Domingos e colaboradores (2015), Rinaldi e colaboradores (2012) e Lehndorff & Schwark (2009). No entanto, Tian e colaboradores (2019) avaliaram o acúmulo de HPAs em folhas de diferentes espécies de coníferas e encontraram baixas concentrações dos compostos de HPAs com baixo peso molecular (2-3 anéis) e altas concentrações dos HPAs com pesos intermediários (4 anéis), justamente os que apresentaram menores concentrações neste trabalho. Os autores concluíram que o

acúmulo dos HPAs mais leves foi afetado pelas características morfológicas das folhas, enquanto o conteúdo de ceras influenciou o acúmulo dos HPAs mais pesados e intermediários. Porém, Domingos e colaboradores (2015) concluíram que a proporção de compostos menos hidrofóbicos na composição da cera epicuticular pode influenciar no acúmulo foliar de HPAs, favorecendo a mobilização desses compostos orgânicos da superfície para o interior da cutícula e evitando a fotodegradação e volatilização dos compostos em questão.

É importante ressaltar que os compostos com 3 anéis aromáticos compreendem uma proporção significativa dos HPAs emitidos pela evaporação e queima dos combustíveis fósseis (RHEAD & HARDY, 2003), sendo essas fontes emissoras presentes próximas ao PEFI e PP, e representam uma fração significativa entre os HPAs presentes na atmosfera (LEHNDORFF & SCHWARK, 2009, Part II). Ainda, no presente estudo, alguns compostos com 5 anéis se destacaram, apontando a influência dos HPAs presentes na atmosfera dos locais de estudo e oriundos de fontes pirogênicas.

Segundo Fellet e colaboradores (2016), além das características fisiológicas e morfológicas (processos biológicos) que influenciam as interações entre os HPAs e folhas e refletem no acúmulo desses compostos, deve-se considerar outros processos, como: a) processos físicos, ou seja, magnitude e fontes emissoras dos poluentes, transporte aéreo e difusão e b) processos químicos envolvendo as moléculas HPAs, como a revolatilização e a fotodegradação, que são influenciadas pelas condições meteorológicas e variação sazonal. Portanto, as diferenças decorrentes de comparações diretas entre dados obtidos em diferentes experimentos são pelas diferenças entre os vários processos químicos, físicos e biológicos já mencionados. No entanto, é importante encontrar confirmações ou discrepâncias em nossos principais resultados com a literatura.

A sazonalidade influenciou no acúmulo de HPAs pelas espécies arbóreas, sendo mais evidente no PEFI, e parece refletir os resultados estimados de fluxo de HPAs verificados no verão e inverno dos dois locais.

Ressalta-se que este estudo fez levantamento das concentrações de HPAs espécies arbóreas pioneira e não pioneiras do PEFI e de PP, e está inserido em um projeto maior que avalia, por exemplo, as características anatômicas e fisiológicas da folha e a composição química das ceras. Posteriormente, quando todos os trabalhos estiverem concluídos, será feita uma comparação entre as espécies, levando em conta todos esses aspectos.

4.4. Concentração e mobilidade de HPAs no Solo

As amostragens de solo para a determinação dos HPAs foram realizadas no entorno das espécies arbóreas pioneiras e não pioneiras selecionadas para as coletas de folhas, nos dois locais de estudo. A granulometria e classe textural do solo em PP 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. O solo do PEFI é do tipo Latossolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa, tanto sob as espécies pioneiras como sob as não pioneiras (Boccuzzi, 2015).

Os resultados referentes às médias das concentrações de HPAs no solo do PEFI e de PP são apresentados por composto, $\Sigma 2-3$ anéis, $\Sigma 4$ anéis, $\Sigma 5$ anéis e Σ HPAs, considerando o solo do entorno das árvores pioneiras e não pioneiras e período de coleta (Tabela 10).

Comparando as concentrações dos compostos individualmente, as $\Sigma 2-3$ anéis, $\Sigma 4$ anéis, $\Sigma 5$ anéis e Σ HPAs do PEFI, não houve diferenças significativas entre o solo das pioneiras e não pioneiras, dentro do mesmo período e períodos diferentes. Em PP também não houve diferenças significativas entre o solo das pioneiras e não pioneiras (Tabela 10). Apesar das diferenças não serem significativas, vale ressaltar que, no inverno, o solo amostrado no entorno das pioneiras do PEFI apresentou uma tendência em acumular mais HPAs que as não pioneiras para $\Sigma 2-3$ anéis (média/pioneira = 1032 ng g^{-1} e média/não pioneira = 376 ng g^{-1}), $\Sigma 5$ anéis (média/pioneira = 1319 ng g^{-1} e média/não pioneira = 376 ng g^{-1}) e Σ HPAs (média/pioneira = 2515 ng g^{-1} e média/não pioneira = 952 ng g^{-1}). Em PP destacam-se tendências de maiores concentrações de HPAs ($\Sigma 2-3$ anéis e $\Sigma 5$ anéis) no solo amostrado no entorno das não pioneiras durante o verão, em comparação ao solo das pioneiras.

Entretanto, os dados do solo foram reunidos por local, sem distinguir estações e grupos funcionais, pois as concentrações de HPAs dessa matriz coletada no entorno das espécies arbóreas pioneiras e não pioneiras não apresentaram diferenças significativas entre os grupos funcionais e períodos de amostragem. Assim, os resultados referentes às concentrações dos compostos de HPAs no solo do PEFI e PP, por meio das concentrações médias dos HPAs por composto, $\Sigma 2-3$ anéis, $\Sigma 4$ anéis, $\Sigma 5$ anéis e Σ HPAs são apresentados na Tabela 11.

Tabela 10. Concentrações médias de HPAs (ng g⁻¹) por composto, Σ 2 – 3 anéis, Σ 4 anéis, Σ 5 anéis e Σ HPAs em solos coletados no entorno das espécies pioneiras (P) e não pioneiras (NP) do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e do Parque Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP), em duas estações do ano (inverno e verão).

HPAs	Inverno 2015		PEFI (Verão 2016)	
	Pioneiras	Não pioneiras	Pioneiras	Não pioneiras
Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI)				
2-3 anéis				
Naf	877	70	301	180
Ace	200	76	292	159
Flu	163	158	495	337
Fen	42	31	16	14
Ant	145	41	32	22
Σ (2-3 anéis)	1032	376	1136	713
4 anéis				
Flt	87	62	76	73
Pir	48	16	24	21
BaA	8	3	11	9
Cri	21	24	15	13
Σ (4 anéis)	165	105	125	115
5 anéis				
BbF	224	212	149	222
BkF	330	158	52	59
BaP	839	154	22	25
Σ (5 anéis)	1319	471	222	306
Σ HPAs	2515	952	1483	1134
Parque Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP)				
2-3 anéis				
Naf	48	134	52	117
Ace	204	82	29	132
Flu	69	81	283	309
Fen	85	4	7	33
Ant	22	17	34	38
Σ (2-3 anéis)	427	317	282	618
4 anéis				
Flt	155	37	22	38
Pir	23	2	5	9
BaA	nd	1	1	3
Cri	1	1	2	4
Σ (4 anéis)	180	41	30	54
5 anéis				
BbF	15	35	52	353
BkF	10	30	10	24
BaP	12	10	17	38
Σ (5 anéis)	37	75	79	416
Σ HPAs	644	434	391	1088

nd: não detectado.

Tabela 11. Concentrações médias de HPAs (ng g⁻¹) por composto, Σ 2–3 anéis, Σ 4anéis, Σ 5 anéis e Σ HPAs em solos (0 – 10 cm) do Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI) e do Parque Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP). Letras maiúsculas distintas mostram diferenças significativas das concentrações de HPAs por composto, Σ 2–3 anéis, Σ 4anéis, Σ 5anéis e Σ HPAs entre os locais.

HPAs	PEFI	PP
2-3 anéis		
Naf	357 A	111 B
Ace	182	112
Flu	288 A	185 B
Fen	26	32
Ant	60	27
Σ (2-3 anéis)	913 A	467 B
4 anéis		
Flt	75	62
Pir	27	10
BaA	8	1
Cri	18 A	2 B
Σ (4 anéis)	128	75
5 anéis		
BbF	202	114
BkF	150 A	19 B
BaP	260 A	19 B
Σ (5 anéis)	612 A	151 B
Σ HPAs	1653 A	693 B

A Figura 16 apresenta a abundância relativa (%) dos compostos de HPAs, agrupados em função dos números de anéis, em solos do PEFI e PP. Dentre os HPAs com 2-3 anéis, NAF e FLU foram predominantes no PEFI, enquanto FLU foi o composto mais abundante em PP. No grupo de 4 anéis, FLT e PIR apresentaram maiores proporções nos dois locais de estudo. Entre os compostos mais pesados, houve proporções similares dos compostos BbF, BkF e BaP no PFI e o composto BbF foi mais abundante em PP.

Esses dados mostram que as Σ 2–3 anéis (leves), Σ 5 anéis (pesados) e Σ HPAs foram significativamente maiores no PEFI que em PP. Considerando os diferentes compostos, NAF e FLU (compostos leves), CRI (intermediário), BkF e BaP (pesados) foram significativamente maiores no PEFI (Tabela 11).

A mobilidade dos HPAs no solo foi analisada pelo fator de enriquecimento por conteúdo total de carbono orgânico (EF_{TOC}). Este fator foi obtido por meio das razões entre as concentrações de HPAs em diferentes profundidades do solo (solo da profundidade

inferior/solo da profundidade superior), por conteúdo total de carbono orgânico (TOC). $EF_{TOC} > 1$ indica aumento das concentrações de HPAs nas camadas mais inferiores do solo e maior mobilidade desses compostos. No presente estudo foi estabelecido que EF_{TOC} entre 1 e 2 indica moderada mobilidade dos HPAs no solo, causando enriquecimento também moderado desses compostos no solo, enquanto EF_{TOC} maior que 2 indica alto enriquecimento e elevada mobilidade desses compostos orgânicos. Os resultados referentes à mobilidade dos HPAs (EF_{TOC}) do PEFI e de PP são apresentados na Tabela 12.

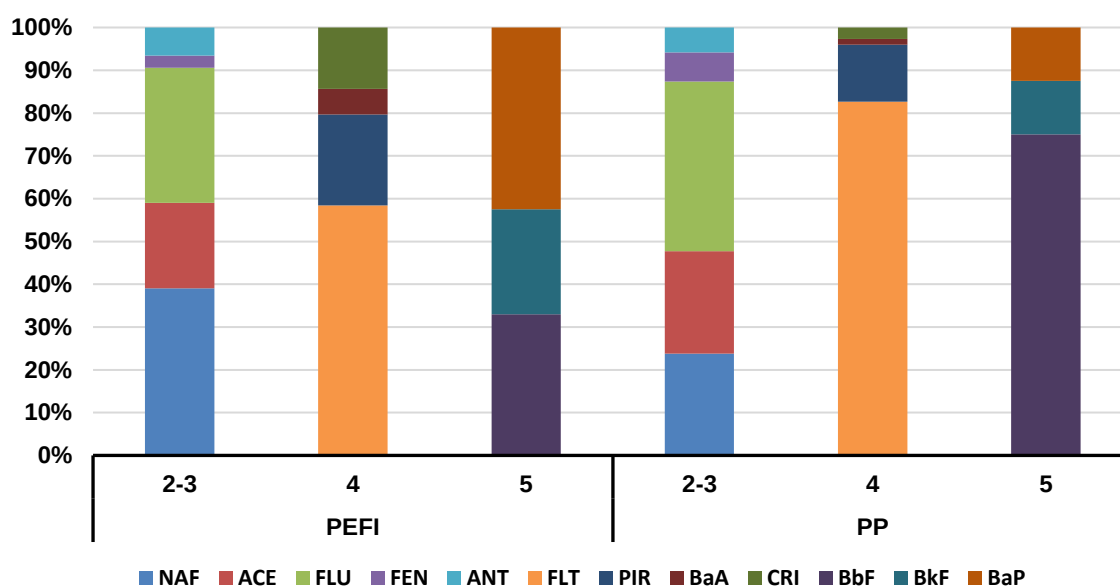


Figura 16. Abundância relativa (%) de compostos HPAs em solos do PEFI e de PP, agrupados em função do número de anéis em PP e no PEFI. 2 e 3 anéis = NAF+ACE+FLU+FEN+ANT; 4 anéis = FLUO+PIR+BaA+CRI; 5 anéis = BbF+BkF+BaP.

Considerando EF_{TOC} do solo do PEFI (Tabela 12), é possível verificar que ocorreu moderado enriquecimento e, por sua vez, moderada mobilidade ($1 < EF_{TOC} < 2$) de FLU e BaP do horizonte S1 (0 a 10 cm) para o horizonte S2 (10- 20 cm) (S2/S1), e alto enriquecimento ($EF_{TOC} > 2$) do composto NAF, entre os mesmos horizontes (S2/S1). NAF, ACE, FEN, PIR, BaA, CRI, BbF e BaP apresentaram enriquecimento moderado, enquanto FLU, ANT, FLT e BbF apresentaram alto enriquecimento no solo do PEFI, do horizonte S2 (10-20 cm) para o horizonte S3 (20-30 cm) (S3/S2).

Tabela 12. Fatores de enriquecimento dos compostos de HPAs por conteúdo total de carbono orgânico (EF_{TOC}) entre os horizontes do solo, nos dois locais de estudo. Horizontes do solo: S1 = 0 – 10 cm; S2 = 10 – 20 cm; S3 = 20 – 30.

HPAs	PEFI		PP	
	EF_{TOC} (S2/S1)	EF_{TOC} (S3/S2)	EF_{TOC} (S2/S1)	EF_{TOC} (S3/S2)
Naf	2,4	1,67	0,63	0,72
Ace	0,96	1,61	2,11	1,00
Flu	1,78	2,18	2,69	1,27
Fen	0,81	1,28	1,78	1,04
Ant	0,68	2,64	2,43	1,2
Média (2 - 3 anéis)	1,33	1,88	1,93	1,05
Flt	0,85	2,71	1,69	0,77
Pir	0,78	1,38	1,28	0,78
BaA	1,00	1,94	1,18	0,79
Cri	0,99	1,74	1,36	0,99
Média (4 anéis)	0,91	1,94	1,38	0,83
BbF	0,82	2,16	0,82	0,8
BkF	0,93	1,44	1,25	0,88
BaP	1,02	1,45	0,97	0,73
Média (5 anéis)	0,91	1,68	1,01	0,80

* $1 < EF_{TOC} < 2$: identificados com marcador de texto azul.

** $EF_{TOC} > 2$: identificados com marcador de texto laranja.

PP apresentou maior enriquecimento dos HPAs do horizonte S1 para o S2 (S2/S1) que verificado para o PEFI, enquanto de S2 para S3 (S3/S2) foi o oposto. Os compostos FEN, FLT, PIR, BaA, CRI e BkF apresentaram médio enriquecimento do horizonte S1 para S2 (S2/S1) do solo de PP, enquanto ACE e FLU apresentaram alto enriquecimento, entre os mesmos horizontes. FLU, FEN e ANT apresentaram médio enriquecimento do horizonte S2 para S3 (S3/S2), no solo de PP (Tabela 12).

O solo é considerado sumidouro de HPAs devido a sua alta capacidade de sorção desses compostos (Wang et al., 2017). Estima-se que mais de 90% do total de HPAs no ambiente do Reino Unido seja estocado em solos (Wild e Jones, 1995).

As atividades dos microrganismos e propriedades físico-químicas do solo, condições ambientais, como temperatura, precipitação e intensidade luminosa, determinam a persistência de compostos orgânicos nessa matriz (Kusmierz et al., 2016, Quilliam et al., 2013). Após deposição dos HPAs no solo, estes podem ser removidos por volatilização, fotodegradação, dessorção, lixiviação e biotransformação, e incorporados por adsorção e

incorporação na matéria orgânica (Cabrerizo et al., 2011; Park et al., 1990; Pignatello et al., 2006). Cabrerizo e colaboradores (2011) observaram que as relações de partição solo/ar são fortemente dependentes da matéria orgânica presente no solo. A fotodegradação se aplica apenas aos compostos acumulados na camada superficial do solo (Doick et al., 2005; Jones et al., 1989). A volatilização dos HPAs mais leves (2 a 3 anéis) pode contribuir mais com a remoção desses compostos do solo que os processos fotoquímicos (Cabrerizo et al., 2011).

Concentrações elevadas de HPAs em solo estão associadas a uma grande entrada desses compostos por deposição de partículas e precipitação (Fernandez et al. 2003; Wang et al., 2019) e a grandeza dessas concentrações pode indicar níveis de contaminação.

Malizewska-Kordybach (1996) sugere que os níveis de contaminação do solo por HPAs podem ser divididos em quatro categorias: solo não poluído ($<200 \mu\text{g kg}^{-1}$), solo fracamente contaminado ($200\text{--}600 \mu\text{g kg}^{-1}$), solo moderadamente poluído ($600\text{--}1000 \mu\text{g kg}^{-1}$) e altamente poluído solo ($> 1000 \mu\text{g kg}^{-1}$). Seguindo essa classificação, os solos do PEFI e de PP podem ser considerados, respectivamente, altamente e moderadamente poluídos por HPAs, indicando a entrada desses compostos nesses dois fragmentos por deposição de partículas e precipitação.

Wilcke e colaboradores (2004) realizaram estudos em solos de diferentes zonas ecológicas brasileiras (Amazônia em Manaus-AM; Pantanal em Cuiabá-MS; Cerrado em Uberlândia-MG, Mata Atlântica em Caruaru-SP e Caatinga em Caiacó-PE) e Bourotte e colaboradores (2009) realizaram estudo em solo de Floresta Atlântica amostrado no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, área urbana (local avaliado no presente estudo), e no Parque Estadual da Serra do Mar, em fragmento florestal preservado no município de Cunha. Os autores obtiveram valores médios para ΣHPAs entre 17 ng g^{-1} em Uberlândia (cerrado) e 818 ng g^{-1} em São Paulo (área urbana). O valor médio encontrado no PEFI (1.652 ng g^{-1}) foi maior que os valores médios verificados nos estudos mencionados, enquanto em PP (693 ng g^{-1}) só não alcançou o valor apresentado em área urbana, na cidade de São Paulo (Bourotte et al. 2009). Porém, os valores obtidos neste estudo não ultrapassaram nenhum dos valores Orientadores de Prevenção de substâncias no solo do Estado de São Paulo estabelecidos pela CETESB (2014).

As concentrações de HPAs mais leves (2-3 anéis) no solo do PEFI e de PP foram superiores às concentrações dos compostos intermediários e pesados. A água de chuva e folhas (após queda) podem ser veículos importantes de transferência desses compostos para

o solo. A presença majoritária dos compostos mais leves (2 e 3 anéis) nos locais de estudo era esperada, pois são presentes na atmosfera em maiores concentrações, podendo indicar a volatilização de combustíveis fósseis (De Luca et al., 2004; Liu et al., 2015) e também combustão de materiais orgânicos (Ravindra et al. 2008). Além disso, os compostos NAF e FEN podem ser emitidos por fontes biogênicas (Desalme et.al., 2013; Meire et.al., 2008) e, desta forma, suas concentrações devem ser consideradas com cautela.

Destacam-se também as concentrações de compostos de 5 anéis, como observado na caracterização da atmosfera e em folhas. Os HPAs mais pesados estão associados aos processos pirogênicos. As contribuições de HPAs de maior peso molecular em solo, em comparação aos compostos mais leves, geralmente diminuem progressivamente com a distância das fontes emissoras. Essa característica tem relação com a forte associação desses compostos com as partículas e são depositados mais rapidamente no solo que os compostos mais leves, presentes principalmente na fase gasosa (Van Brummelen et al., 1996)

Resultados de alguns estudos realizados em fragmentos florestais de clima temperado contrapõem aos observados no presente estudo. Tais estudos mostraram menor prevalência dos compostos mais leves (2-3 anéis) em solo e o grupo de HPAs com 4 anéis tenderam a ser dominantes (Wang et al., 2010, Komprdová et al. 2016, Cetin 2016, Karaca 2015). Esses autores mencionaram que os HPAs mais leves são mais voláteis e podem sofrer degradação fotoquímica na atmosfera mais facilmente que os compostos mais pesados. Porém, estudos realizados em áreas tropicais e subtropicais da Índia e China (Xu et al., 2006) apresentaram um perfil de HPAs no solo semelhante ao verificado neste estudo. Essas divergências podem indicar que as características físico-químicas do solo são mais importantes para determinar a eficiência do acúmulo desses compostos que possíveis reações que ocorrem na atmosfera.

Deve-se considerar também que os fragmentos florestais avaliados no presente estudo são classificados como florestas ombrófilas densas e o ambiente da atmosfera abaixo do dossel da vegetação pode desacelerar a volatilização e degradação dos HPAs depositados no solo (Cousins et al., 1999). Em adição, as folhas do PEFI e de PP apresentaram maiores teores de HPAs mais leves, em comparação aos HPAs intermediários e pesados. Segundo Komprdová e colaboradores (2016) e Klimkowicz-Pawlas (2016), o caráter lipofílico da matéria orgânica do solo é o principal fator de retenção dos HPAs. Desta forma, altas concentrações de HPAs de 2 e 3 anéis podem ser encontradas em floresta ombrófila densa.

A distribuição dos HPAs nas diferentes profundidades do solo pode ser usada como um indicador dos processos de transporte e transformação que esses compostos sofreram após a deposição. Normalmente é esperado maior enriquecimento por conteúdo de carbono orgânico de HPAs mais pesados nas camadas mais profundas, pois os mais leves são degradados mais facilmente (Wang et al. 2015).

No entanto, no PEFI foi verificado que no horizonte mais profundo (S3) houve maior enriquecimento dos compostos pesados, intermediários e leves, com exceção do NAF, que no horizonte intermediário (S2). A mobilidade dos HPAs mais leves pode ocorrer pelo movimento da água, pois estes compostos são menos hidrofóbicos que os mais pesados, enquanto a mobilidade dos mais pesados é governada pela matéria orgânica. Em PP ocorreu o oposto, ou seja, houve maior enriquecimento por HPAs do horizonte S2 que do S3.

Foi observado neste estudo que os dois locais recebem HPAs de origem antrópica, porém o PEFI recebe maiores concentrações desses compostos que o PP. Os HPAs são compostos persistentes no ambiente e, provavelmente, essa maior mobilidade e enriquecimento do horizonte mais profundo do solo do PEFI reflete a grande concentração de poluentes que esse fragmento recebeu nos últimos 60 anos. Reforça-se a essa observação que BbF e BkF são compostos altamente persistentes no ambiente e bons marcadores de emissões de veículos a diesel (Miguel, 1998) e apresentaram maior enriquecimento no horizonte do solo mais profundo (S3) do PEFI, entre os três avaliados.

4.5. Interface Atmosfera, folhas e solo

As amostragens de HPAs na atmosfera e no sistema solo-planta foram realizadas nos períodos do inverno e verão, mas em anos diferentes. Porém, os fragmentos florestais estão submetidos aos HPAs oriundos de fontes constantes (caracterização da atmosfera) e dependentes das condições climáticas, que não variaram entre os anos, em cada local e estação, conforme discutido no item caracterização meteorológica. Desta forma, neste estudo será considerado que não houve diferença das concentrações de HPAs na atmosfera entre os diferentes anos, na mesma estação e local.

Assim, para cada estação climática e local de estudo, assumimos que não houve diferenças entre as concentrações de HPAs presentes na atmosfera durante os períodos de coleta de folhas e solo (inverno de 2015 e verão de 2016) e concentrações desses compostos

na atmosfera obtidas durante a etapa Caracterização da Atmosfera deste estudo (verão e inverno de 2017).

Quanto a interface dos HPAs no sistema atmosfera-vegetação-solo, é importante mencionar que esses compostos são presentes nas fases gasosa e particulada da atmosfera e o destino final destes é determinado pelas suas propriedades físico-químicas. A remoção pode ocorrer por processos de deposição seca e úmida e é fortemente influenciada pelo particionamento de gás / partículas (Callén et al., 2011). As características lipofílicas de tais compostos são responsáveis pela sua persistência no ambiente e deposição em plantas, solos e sedimentos, pois estes compostos são facilmente adsorvidos em frações orgânicas (St-Amand et al., 2009).

Vários modelos são utilizados para compreender a absorção de compostos orgânicos pelo sistema vegetação-solo (Collins et al., 2006, 2011; Fantke et al., 2011; Trapp and Legind, 2011). O coeficiente de partição octanol-ar (K_{oa}) pode ser utilizado para avaliar a distribuição dos compostos orgânicos apolares presentes na atmosfera em equilíbrio aos encontrados nas plantas, principalmente nas folhas (PATERSON et al., 1991), e solo. Assim, o K_{oa} determina a preferência de compostos presentes no ar pelo octanol, ou pela cera presente na superfície das plantas e matéria orgânica do solo, e está relacionado com o fator de bioconcentração (BCF). BCF pode ser determinado pela razão da concentração dos compostos em estudo presentes nas plantas e solo com os presentes no ar (Ötvös et al., 2004; Simonich & Hites, 1995). O coeficiente de partição octanol-ar (K_{oa}) dos HPAs avaliados neste estudo variam de 3,21 (composto menos apolar /naftaleno) a 9,24 (benzo[k]fluorantemo).

As Figuras 17, 18, 19 e 20 apresentam os gráficos das regressões resultantes entre $\log K_{oa}$ versus $\log$ do fator de bioconcentração ($\log BCF$) de HPAs em folhas e solo, por meio de MP_{10} , deposição úmida e deposição seca, durante os períodos de verão e inverno, nos dois locais de estudo. Foram apresentadas apenas as regressões com r^2 maior que 0,50 e significativas ($p < 0,05$) e sendo incluídos somente os HPAs que contribuíram significativamente para a composição da reta.

Sugere-se que regressão com inclinação negativa indica que o acúmulo de HPAs nas diferentes matrizes é limitado com o aumento do $\log k_{oa}$, enquanto inclinação positiva é o oposto. As diferenças nas inclinações podem ser atribuídas às condições climáticas, morfologia das folhas e teor de matéria orgânica do solo (BARBER et al., 2004).

Desta forma, foram observadas inclinações positivas entre log Koa e log BCF de HPAs em folhas (inverno) e solo (verão e inverno) do PEFI, por meio da deposição úmida (Figura 17 e Figura 18).

Em PP, considerando ainda a influência da deposição úmida no acúmulo de HPAs, regressões entre log Koa e log BCF de HPAs em folhas (verão e inverno) e solo (verão) apresentaram inclinações negativas (Figura 19 e Figura 20). No período do inverno foi observado o menor fluxo de deposição total de HPAs, em comparação ao verão, sendo que contribuição da deposição seca no fluxo total de HPAs (deposição seca + úmida) praticamente não oscilou nos dois períodos e locais, conforme discutido no item 4.2 (Caracterização da Atmosfera).

Regressões entre log Koa e log BCF de HPAs em folhas do PEFI (inverno) e de PP (verão e inverno) e em solo de PP (verão) apresentaram inclinações negativas, enquanto o solo (inverno) do PEFI foi positiva, por meio da deposição seca (Figuras 17, 18, 19, e 20).

Foram verificadas inclinações negativas, por meio do MP_{10} , entre log Koa e log BCF (fator de bioconcentração) de HPAs em folhas (verão e inverno) de PP e do PEFI, e solo de PP (verão e inverno).

Os HPAs são depositados no solo via deposição atmosférica e também via folhas (serapilheira). Assim, foram observadas inclinações positivas entre log Koa e log BCF de HPAs em solo do PEFI (inverno) e de PP (verão), por meio da influência foliar (Figura 17 e Figura 18), enquanto a inclinação foi negativa para o solo de PP, no inverno.

Neste estudo não foi considerado o transporte de HPAs das raízes/solo para a parte aérea, pois essa contribuição é pouco significativa em comparação a entrada desses compostos via atmosfera para folhas (Meudec et al., 2006).

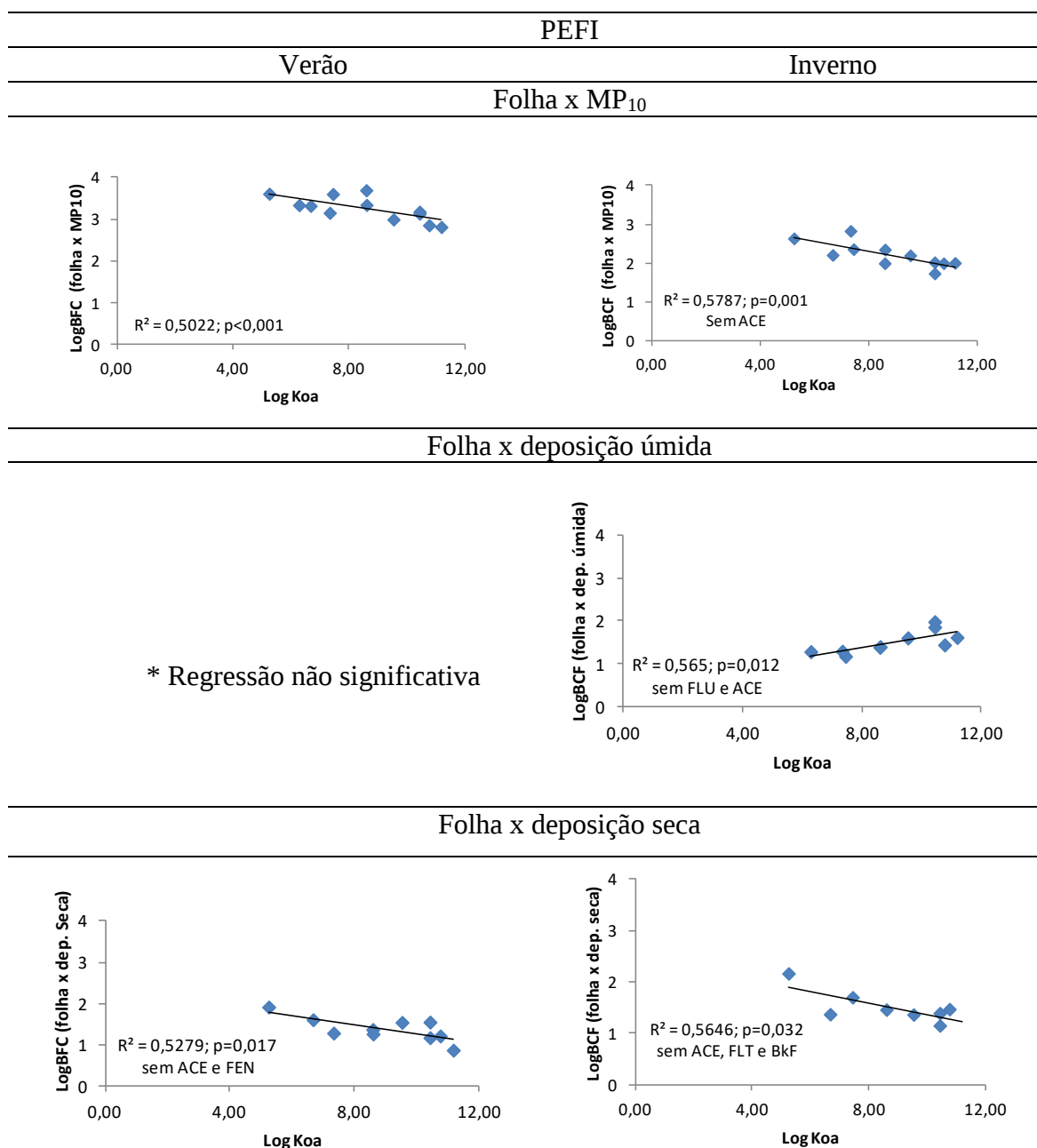


Figura 17. Regressão linear entre fator de bioconcentração (log BFC) de HPAs em folhas por meio de MP₁₀, deposição úmida e deposição seca, versus log Koa, no PEFI, durante os períodos de verão e inverno.

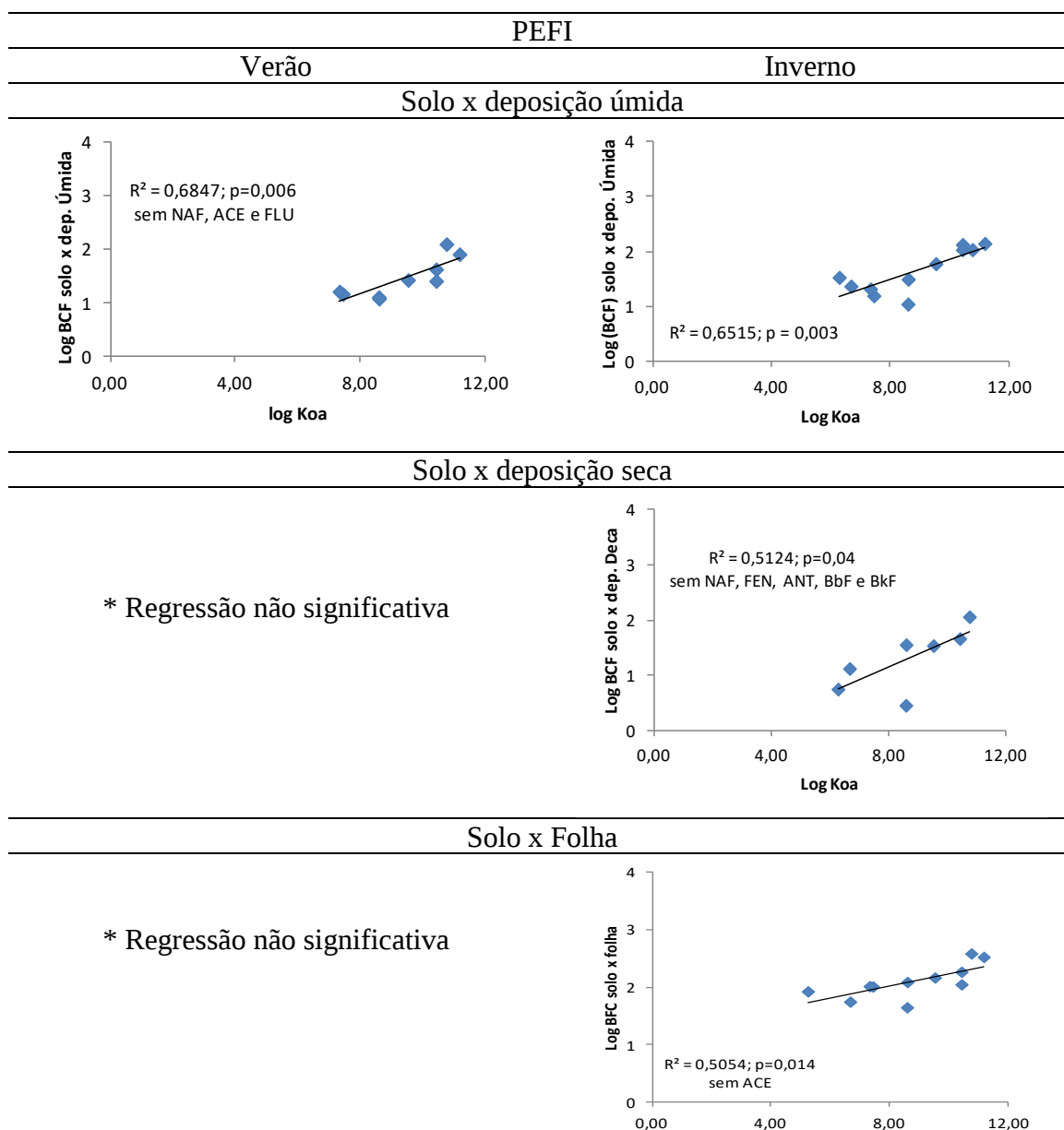


Figura 18. Regressão linear entre fator de bioconcentração (log BFC) de HPAs em solo por meio de MP₁₀, deposição úmida, deposição seca e folhas (após queda), versus log Koa, no PEFI, durante os períodos de verão e inverno.

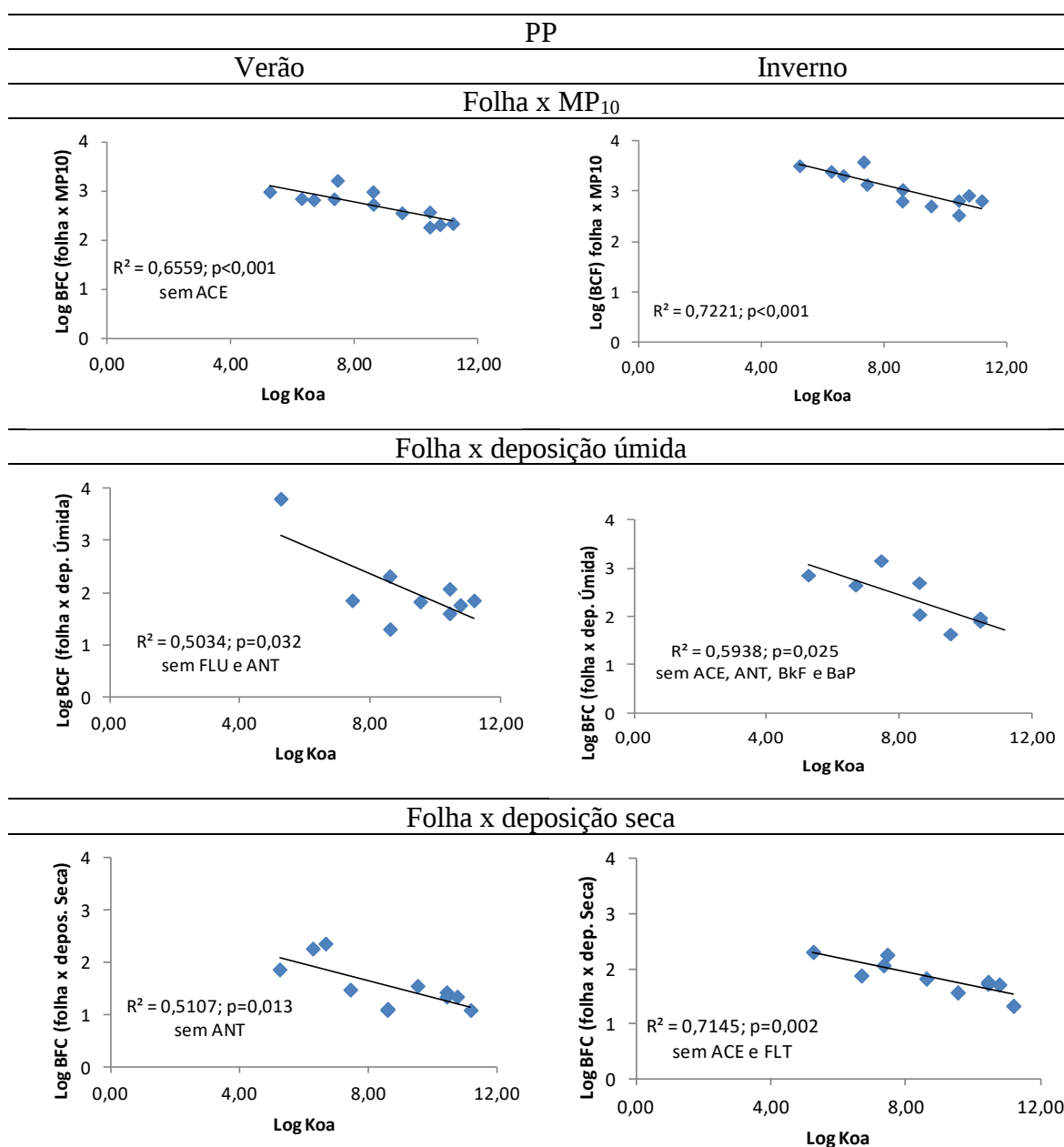


Figura 19. Regressão linear entre fator de bioconcentração (log BFC) de HPAs em folhas por meio de MP₁₀, deposição úmida e deposição seca, versus log Koa, em PP, durante os períodos de verão e inverno.

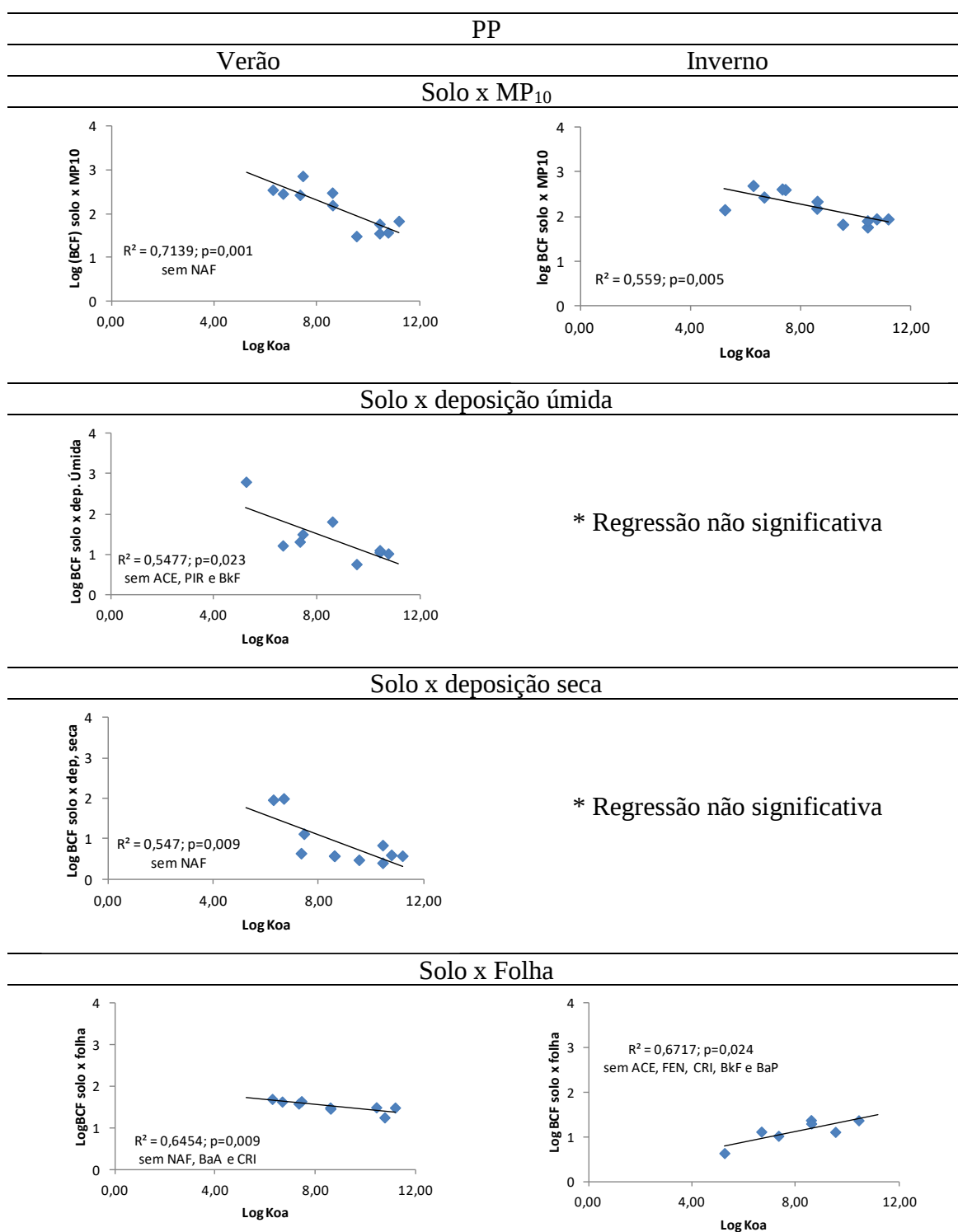


Figura 20. Regressão linear entre fator de bioconcentração (log BFC) de HPAs em solo por meio de MP₁₀, deposição úmida, deposição seca e folhas (após queda), versus log Koa, em PP, durante os períodos de verão e inverno.

As relações entre bioconcentração (BCF) e as propriedades físico-químicas de poluentes, como lipofilicidade, solubilidade em água, pressão de vapor e constante de lei de Henry, foram examinadas em muitos trabalhos a fim de verificar a interação atmosfera, vegetação e solo (Wang and Jones, 1994; Simonich and Hites, 1995; Fantke et al., 2016).

Porém, a maior parte dos estudos ambientais que avalia HPAs em florestas foi desenvolvida em regiões de clima temperado, fato que dificulta a avaliação da distribuição global de contaminação por estes poluentes persistentes em ambientes naturais (Shen et al. 2013). As florestas tropicais, por exemplo, são fisionomicamente mais complexas, possuem alta diversidade em espécies, cujas folhas são morfologicamente distintas, e estão sujeitas a condições climáticas diferentes das observadas nas florestas de clima temperado (Krauss et al. 2005).

O acúmulo dos HPAs nos compartimentos florestais (folhas e solo) do PEFI e de PP provenientes da atmosfera foi limitado com o aumento do coeficiente de partição octanol-ar desses compostos. Ötvös e colaboradores (2004) avaliaram a deposição atmosférica de HPAs em diferentes locais da Hungria, utilizando o musgo *Hypnum cupressiform*, e também verificaram uma boa correlação negativa entre os fatores de bioconcentração (BCF) e os coeficientes de partição octanol-água (Koa). Os autores sugerem que os HPAs estavam preferencialmente na fase particulada da atmosfera.

Apesar da limitação da entrada dos HPAs mais pesados em folhas e solos, o PEFI, local com maior entrada de HPAs, apresenta maior capacidade em acumular esses compostos mais pesados, principalmente pela deposição úmida. É importante destacar que as características físico-químicas das folhas e solo são importantes no acúmulo dos HPAs, porém a concentração desses poluentes na atmosfera deve ser considerada também (Fellet et al., 2016).

Vale mencionar que o acúmulo de HPAS presentes na atmosfera dependem também das variáveis meteorológicas, processos de fotodegradação desses compostos e fontes emissoras.

Desta forma, folhas e solo dos dois fragmentos florestais tem grande afinidade com os HPAs mais leves presentes na atmosfera. Porém, no PEFI foi verificada uma maior capacidade em acumular os HPAs mais pesados que em PP. Provavelmente essa capacidade é devido as maiores concentrações atmosféricas de HPAs encontradas no PEFI, em comparação a PP, e pelas suas características climáticas.

As Figuras 21 e 22 apresentam um balanço das concentrações de HPAs verificadas na atmosfera, por meio do material particulado atmosférico (MP₁₀) e pelas deposições seca e úmida, em folhas e solo dos fragmentos florestais PEFI e PP. Ainda, para facilitar a visualização e comparação entre os diferentes compartimentos, as concentrações de HPAs em folhas e solo foram transformadas em massa de HPA por área.

Nota-se que, dentre os sistemas analisados, apenas o MP₁₀ apresentou proporções mais equilibradas entre HPAs leves, intermediários e pesados, pois os mais leves estão principalmente na fase gasosa da atmosfera (Ohura et al., 2019). A predominância dos HPAs mais leves na atmosfera já foi discutida anteriormente, pois além de serem emitidos por fontes antrópicas, podem ser continuamente revolatilizados após deposição (Liu et al., 2015), fazendo com que a atmosfera sofra um aporte extra destes compostos.

Em adição, segundo Dudhagara e colaboradores (2016), os HPAs de 2 e 3 anéis são emitidos por fontes petrogênicas, por emissão veicular e industrial, explicando as altas concentrações desses compostos encontradas tanto no PEFI como em PP. PEFI é rodeado por uma grande malha viária e PP pode estar recebendo aportes de HPAs de 2 e 3 anéis do polo industrial de Cubatão, no qual possui inúmeras indústrias, dentre elas a refinaria de petróleo.

Nota-se que os HPAs com 5 anéis apresentaram maiores concentrações de HPAs que a Σ 4 anéis para o solo, folhas e para as deposições seca e úmida durante a estação úmida. Para exemplificar essa diferença, o solo do PEFI apresentou concentrações das Σ 5 anéis e Σ 4 anéis, respectivamente, 612 mg m⁻³ e 128 mg m⁻³. Desta forma, é possível observar que as concentrações de HPAs em solo e folhas refletem às concentrações verificadas na atmosfera, principalmente da deposição úmida.

Tantos os HPAs de 4 anéis como os de 5 anéis são emitidos geralmente por processos de combustão que atingem altas temperaturas (Dudhagara, 2016) e são encontrados principalmente na fase particulada (Desalme, 2013), fazendo com que estes sejam em sua maioria depositados no ambiente e poucos voltam para a atmosfera por volatilização, como ocorre para os HPAs mais leves. Se aliarmos ao fato que a atmosfera dos dois locais indicou maiores concentrações de HPAs com 5 anéis em comparação aos de 4 anéis, indicando o predomínio de fontes emissoras de HPAs mais pesados (5 anéis). Deve-se considerar também que compostos maiores tendem a ser mais persistentes no meio ambiente (Ghosal et al. 2016), destacando as concentrações desses HPAs no solo de PP e PEFI.

O PEFI apresentou maiores Σ HPAs para o solo, MP_{10} e fluxos de deposições seca e úmida com 1653 mg m^{-3} , $11,78 \text{ ng m}^{-3}$, $2,24 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ e $8,36 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ respectivamente. Nos trabalhos de Boccuzzi (2017) houve a indicação que PP apresentava menores sinais de impactos antrópicos em comparação ao PEFI. Isto corrobora com os dados apresentados neste trabalho e exemplificados nas Figuras 21 e 22. Contudo, destaca-se que resultados apontados neste estudo mostram que PP também recebe poluentes atmosféricos oriundos de fontes antrópicas, mas em menor escala que verificado no PEFI.

Ainda, as concentrações de HPAs em folhas mostram que PP apresentou a maior Σ HPAs que o PEFI, no período do inverno, porém com elevadas concentrações dos HPAs mais leves. Esta alta concentração pode indicar que as folhas das espécies arbóreas de PP apresentaram características mais eficazes de retenção com as condições meteorológicas de PP. Porém, o solo do PEFI apresentou mais que o dobro da concentração de HPAs verificada em PP. Essas diferenças entre as razões das concentrações de HPAs em solo e folhas podem ter relação com a velocidade de decomposição da serapilheira.

Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI)

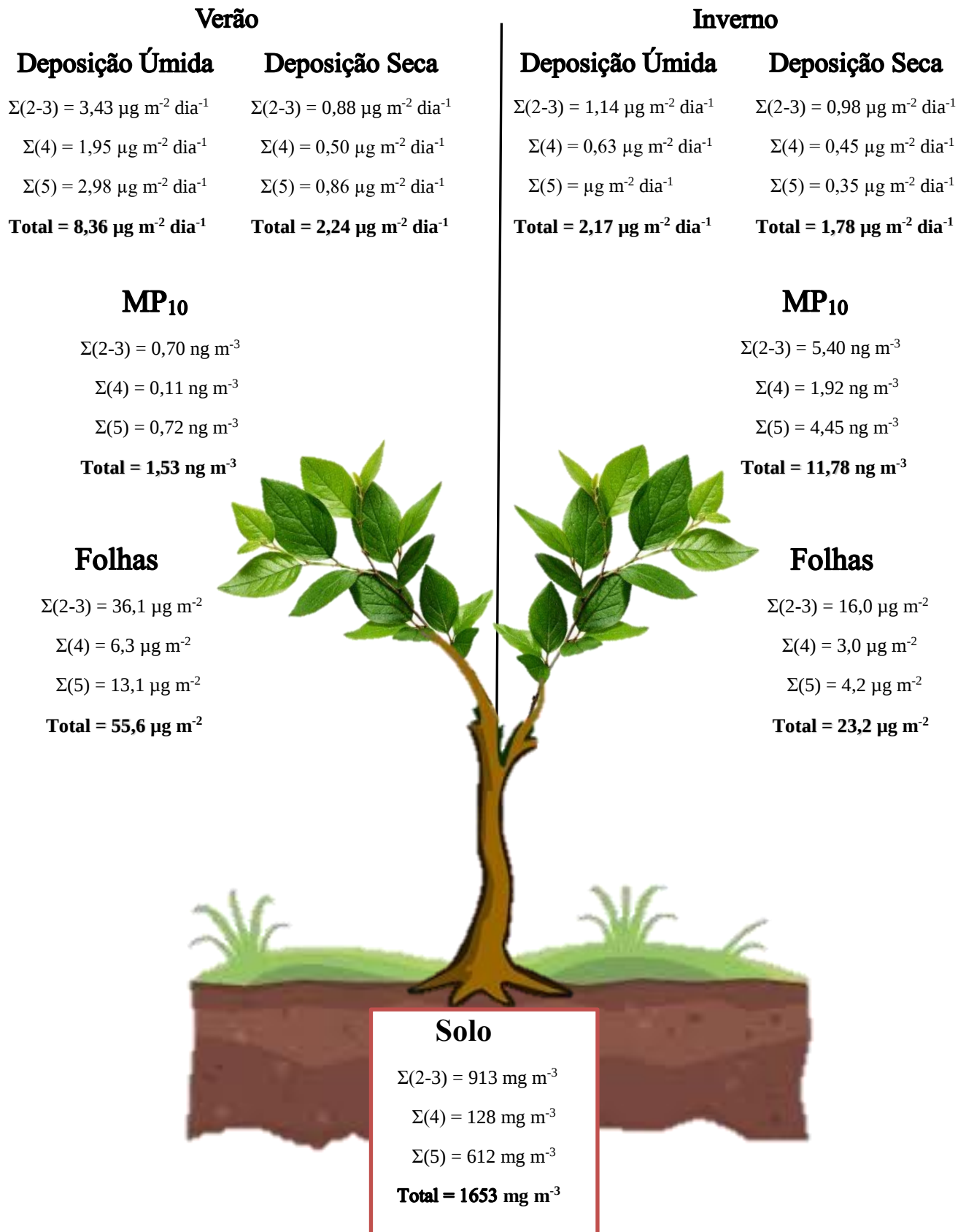


Figura 21. Estoque de HPAs no sistema atmosfera-espécies arbóreas-solo para o PEFI.

Parque Natural Municipal Nascentes de Paranapiacaba (PP)

Verão

Inverno

Deposição Úmida

Deposição Seca

Deposição Úmida

Deposição Seca

$$\Sigma(2-3) = 2,80 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(2-3) = 0,72 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(4) = 0,56 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(4) = 0,54 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(5) = 2,36 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(5) = 0,70 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\text{Total} = 5,71 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\text{Total} = 1,97 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(2-3) = 2,23 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(2-3) = 1,02 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(4) = 0,16 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(4) = 0,42 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(5) = 1,34 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\Sigma(5) = 0,30 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\text{Total} = 3,74 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

$$\text{Total} = 1,74 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$$

MP₁₀

$$\Sigma(2-3) = 2,26 \text{ ng m}^{-3}$$

$$\Sigma(4) = 0,33 \text{ ng m}^{-3}$$

$$\Sigma(5) = 2,76 \text{ ng m}^{-3}$$

$$\text{Total} = 5,34 \text{ ng m}^{-3}$$

MP₁₀

$$\Sigma(2-3) = 1,82 \text{ ng m}^{-3}$$

$$\Sigma(4) = 0,50 \text{ ng m}^{-3}$$

$$\Sigma(5) = 1,86 \text{ ng m}^{-3}$$

$$\text{Total} = 4,17 \text{ ng m}^{-3}$$

Folhas

$$\Sigma(2-3) = 31,7 \mu\text{g m}^{-2}$$

$$\Sigma(4) = 4,4 \mu\text{g m}^{-2}$$

$$\Sigma(5) = 9,0 \mu\text{g m}^{-2}$$

$$\text{Total} = 45,1 \mu\text{g m}^{-2}$$

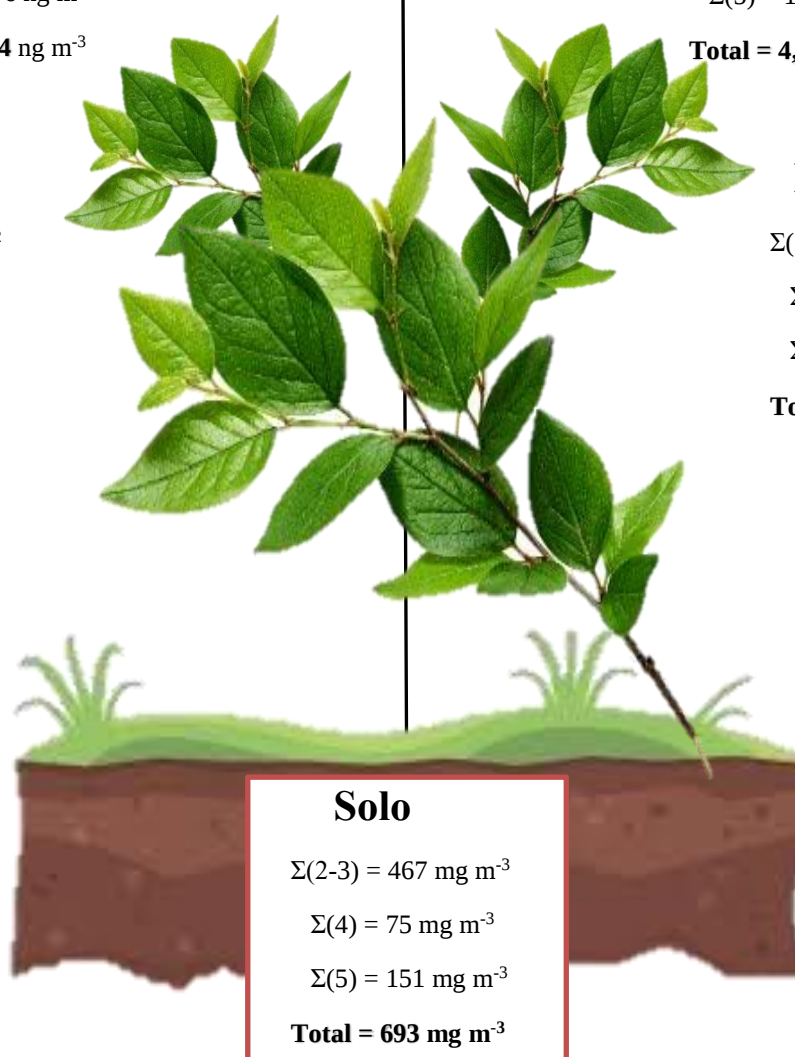
Folhas

$$\Sigma(2-3) = 81,5 \mu\text{g m}^{-2}$$

$$\Sigma(4) = 5,3 \mu\text{g m}^{-2}$$

$$\Sigma(5) = 12,8 \mu\text{g m}^{-2}$$

$$\text{Total} = 99,6 \mu\text{g m}^{-2}$$



Solo

$$\Sigma(2-3) = 467 \text{ mg m}^{-3}$$

$$\Sigma(4) = 75 \text{ mg m}^{-3}$$

$$\Sigma(5) = 151 \text{ mg m}^{-3}$$

$$\text{Total} = 693 \text{ mg m}^{-3}$$

Figura 22. Estoque de HPAs no sistema atmosfera-espécies arbóreas-solo para PP

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Caracterização da atmosfera neste estudo apontou que PP e PEFI estão sendo impactados por compostos de HPAs, principalmente os leves (2 a 3 anéis) e os mais pesados (5 anéis). A presença majoritária dos compostos mais leves (2 e 3 anéis) nos locais de estudo era esperada, pois são encontrados na atmosfera em maiores concentrações, podendo indicar a volatilização de combustíveis fósseis. Destacam-se as proporções de compostos de 5 anéis no PEFI e PP, indicadores de emissão da queima de combustível fóssil.

PP deve receber HPAs emitidos pelas atividades industriais de Cubatão, como a queima de combustível fóssil para a geração de energia. Os HPAs presentes no PEFI devem ser oriundos da queima de combustíveis fósseis, por meio da emissão veicular.

Não foi verificada diferença na capacidade de acúmulo foliar de HPAs entre grupos sucessionais (pioneiras e não pioneiras) nos dois remanescentes de Floresta Atlântica. A sazonalidade influenciou no acúmulo de HPAs pelas espécies arbóreas, sendo mais evidente no PEFI, e parece refletir os resultados estimados de fluxo de HPAs verificados no verão e inverno dos dois locais. É importante destacar que as condições meteorológicas durante o experimento variaram entre as regiões de estudo. PP apresentou um clima mais úmido e frio que o PEFI.

As concentrações de HPAs mais leves (2-3) anéis) no solo e folhas do PEFI e de PP foram superiores às concentrações dos compostos intermediários e pesados. Porém, destacam-se também as concentrações dos compostos com 5 anéis.

As análises de mobilidade de HPAs no solo indicaram que PP apresentou maior enriquecimento desses compostos do horizonte S1 para o S2 ($S2/S1$) em comparação ao PEFI, enquanto no PEFI ocorreu maior enriquecimento de S2 para S3 ($S3/S2$).

Foi observado neste estudo que os dois locais recebem HPAs de origem antrópica, porém o PEFI recebe maiores concentrações desses compostos que o PP. Os HPAs são compostos persistentes no ambiente e, provavelmente, essa maior mobilidade e enriquecimento por HPAs do horizonte mais profundo do solo do PEFI reflete a grande concentração de poluentes que esse fragmento recebeu nos últimos 60 anos. Reforça-se a essa observação que os HPAs BbF e BkF são compostos altamente persistentes no ambiente e bons marcadores de emissões de veículos a diesel e apresentaram maior enriquecimento no horizonte do solo mais profundo (S3) do PEFI, entre os três avaliados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrantes, R.; Assunção, J.V.; Pesquero, C.R.** 2004. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. *Atmospheric Environment* 38(11): 1631–1640.
- Ahammed, G.J., Choudhary, S.P., Shuangchen Chen, S.C., Xiaojian Xia, X., Kai Shi, K., Zhou, Y., Yu, J.** 2013. Role of brassinosteroids in alleviation of phenanthrene–cadmium co-contamination-induced photosynthetic inhibition and oxidative stress in tomato. *Journal of Experimental Botany*, 64 (1):199–213.
- Akyüz, M., & Çabuk, H.** 2010. Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of The Total Environment*, 408(22): 5550–5558.
- 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.
- Alves, C.** 2005. Aerossóis: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova* 28(5): 859–870.
- Andrade S.J., Cristale J, Silva F.S., Zocolo G.J., Marchi M.R.R.** 2012. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. *Atmospheric Environment* 44: 2913-2919
- Barber, J.L.; Thomas, G.O.; Kerstiens, G.; Jones, K.C.** 2004. Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of airvegetation exchange and within-plant processing of POPs. *Environ. Pollut.* 128: 99–138.
- Barros, F., Mamede, M. M., Lopes, E.A., Jung-Mendaçolli, S.L., Kirizawa,M., Muniz,C.F.S., Makino-Watanabe, H., Chiea, S.A.C. & Melhem, T.S.** 2002. A flora fanerogâmica do PEFI: composição, afinidades e conservação. In: D.C. Bicudo, M.C. Forti & C.E.M. Bicudo (eds.). *Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo*. Imprensa Oficial, São Paulo: 95-108.
- Birgül, A., Tasdemir, Y., & Cindoruk, S. S.** 2011. Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research*, 101(1-2): 341–353.
- Boccuzzi, G.** 2017. Nitrogênio e fósforo na interface atmosfera vegetação arbórea-solo de remanescentes de Floresta Atlântica expostos a fatores de estresse ambiental. Domingos, M. Dissertação de Mestrado - Instituto de Botânica, SP.: 125.
- Bourotte, C, Forti MC, Lucas Y, Melfi A.** 2009 Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs) concentrations in urban and natural forest soils in the Atlantic Forest (São Paulo State). *Anais da Academia Brasileira de Ciências* (2009) 81(1): 127-136.

- Bourotte, C., Forti, M.-C., Taniguchi, S., Bicego, M. C., & Lotufo, P. A.** 2005. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(21): 3799–3811.
- Brandão, S. E.** 2016. Potencial redox de árvores nativas do domínio da Mata Atlântica, em São Paulo, expostas a perturbações ambientais. Domingos, M. Dissertação de Mestrado - Instituto de Botânica, SP.: 87.
- Braun, A.; Shah, N.; Huggins, F. E.; Huffman, G. P.; Wirick, S.; Jacobsen, C.; Kelly, K.; Sarofim, A. F.** 2004. Study of diesel PM with X-ray microspectroscopy. *Fuel* 83: 997–1000.
- Brevik, K.; Vestreng, V.; Rozovskaya, O.; Pacyna, J.M.** 2006. Atmospheric emissions of some POPs in Europe: a discussion of existing inventories and data needs. *Environmental Science & Policy* 9 (7-8): 663–674.
- Brunekreef, B., & Holgate, S. T.** 2002. Air pollution and health. *The Lancet*, 360(9341): 1233–1242.
- Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.-J., Caballero, G., Barceló, D., Jones, K.C.,** 2011. Ubiquitous Net volatilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil and parameters influencing their soil-air partitioning. *Environment Science & Technology* 45 (11): 4740-4747.
- Callén MS, López JM, Iturmendi A, Mastral AM.** 2013. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution* 183: 166-174.
- Callén, M.S.; Cruz, M.T.; López, J.M.; Mastral, A.M.** 2011. PAH in airborne particulate matter. Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing Technology* 92(2): 176–182.
- Callén, M.S.; Cruz, M.T.; López, J.M.; Murillo, R.; Navarro, M.V.; Mastral, A.M.** 2008. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 73 (8): 1357–1365.
- Cambra-López, M.; Aarnink, A.J.A.; Zhao, Y.; Calvet, S.; Torres, A.G.** 2010. Airborne particulate matter from livestock production systems: A review of an air pollution problem. *Environmental Pollution* 158: 1–17.
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental).** 2014. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf> acessado em: 20 de fevereiro de 2019
- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental).** 2014. Emissões veiculares no estado de São Paulo. Disponível em: <http://veicular.cetesb.sp.gov.br/relatorios-e-publicacoes/> (acessado em 20-II- 2019)

- Cetin, B.** 2016. Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects. *Science of The Total Environment*, 560-561, 160–169.
- Collins, C., Fryer, M., Grosso, A.**, 2006. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40: 45-52.
- Collins, C.D., Martin, I., Doucette, W.**, 2011. Plant uptake of xenobiotics. In: Schröder, P., Collins, C.D. (Eds.), *Organic Xenobiotics and Plants: from Mode of Action to Ecophysiology*. Springer Press, Dordrecht: 3-16.
- Collins, C.; Fryer, M.; Grosso, A.** 2006. Plant Uptake of non-ionic Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40: 45–52.
- Cousins, I. T., Beck, A. J., & Jones, K. C.** 1999. A review of the processes involved in the exchange of semi-volatile organic compounds (SVOC) across the air–soil interface. *Science of The Total Environment*, 228(1): 5–24.
- Dallarosa, J.; Teixeira, E.C.; Meira, L.; Wiegand, F.** 2008. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. *Atmospheric Research* 89: 76–92.
- De Luca, G., Furesi, A., Leardi, R., Micera, G., Panzanelli, A., Costantina Piu, P., Sanna, G.**, 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in the sediments of the Porto Torres Harbor (Northern Sardinia, Italy). *Mar. Chem.* 86: 15-32.
- De Nicola, F., Baldantoni, D., Alfani, A.** 2014. PAHs in decaying *Quercus ilex* leaf litter: Mutual effects on litter decomposition and PAH dynamics. *Chemosphere*, 114: 35-39.
- De Nicola, F.; Maisto, G.; Prati, M.V.; Alfani, A.** 2008. *Environmental Pollution* 153: 376–383.
- 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.
- Desalme, D., Binet, P., & Chiapusio, G.** 2013. Challenges in Tracing the Fate and Effects of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition in Vascular Plants. *Environmental Science & Technology*, 47(9): 3967–3981.
- Dias, A. P. L.**, 2015. Aporte e remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fragmentos florestais na região metropolitana de Campinas – SP. Domingos, M. Tese de Doutorado – Instituto de Botânica, São Paulo.
- Dias, A. P. L., Rinaldi, M. C. S., & Domingos, M.** 2016. Foliar accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in native tree species from the Atlantic Forest (SE-Brazil). *Science of The Total Environment*, 544: 175–184.

- DIRECTIVE 2004/107/EC** of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.
- Doick, K.J., Klingelmann, E., Burauel, P., Jones, K.C., Semple, K.T.,** 2005. Long-term fate of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in an agricultural soil. *Environ. Sci. Technol.* 39: 3663-3670.
- Domingos M., Klumpp A., Klumpp G.** 2009. 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:165-185.
- Domingos, M., Bourotte, C., Klumpp, A., Klumpp, G. & Forti, M.C.** 2002. Impactos da poluição atmosférica sobre remanescentes florestais. In: D.C. Bicudo, M.C. Forti & C.E.M. Bicudo (eds.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo. Imprensa Oficial, São Paulo: 221-250.
- Domingos, M., Bulbovas, P., Camargo, C. Z. S., Aguiar-Silva, C., Brandão, S. E., Dafré-Martinelli, M., ... Figueiredo, A. M. G.** 2015. Searching for native tree species and respective potential biomarkers for future assessment of pollution effects on the highly diverse Atlantic Forest in SE-Brazil. *Environmental Pollution*, 202: 85–95.
- Dudhagara, D. R., Rajpara, R. K., Bhatt, J. K., Gosai, H. B., Sachaniya, B. K., & Dave, B. P.** 2016. Distribution, sources and ecological risk assessment of PAHs in historically contaminated surface sediments at Bhavnagar coast, Gujarat, India. *Environmental Pollution*, 213: 338–346.
- Duedahl-Olesen, L.** 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in foods. *Persistent Organic Pollutants and Toxic Metals in Foods*, Woodhead Publishing Limited: 308–333.
- EMBRAPA (Centro Nacional de Pesquisas de Solos).** 2006. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2ed. EMBRAPA-SPI, Rio de Janeiro, Brasil.
- EMBRAPA (Centro Nacional de Pesquisas de Solos).** 2009. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2ed. EMBRAPA-SPI, Rio de Janeiro, Brasil.
- Esposito, M.P., Nakazato, R.K., Pedroso, A.N.V., Lima, M.E.L., Figueiredo, M.A., Diniz, A.P., Kozovits, A.R., Domingos, M.** 2018. Oxidant-antioxidant balance and tolerance against oxidative stress in pioneer and non-pioneer tree species from the remaining Atlantic Forest. *Science of the Total Environment* 625: 382–393.
- Fantke, P., Arnot, J.A., Doucette, W.J.** 2016. Improving plant bioaccumulation science through consistent reporting of experimental data. *Journal of Environmental Management* 181: 374-384.

- Fantke, P., Charles, R., Alencastro, L. F. de, Friedrich, R., & Jolliet, O.** 2011. Plant uptake of pesticides and human health: Dynamic modeling of residues in wheat and ingestion intake. *Chemosphere*, 85(10): 1639–1647.
- Favaretto, V. F., Martinez, C. A., Soriani, H. H., & Furriel, R. P. M.** 2011. Differential responses of antioxidant enzymes in pioneer and late-successional tropical tree species grown under sun and shade conditions. *Environmental and Experimental Botany*, 70(1): 20–28.
- Fellet, G., Poscic, F., Licen, S., Marchiol, L., Musetti, R., Tolloi, A., Barbieri, P., Zerbi, G.** 2016. PAHs accumulation on leaves of six evergreen urban shrubs: A field experiment. *Atmospheric Pollution Research* 7: 915-924.
- FENGER, J.** 2009. Air pollution in the last 50 years – From local to global. *Atmospheric Environment* 43: 13-22.
- Fernandes, A.J., Reis, L.A.M. & Carvalho, A.** 2002. Caracterização do meio físico. In: D.C. Bicudo, M.C. Forti & C.E.M. Bicudo (eds.). *Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, unidade de conservação que resiste à urbanização de São Paulo*. Imprensa Oficial, São Paulo: 49-62.
- Finizio, A.; Mackay, D.; Bidleman, T.; Harner, T.** 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31(15): 2289–2296.
- Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T. K., & Ahn, Y.** 2016. Current State of Knowledge in Microbial Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A Review. *Frontiers in Microbiology*, 7.
- Guarieiro, A.L.N., Santos, J.V.S., Eiguren-Fernandez, A., Torres, E.A., da Rocha, G.O., de Andrade, J.B.,** 2014. Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. *Fuel* 116: 490 – 97.
- 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: antiga Estação Biológica do Alto da Serra*. Instituto de Botânica, São Paulo: 39.51.
- Howsam, M., Jones, K.C., Ineson, P.,** 2001. Dynamics of PAH deposition, cycling and storage in a mixed-deciduous (*Quercus-Fraxinus*) woodland ecosystem. *Environ. Pollut.* 113: 163–176.
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Tidridge, P., Waterhouse, K.S., Johnston, A.E.,** 1989. Polynuclear aromatic hydrocarbons in an agricultural soil: long-term changes in profile distribution. *Environ. Pollut.* 56: 337-351.
- Kacmaz, S.** 2019. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Flour, Bread, and Breakfast Cereals. *Flour and Breads and Their Fortification in Health and Disease Prevention*: 13–20.

- Karaca, G.** 2015. Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Concentrations in Soils from Bursa, Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70(2): 406–417.
- Kaupp, H., Blumenstock, M., McLachlan, M.S.,** 2000. Retention and mobility of atmospheric particle-associated organic pollutant PCDD/Fs and PAHs in maize leaves. *New Phytol.* 148: 473-480.
- Klimkowicz-Pawlas, A., Smreczak, B., & Ukalska-Jaruga, A.** 2016. The impact of selected soil organic matter fractions on the PAH accumulation in the agricultural soils from areas of different anthropopressure. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(12): 10955–10965.
- Komprdová, K., Komprda, J., Menšík, L., Vaňková, L., Kulhavý, J., Nizzetto, L.** 2016. The influence of tree species composition on the storage and mobility of semivolatile organic compounds in forest soils. *Science of the Total Environment* 553: 532–540.
- Kováts, N., Ács, A., Ferincz, Á., Kovács, A., Horváth, E., Kakasi, B., Gelencsér, A.** 2013. Ecotoxicity and genotoxicity assessment of exhaust particulates from diesel-powered buses. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(10): 8707–8713.
- Krauss, M. Et Al.** 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution* 135: 143–154.
- Kuśmierz, M., Oleszczuk, p., Kraska, p., Pałys, E., Andruszczak, S.** 2016. Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar-amended soil. *Chemosphere*, 146: 272-279.
- Landrigan, P. J., Sly, J. L., Ruchirawat, M., Silva, E. R., Huo, X., Diaz-Barriga, F., Sly, P. D.** 2016. Health Consequences of Environmental Exposures: Changing Global Patterns of Exposure and Disease. *Annals of Global Health*, 82(1): 10-19.
- Latimer, J.S.; Zheng, J.** 2003. The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. In: *PAHs: An ecotoxicological perspective*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-56024-3: 9–33, 389.
- Lehndorff, E., & Schwark, L.** 2009. Biomonitoring airborne parent and alkylated three-ring PAHs in the Greater Cologne Conurbation I: Temporal accumulation patterns. *Environmental Pollution*, 157(4): 1323–1331.
- Lehndorff, E., Schwark, L.** 2004. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler - Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Atmos. Environ.* 38: 3793-3808.
- Li, Q., Song, C., & Mao, H.** 2018. Particulate Matter and Public Health. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. *Encyclopedia of Environmental Health*, 2nd Edition: 1-6.
- Liu, Y., Gao, Y., Yu, N., Zhang, C., Wang, S., Ma, I., Zhao, J., Lohmann, R.** 2015. Particulate matter, gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

in an urban traffic tunnel of China: Emission from on-road vehicles and gas-particle partitioning. *Chemosphere* 134: 52-59.

- Liu, Y., Wang, S.Y., Lohmann, R., Yu, N., Zhang, C.K., Gao, Y., Zhao, J.F., Ma, L.M.,** 2015. Source apportionment of gaseous and particulate PAHs from traffic emission using tunnel measurements in Shanghai, China, *Atmos. Environ. Times* 107: 129 – 136.
- Loehle, C., LeBlanc, D.,** 1996. Model-based assessments of climate change effects on forests: a critical review. *Ecol. Model.* 90: 1–31.
- Maisto, G., De Nicola, F., Prati, M.V., Alfani, A.,** 2004. Leaf and soil accumulation in an urban area of the Mediterranean region (Naples-Italy). *Fresen. Environ. Bull.* 13: 1263–1268.
- Maliszewska-Kordybach, B.** 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination. *Applied Geochemistry* 11: 121-127.
- Marsili, M., Stracquadanio, M.,** 2011. The epicuticular wax of *Laurusnobilis* leaves as a passive sampler of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Fresen. Environ. Bull.* 10, pp.26–30.
- Meire, R. O., Azeredo, A., Pereira, M. de S., Torres, J. P. M., & Malm, O.** 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons assessment in sediment of national parks in southeast Brazil. *Chemosphere*, 73(1): 180-185.
- Miguel, A.H.** 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 32: 450–455.
- Nizzetto, L., Pastore, C., Liu, X., Camporini, P., Sroppiana, D., Herbert, B., Boschetti, M., Zhang, G., Brivio, P.A., Jones, K.C., Di Guardo, A.,** 2008. Accumulation parameters and seasonal trends for PCBs in temperate and boreal forest plant species. *Environmental Science & Technology* 42: 5911-5916.
- Odabasi, M., Falay, E.O., Tuna, G., Altioek, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Abdurrahman, B., Tolunay, D., Elbir, T.** 2015. Biomonitoring the Spatial and Historical Variations of Persistent Organic Pollutants (POPs) in an Industrial Region. *Environ. Sci. Technol.*, 49 (4) : 2105–2114.
- Ohura, T., Suhara, T., Kamiya, Y., Ikemori, F., Kageyama, S., Nakajima, D.** 2019. Distributions and multiple sources of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons in the air over Japan. *Science of the Total Environment* 649: 364–371.
- Ohura, T., Amagai, T., Fusaya, M., Matsushita, H.** 2004. Spacial Distributions and Profiles of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Two Industrial Cities in Japan, *Environ. Sci. Technol.* 38, 49-5 5, 2.

- Ötvös, E., Kozák, I.O., Fekete, J., Sharma, V.K., Tuba, Z.** 2004. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum cupressiforme*) in Hungary. *Science of the Total Environment* 330: 89–99.
- Park, K. S., Sims, R. C., Dupont, R. R., Doucette, W. J., & Matthews, J. E.** 1990. Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9(2) : 187-195.
- Paterson, S.; Mackay, D.; Gladmann, A.** 1991. A fugacity model of chemical uptake by plants from soil and air. *Chemosphere* 23: 539-565.
- Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T. A., & Hofmann, T.** (2008). Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*, 72(10): 1594-1601.
- Pignatello, J. J., Kwon, S., & Lu, Y.** 2006. Effect of Natural Organic Substances on the Surface and Adsorptive Properties of Environmental Black Carbon (Char): Attenuation of Surface Activity by Humic and Fulvic Acids. *Environmental Science & Technology*, 40(24): 7757-7763.
- Pongpiachan, S., Hattayanone, M., Cao, J.,** 2017a. Effect of agricultural waste burning season on PM 2.5 -bound polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels in Northern Thailand. *Atmospheric Pollution Research* 8: 1069 -1080.
- Prather, K.A.; Hatch, C.D.; Grassian, V.H.** 2008. Analysis of Atmospheric Aerosols. *Annual Review of Analytical Chemistry* 1: 485–514.
- Quilliam, R.S., Rangecroft, S., Emmett, B.A., Deluca, T.H., Jones, D.L.,** 2013. Is biochar a source or sink for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) compounds in agricultural soils? *GCB Bioenergy* 5: 96-103.
- Raaschou-Nielsen, O., Beelen, R., Wang, M., Hoek, G., Andersen, Z. J., Hoffmann, B. Dimakopoulou, K.** 2016. Particulate matter air pollution components and risk for lung cancer. *Environment International*, 87: 66–73.
- Ravindra, K.; Sokhi, R.; Grieken, R.V.** 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42: 2895–2921.
- Rhead, M. M., & Hardy, S. A.** 2003. The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions☆. *Fuel*, 82(4): 385–393.
- Rinaldi, M. C. S., Domingos, M., Dias, A. P. L., Esposito, J. B. N., Pagliuso, J. D.** 2012. Leaves of *Lolium multiflorum* “Lema” and tropical tree species as biomonitors of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 79: 139–147.
- Rolim, G. de S., Camargo, M. B. P. de, Lania, D. G., & Moraes, J. F. L. de.** 2007. Classificação climática de Köppen e de Thornthwaite e sua aplicabilidade na determinação de zonas agroclimáticas para o estado de São Paulo. *Bragantia*, 66(4): 711–720.

- Rodriguez, J.H.; Pignata, M.L.; Fangmeier, A.; Klumpp, A.** 2010. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM10 monitoring stations in Stuttgart (Germany). *Chemosphere* 80: 208–215.
- 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: 83-98.
- 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: 29-48.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.** 1998. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. John Wiley & Sons: 1326.
- Shen, G., Xue, M., Wei, S., Chen, Y., Zhao, Q., Li, B., ... Tao, S.** 2013. Influence of fuel moisture, charge size, feeding rate and air ventilation conditions on the emissions of PM, OC, EC, parent PAHs, and their derivatives from residential wood combustion. *Journal of Environmental Sciences*, 25(9) : 1808–1816.
- Simonich, S.L.; Hites, R.A.** 1995. Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science* 269: 1851-1854.
- St-Amand, A.D.; Mayer, P.M.; Blais, J.M.** 2009. Modeling PAH uptake by vegetation from the air using field measurements. *Atmospheric Environment* 43: 4283–4288.
- Tasdemir, Y. & Esen, F.** 2007. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment*, 41 (6) : 1288-1301.
- Terzaghi, E., Wild, E., Zacchello, G., Cerabolini, B.E.L., Jones, K.C., Di Guardo, A.,** 2013. Forest filter effect: role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs. *Atmos. Environ.* 74: 378-384.
- Thanga, P.Q., Kima, S.-J., Leea, S.J., Yec, J., Seod, Y.-K., Baeke, S-O., Choia, S-D.** 2019. Seasonal characteristics of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a petrochemical and oil refinery industrial area on the west coast of South Korea. *Atmospheric Environment* 198: 398-406.
- Tian, L., Yin, S., Ma, Y., Kang, H., Zhang, X., Tan, H., ... Liu, C.** 2019. Impact factor assessment of the uptake and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by plant leaves: Morphological characteristics have the greatest impact. *Science of The Total Environment*, 652: 1149–1155.
- Tomašević, M., Vukmirović, Z., Rajšić, S., Tasić, M., & Stevanović, B.** 2005. Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area. *Chemosphere*, 61(6): 753–760.

- Trapp, S., Legind, C.N.**, 2011. Uptake of organic contaminants from soil into vegetables and fruits. In: Swartjes, F.A. (Ed.), *Dealing with Contaminated Sites – from Theory towards Practical Application*. Springer Press, Dordrecht: 369-408.
- US EPA**. 2008. Dibutyl Phthalate (CASRN 84-74-2). Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. Available: [http:// www.epa.gov/iris/subst/0038.htm](http://www.epa.gov/iris/subst/0038.htm) (accessed 12-III-2008].
- US EPA**. 2001a. Code of Federal Regulations. Appendix J to Part 50 – Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM₁₀ in the Atmosphere. C.F.R. 40: 50.
- US EPA**. 2001b. Code of Federal Regulations. Appendix L to Part 50 – Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as PM_{2.5} in the Atmosphere. C.F.R. 40: 50.
- US EPA**. 1996. Method 3510C. Separatory Funnel Liquid–Liquid Extraction. Disponível em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3510c.pdf>. (Acessado 14-IV-2017)
- Van Brummelen, T.C., Verweij, R.A., Wedzinga, S.A., Van Gestel, C.A.M.**, 1996. Enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons in forest soils near a blast furnace plant. *Chemosphere* 32: 293–314.
- Vasconcellos, P. C., Zacarias, D., Pires, M. A. F., Pool, C. S., & Carvalho, L. R. F.** 2003. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 37(21: 3009–3018.
- Vasconcellos, P.C., Souza, D.Z., Sanchez-Ccoyllo, O., Bustillos, J.O.V., Lee, H., Santos, F.C., Nascimento, K.H., Araújo, M.P., Saarnio, K., Teinilä, K., Hillamo, R.** 2010. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment* 408: 5836–5844.
- 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: 124.
- Wang, F., Lin, T., Li, Y., Ji, T., Ma, C., Guo, Z.**, 2014. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} over the East China Sea, a downwind domain of East Asian continental outflow. *Atmos. Environ.* 92: 484 – 492.
- Wang, M.J., & Jones, K. C.** 1994. Behaviour and fate of chlorobenzenes (CBs) introduced into soil-plant systems by sewage sludge application: A review. *Chemosphere*, 28(7): 1325–1360.
- Wang, Q., Liu, M., Li, Y., Liu, Y., L, S., Ge, R.** 2016. Dry and wet deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and comparison with typical media in urban system of Shanghai, China. *Atmospheric Environment* 144: 175 – 181.

- Wang, C., Wu, S., Zhou, S., Wang, H., Li, B., Chen, H., ... Shi, Y.** 2015. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk. *Science of The Total Environment*, 527-528: 375–383.
- Wang, W., Massey Simonich, S. L., Xue, M., Zhao, J., Zhang, N., Wang, R., Jun, C., Tao, S.** 2010. Concentrations, sources and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Beijing, Tianjin and surrounding areas, North China. *Environmental Pollution*, 158(5): 1245–1251.
- Wang, Z., Liu, S., Zhang, T.** 2019. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil horizon from high-altitude mountains in Northeastern China. *Chemosphere* 225: 93-103.
- Warneck, P.,** 1999. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, second ed. Academic Press, New York. 444.
- Wilcke W.** 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbon storage in a typical Cerrado of the Brazilian savanna. *J. Environ. Qual.* 33: 946–955.
- Wild, S.R.; Jones, K.C.** 1995. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, Volume 88, Issue 1, 1995: 91–108.
- Xu, S.S., Liu, W.X., Tao, S.,** 2006. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in China. *Environmental Science and Technology* 40: 702–708.
- Yang, B., Liu, S., Liu, Y., Li, X., Lin, X., Liu, M., & Liu, X.** 2017. PAHs uptake and translocation in *Cinnamomum camphora* leaves from Shanghai, China. *Science of The Total Environment*, 574: 358-368.
- Yunker, M.B. et al.** 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33: 489 - 515.
- Zhang, H. B., Luo, Y. M., Wong, M. H., Zhao, Q. G., & Zhang, G. L.** 2006. Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils. *Environmental Pollution*, 141(1): 107–114.
- Zhu, L.; Lu, H.; Chen, S.; Amagai, T.** 2009. Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials* 162: 1165–1170.