

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
AMBIENTAL

OTÁVIO LUIZ GUSSO MAIOLI

**PARÂMETROS BIOQUÍMICOS INDICADORES DA
QUALIDADE DO AR DAS ESPÉCIES
Licania tomentosa (Benth.) E *Bauhinia forficata* (Link.)
NO BIOMONITORAMENTO DA REGIÃO DA GRANDE
VITÓRIA, ES/BRASIL**

VITÓRIA

2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

OTÁVIO LUIZ GUSSO MAIOLI

**PARÂMETROS BIOQUÍMICOS INDICADORES DA
QUALIDADE DO AR DAS ESPÉCIES
Licania tomentosa (Benth.) e *Bauhinia forficata* (Link.)
NO BIOMONITORAMENTO NA REGIÃO DA GRANDE
VITÓRIA, ES/BRASIL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Ciências em Engenharia Ambiental, na área de concentração em Poluição do Ar.
Orientador: Prof^ª Dr^ª Jane Meri Santos

VITÓRIA

2006



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental

**PARÂMETROS BIOQUÍMICOS INDICADORES DA QUALIDADE DO AR
DAS ESPÉCIES *Licania tomentosa* (Benth.) e *Bauhinia forficata* (Link.) NO
BIOMONITORAMENTO NA REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA,
ES/BRASIL**

OTÁVIO LUIZ GUSSO MAIOLI

Prof^ª. Dr^ª. Jane Meri Santos
Orientadora - PPGEA/UFES

Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini
Co-orientador - PPGEA/UFES

Prof. Dr. Neyval Costa Reis Júnior
Examinador Interno - PPGEA/UFES

Prof^ª.Dr^ª. Josanidia Santana Lima
Examinadora Externa - UFBA

Coordenadora do PPGEA: Prof^ª. Dr^ª. Jane Meri Santos

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Vitória, 24 de fevereiro de 2006
Av. Fernando Ferrari 514, Campus Universitário, Goiabeiras – Vitória – ES – CEP 29075-910 – Tel (27) 3335 2648

A Deus,

Aos familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais José Luiz Maioli e Creusa Maria Gusso Maioli pelo apoio e dedicação.

A minha orientadora Jane Meri Santos pela oportunidade, apoio, compreensão e pelos conhecimentos adquiridos durante anos de pesquisa.

Aos professores Neyval Costa Reis Júnior e Sérgio Túlio Alves Cassini pelas críticas e sugestões científicas prestadas.

Aos amigos Mauro Dalmazo Machado, Daniela Bertolini Depizzol, Lucia Helena Sagrillo Pimassoni, Miriam Aparecida Ignácio de Almeida, Gilsiane Nogueira do Nascimento, Franchesca Souza Freire e Priscila Maria Gomes da Fonseca pela inestimável colaboração durante as fases de coletas, análises e cálculos.

À administração da Reserva Biológica de Duas Bocas, IEMA, SEAMA e LABSAN pelo suporte para realização do trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pelos ensinamentos.

Aos amigos do mestrado e da graduação em Engenharia Ambiental e Química, pela convivência e amizade.

Aos amigos e companheiros da UFES e do CEFETES pelo carinho e amizade.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa de estudos

A todos que, direta e indiretamente me ajudaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Fontes e efeitos de poluentes atmosféricos.....	24
Tabela 2.	Efeitos do ozônio sobre a saúde humana (STERN, 1984).	31
Tabela 3.	Concentrações mínimas para alterações em tabaco, legumes e orquídeas (STERN,1984).....	32
Tabela 4.	Diretrizes para os valores de padrões individuais de poluentes atmosféricos baseados nos efeitos em vegetais terrestres (WHO 2000).	34
Tabela 5.	Padrões primários e secundários (Resolução CONAMA N° 03/1990).....	35
Tabela 6.	Principais fontes de Poluentes atmosféricos na RGV (SEAMA, 2004).....	47
Tabela 7.	Resultado dos parâmetros do solo.	73
Tabela 8.	Análise acumulativa das concentrações de ozônio (SUM0, AOT40 e SUM60).....	77
Tabela 9.	Informações sobre os indivíduos da espécie <i>Licania tomentosa</i>	129
Tabela 10.	Informações sobre os indivíduos da espécie <i>Bauhinia forficata</i>	130
Tabela 11.	Parâmetros para o solo.....	134
Tabela 12.	Resultados das análises foliares para oiti na 1ª Campanha.	135
Tabela 13.	Resultados das análises foliares para pata-de-vaca na 1ª Campanha.	135
Tabela 14.	Resultados das análises foliares para oiti na 2ª Campanha.	135
Tabela 15.	Resultados das análises foliares de B-caroteno e clorofila para oiti na 2ª Campanha.	136
Tabela 16.	Resultados das análises foliares para pata-de-vaca na 2ª Campanha.	136

Tabela 17.	Resultados das análises foliares para B-caroteno e clorofila para pata-de-vaca na 2ª Campanha.	136
Tabela 18.	Resultados das análises foliares para oiti na 3ª Campanha.	137
Tabela 19.	Resultados das análises foliares de B-caroteno e clorofila para oiti na 3ª Campanha.	137
Tabela 20.	Resultados das análises foliares para pata-de-vaca na 3ª Campanha.	137
Tabela 21.	Resultados das análises foliares para B-caroteno e clorofila para pata-de-vaca na 3ª Campanha.	138
Tabela 22.	Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para oiti na 1ª Campanha.....	139
Tabela 23.	Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para pata-de-vaca na 1ª Campanha.	139
Tabela 24.	Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para oiti na 2ª Campanha.....	139
Tabela 25.	Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para pata-de-vaca na 2ª Campanha.	140
Tabela 26.	Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para oiti na 2ª Campanha.....	140
Tabela 27.	Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para pata-de-vaca na 3ª Campanha.	140

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Visão superficial (a) e visão transversal (b) do estômato e da epiderme. (FONSECA,2000) 22
- Figura 2.** Concentrações diárias de NO, NO₂ e O₃ (LORA, 2002)..... 29
- Figura 3.** Mecanismo do ascorbato-glutationa. Fonte: SHARMA e DAVIS (1997)..... 37
- Figura 4.** Injúrias foliares causados por ozônio. (a) *Centaurea nigra*, antes do ataque do ozônio. (b) *Centaurea nigra*, após ataque do ozônio. (c) *Centauria scabiosa*, antes do ataque do ozônio. (d) *Centauria scabiosa*, após ataque do ozônio. (e) *Rumex acetosa*, antes, durante e após o ataque do ozônio. (f) *Sambucus racemosa*, antes do ataque do ozônio. (g) *Sambucus racemosa*, após o ataque do ozônio. Fonte: MANNING e GODZIK (2003)..... 41
- Figura 5.** Região Metropolitana da Grande Vitória-ES (Fonte: IPES, 2005). 45
- Figura 6.** Médias diárias das concentrações horárias de PM₁₀ nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para PM₁₀. 50
- Figura 7.** Médias diárias das concentrações horárias de SO₂ nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para SO₂. 51
- Figura 8.** Médias horárias das concentrações NO₂ nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para NO₂. 52
- Figura 9.** Médias horárias das concentrações NO₂ nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras (com dados invalidados a partir de 11/2004), (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para NO₂. 53
- Figura 10.** Evolução temporal do campo de concentração de poluentes ao nível do solo na RGV para o dia 20/10/2000: (a) 00:30, (b) 06:30, (c) 12:30 e (d) 18:30. 54
-

Figura 11.	Médias horárias das concentrações O ₃ nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para O ₃	56
Figura 12.	Médias horárias das concentrações O ₃ nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá (dados invalidados a partir de 07/2005), (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para O ₃	57
Figura 13.	Estações de monitoramento e Reserva Ecológica de Duas Bocas.....	59
Figura 14.	Reserva Ecológica de Duas Bocas.....	60
Figura 15.	<i>Licania tomentosa</i> , de nome popular oiti. Fonte: (LORENZI, 2000)	62
Figura 16.	<i>Bauhinia forficata</i> , de nome popular pata-de-vaca. Fonte: (LORENZI, 2000)	62
Figura 17.	Médias diárias das concentrações horárias de ozônio; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes.	79
Figura 18.	Médias diárias das concentrações horárias de ozônio entre 7:30h e 18:30h; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes.	80
Figura 19.	Médias diárias das concentrações horárias de ozônio entre 9:30h e 16:30h; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes.	82
Figura 20.	Médias móveis das concentrações de ozônio para 4 horas de exposição; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. Indicação de Stern (1984) em destaque (59µg/m ³). 84	
Figura 21.	a) Média mensal da máxima diária, b) Média mensal da média diária.	86
Figura 22.	Valores de pH para a espécie oiti.	89
Figura 23.	Valores de pH para a espécie pata-de-vaca.	90
Figura 24.	Valores de BCI para a espécie oiti.....	91

Figura 25.	Valores de BCI para a espécie pata-de-vaca.	92
Figura 26.	Conteúdo de Ácido Ascórbico para a espécie oiti.....	93
Figura 27.	Conteúdo de Ácido Ascórbico para a espécie pata-de-vaca.....	94
Figura 28.	Atividade de peroxidase para a espécie oiti.....	96
Figura 29.	Atividade de peroxidase para a espécie pata-de-vaca.	97
Figura 30.	Teores de clorofilas e β -caroteno para a espécie oiti em Dez/2004 e Ago/2005. .	99
Figura 31.	Clorofila A/B para a espécie oiti em Dez/2004 e Ago/2005.	100
Figura 32.	Teores de clorofilas e β -caroteno para a espécie pata-de-vaca em Dez/2004 e Ago/2005.	101
Figura 33.	Clorofila A/B para a espécie pata-de-vaca em Dez/2004 e Ago/2005.	102
Figura 34.	Correlações de parâmetros bioquímicos do oiti com ozônio. a) Influência do AOT-40 nos teores de ácido ascórbico. A) Influência do AOT-40 na clorofila total. c) Influência do SUM-60 na clorofila total.....	106
Figura 35.	Influência do SUM-0 de ozônio na atividade de peroxidase do oiti.	107
Figura 36.	Correlações do BCI da pata-de-vaca com ozônio. a) Influência do SUM-0. b) Influência do AOT-40.	108
Figura 37.	Correlações de clorofila total da pata-de-vaca com ozônio. a) Influência do SUM-0 na clorofila total. a) Influência do AOT-40 na clorofila total. c) Influência do AOT-40 na clorofila total medida no inverno (Ago/2005). d) Influência do AOT-40 na clorofila total medida no verão (Dez/2004).	109
Figura 38.	Interface do programa para o cálculo da concentração de ozônio, denominado de “Environmental Calculations”.....	131

SUMÁRIO

RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3 BIOINDICAÇÃO DA QUALIDADE DO AR	20
3.1 ENTRADA DE POLUENTES NAS PLANTAS	21
3.2 BIOMONITORAMENTO PASSIVO X ATIVO	24
4 O OZÔNIO.....	27
4.1 FORMAÇÃO E REAÇÕES QUÍMICAS.....	28
4.2 IMPACTO NA SAÚDE HUMANA, ANIMAIS E MATERIAS.....	30
4.3 IMPACTOS NA VEGETAÇÃO	32
4.4. DIRETRIZES E PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	33
5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	36
6 REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA (RGV).....	45
6.1 CARACTERIZAÇÃO DA GRANDE VITÓRIA.....	45
6.1.1 Fatores político-sócio-econômicos.....	45
6.1.2 Relevô	46
6.1.3 Clima e condições meteorológicas.....	46
6.2 QUALIDADE DO AR.....	47
6.2.1 Fontes de poluição atmosférica.....	47
6.2.2 Concentração de poluentes	48
6.3 VEGETAÇÃO	58

7 METODOLOGIA.....	59
7.1 ESCOLHA DOS LOCAIS	59
7.2 ESPÉCIES ESCOLHIDAS.....	61
7.2.1 <i>Licania tomentosa</i>	63
7.2.1 <i>Bauhinia forficata</i>	63
7.3 DETERMINAÇÃO DOS NUTRIENTES DO SOLO	64
7.4 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO	65
7.5 COLETA DAS FOLHAS	67
7.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS NAS FOLHAGENS	67
7.6.1 <i>Determinação do pH e da capacidade de tamponamento (BCI)</i>	68
7.6.2 <i>Determinação do conteúdo de ácido ascórbico</i>	68
7.6.3 <i>Determinação da atividade de peroxidase não-específica</i>	69
7.6.4 <i>Determinação de clorofilas A e B , clorofila total, clorofila A/B e β-caroteno</i>	70
7.7 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO	71
8 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
8.1 QUALIDADE DO SOLO DOS LOCAIS MONITORADOS.....	72
8.2 ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO	75
8.2.1 <i>SUM-0, AOT-40 e SUM-60</i>	75
8.2.2 <i>Médias diárias</i>	77
8.2.3 <i>Média móvel</i>	83
8.2.4 <i>Médias mensais</i>	85
8.3 PARÂMETROS BIOQUÍMICOS	87
8.3.1 <i>pH</i>	88
8.3.2 <i>BCI</i>	91
8.3.3 <i>Ácido ascórbico</i>	93
8.3.4 <i>Atividade de peroxidase</i>	95
8.3.5 <i>Clorofilas e β-caroteno</i>	98
8.4 ANÁLISE DA VARIABILIDADE ANUAL (2003/2004) DOS PARÂMETROS BIOQUÍMICOS	102

8.5 ANÁLISE DA VARIABILIDADE SAZONAL (VERÃO/INVERNO) DOS PARÂMETROS BIOQUÍMICOS.....	103
8.6 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NAS ALTERAÇÕES BIOQUÍMICAS	105
8.6.1 <i>Comparações utilizando valores acumulativos das concentrações de ozônio.....</i>	<i>105</i>
8.6.2 <i>Comparações utilizando médias das concentrações de ozônio</i>	<i>110</i>
8.7 ANÁLISE DA VARIABILIDADE DOS PARÂMETROS ENTRE AS ESPÉCIES.....	112
9 CONCLUSÕES.....	113
10 RECOMENDAÇÕES.....	116
11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
APÊNDICES	129
APÊNDICE A – INFORMAÇÕES E LOCALIZAÇÃO DAS ÁRVORES.	129
APÊNDICE B - PROGRAMA PARA DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO.	131
APÊNDICE C – MATERIAIS E REAGENTES.....	132
APÊNDICE D – PARÂMETROS PARA O SOLO	134
APÊNDICE E – RESULTADOS DAS ANÁLISES FOLIARES	135
APÊNDICE F - COMPARAÇÕES MÚLTIPLAS PELO TESTE TUKEY	139

RESUMO

Foram analisados parâmetros bioindicadores como pH, ácido ascórbico, capacidade de tamponamento, atividade de peroxidase, clorofilas A, B e β -caroteno, a fim de relacionar o nível de estresse de 02 espécies arbóreas com as concentrações ambientais de ozônio troposférico na região da Grande Vitória (RGV). As espécies estudadas foram *Licania tomentosa* (Benth.) e *Bauhinia forficata* (Link.). Compararam-se as concentrações dos parâmetros bioindicadores nas folhas das espécies entre bairros com consideráveis índices de poluição (Enseada do Suá, Laranjeiras, Ibes) e a Reserva Ecológica de Duas Bocas, considerada como região livre da carga de poluentes. Para a RGV os valores máximos de ozônio (O_3) para o período de exposição de 4 horas são de $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e estão acima dos valores mínimos propostos por Stern et al (1984) que causam injúrias às espécies vegetais como legumes, orquídeas e tabaco ($59 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Foram realizadas 3 campanhas de análises bioquímicas (Outubro/Novembro/2003, Dezembro/2004 e Agosto/2005), onde foi possível verificar a influência anual e sazonal das estações do ano e do ozônio nos parâmetros bioquímicos. Dez metodologias diferentes para o cálculo da concentração de ozônio foram implementadas (média diária, média diária entre 7:30h e 18:30h, média diária entre 9:30h e 16:30h, média móvel para 4 horas de exposição, média mensal da média diária, média mensal da máxima diária, SUM-0, AOT-40 e SUM-60, além da média horária). Estas metodologias podem melhorar as respostas sobre o impacto do ozônio nas alterações bioquímicas dos vegetais. Além disso, foi verificada a influência do solo dos locais em estudo, realizando uma análise de nutrientes de solo em Dezembro/2003. Parâmetros bioindicadores como pH, BCI, ácido ascórbico, atividade de peroxidase e clorofilas totais na espécie *Licania tomentosa* e; pH, BCI, ácido ascórbico, clorofila total e β -caroteno na espécie *Bauhinia forficata*, constituem potenciais indicadores de estresse causado pela poluição do ar, especialmente por ozônio. As médias móveis para 4 horas de exposição e o AOT-40 se relacionaram bem com algumas alterações bioquímicas nas espécies. Ambas as espécies têm apresentado sensibilidade à poluição atmosférica, através de alterações observadas em diferentes parâmetros bioquímicos para diferentes concentrações de ozônio.

ABSTRACT

Parameters had been analyzed bioindicators as pH, acid ascorbic, index buffering capacity (BCI), activity of peroxidase, chlorophyll, A, B and β -carotene in order to relate the level of estress of 02 plants species with the tropospheric ozone concentration ambient in the region of Grande Vitória (RGV). The studied species had been *Licania tomentosa* (Benth.) and *Bauhinia forficata* (Link.). The concentrations of the parameters had been compared bioindicators in leves of the species between quarters with considerable indices of pollution (Enseada do Suá, Laranjeiras, Ibes) and the Ecological Reserve of Duas Bocas, considered as free region of the load of pollutants. For the RGV the maximum values of ozone (O_3) for the period of exposition of 4 hours are $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and are above of the minimum values considered by Stern et al (1984) that they cause injuries to the vegetal species as vegetables, orquídeas and tobacco ($59 \mu\text{g}/\text{m}^3$). 3 campaigns of analyses had been carried through biochemists (Outubro/Novembro/2003, Dezembro/2004 and Agosto/2005), where it was possible to verify the annual and seasonal influence of the stations of the year and ozone in the parameters biochemists. Ten different methodologies for the calculation of the ozone concentration had been implemented (average daily, average daily between 7:30h and 18:30h, daily average between 9:30h and 16:30h, horary mobile average for 4 hours of exposition, monthly average of the daily average, monthly average of the daily principle, SUM-0, AOT-40 and SUM-60, beyond the horary average). These methodologies can improve the answers on the impact of ozone in the alterations biochemists of vegetables. Moreover, the influence of the ground of the places in study was verified, carrying through an analysis of nutrients of soil in Dezembro/2003. Parameters bioindicators as pH, BCI, acid ascorbic, activity of peroxidase and total chlorophyll in the species *Licania tomentosa* and; pH, BCI, acid ascorbic, total chlorophyll and β -carotene in the species *Bauhinia forficata*, constitute indicating potentials of estress caused for the pollution of air, especially for ozone. The horary mobile averages for 4 hours of exposition and the AOT-40 if relate as well as some alterations biochemists in the species. Both the species have presented sensitivity to the atmospheric pollution through alterations observed in different parameters biochemists for different ozone concentrations.

1 INTRODUÇÃO

Na atmosfera terrestre ocorrem, permanentemente, reações químicas entre substâncias provenientes de atividades naturais e antropogênicas. Estas substâncias e os produtos de suas reações encontram seu destino num corpo receptor, como por exemplo, o oceano, a superfície da Terra, os seres humanos e suas construções, os animais ou as espécies vegetais existentes no planeta. Entretanto, qualquer substância que eventualmente venha causar incômodo, desconforto ou perigo ao ser humano, aos animais, vegetais ou materiais é considerada poluente. A qualidade do ar é determinada através da quantificação das substâncias poluentes presentes na atmosfera.

A poluição atmosférica é um fenômeno decorrente, principalmente, das atividades antropogênicas. O crescimento da população e da industrialização mundial determinou um aumento sem precedentes na contaminação do ar, originando diversos efeitos prejudiciais nos ecossistemas e na saúde humana. A poluição do ar é um dos fatores que provocam diversas conseqüências como câncer, maiores taxas de mortalidade infantil (MA 1995), desenvolvimento de infecções respiratórias, asma, alergias, complicações cardiovasculares e mutações genéticas em humanos (BRAUER et al., 2002; BRUNEKREEF et al., 2002; PEREIRA et al., 2002). Dessa forma, faz-se necessário à adoção de medidas de monitoramento e controle da poluição do ar, avaliando as concentrações dos principais poluentes ou de seus possíveis precursores.

Os efeitos tóxicos da maioria dos poluentes são relativamente bem estudados, porém os efeitos da exposição a estes poluentes são pouco conhecidos. Estudos epidemiológicos, por exemplo, demandam um grande número de dados coletados durante longos períodos de tempo. Os estudos da poluição sobre os animais e os vegetais devem considerar o efeito da exposição do poluente, além do efeito tóxico, ou seja, a dosagem deste poluente (STERN, 1984).

Os vegetais são, geralmente, mais sensíveis aos contaminantes do ar que os animais e ambos mais sensíveis que os seres humanos. Segundo Fonseca (2000), os vegetais absorvem os gases da atmosfera através dos estômatos durante os processos de respiração e fotossíntese. Durante estes processos os gases poluentes também são absorvidos, causando alterações no meio foliar. Os óxidos de nitrogênio (NO, NO₂), óxidos de enxofre (SO, SO₂, SO₃) e ozônio (O₃), dentre outros, provocam danos em determinadas espécies arbóreas como alteração no crescimento, no

metabolismo e injúria nas folhagens. A poluição do ar pode provocar alterações fisiológicas, bioquímicas, anatômicas e comportamentais que podem ser associadas à presença de poluentes atmosféricos. Desse modo, respostas bioquímicas vegetais fora do padrão natural podem auxiliar na avaliação da qualidade do ar de determinadas regiões.

O método do biomonitoramento permite avaliar a resposta de organismos vivos à poluição, oferecendo vantagens como: custos reduzidos, eficiência para o monitoramento de áreas amplas e por longos períodos de tempo e, também, avaliação de elementos químicos em baixas concentrações ambientais (CARNEIRO, 2004). O biomonitoramento utiliza as respostas dadas pelas plantas (bioindicadores) para identificar e medir a concentração de poluentes através de análises bioquímicas e fisiológicas. Entretanto, outras variáveis dificultam o biomonitoramento como: idade da planta, efeitos da luz, umidade, temperatura, composição dos solos e alterações dos sistemas enzimáticos. Estas variáveis, portanto, afetam a relação efeito/causa.

A bioindicação consiste no estudo da resposta de um organismo à poluição ambiental. O biomonitoramento utiliza continuamente estas respostas dadas pelos bioindicadores para avaliar a qualidade do ar de uma região. O biomonitoramento é útil para estudos em áreas onde não se tem à disposição uma rede de monitoramento da qualidade do ar, com custos reduzidos. É de reconhecimento mundial a utilização do biomonitoramento como ferramenta na avaliação da qualidade ambiental. Trabalhos desenvolvidos concluíram que plantas como o feijoeiro (*Phaseolus vulgaris*), a mangueira (*Mangifera indica*), a tradescantia (*Tradescantia pallida*), o musgo esfagno (*Sphagnum spp.*) e o tabaco (*Nicotiana tabacum*) podem ser empregados, com sucesso, no biomonitoramento da qualidade ambiental de áreas sob influência de emissões atmosféricas de poluentes (LIMA, 2000). O biomonitoramento pode contribuir para a compreensão da distribuição espacial e temporal de poluentes atmosféricos de uma área industrial, tendo em vista que seu entendimento é crucial para a saúde humana (MORRIS et. al., 1995). O uso de vegetais como ferramenta na avaliação da qualidade do ar avalia respostas de sistemas biológicos de modo integrado, ou seja, a ação de vários poluentes ao mesmo tempo e em condições atmosféricas reais.

O grupo dos organismos monitores (biomonitor) inclui todos os seres vivos que são usados no monitoramento qualitativo e quantitativo da contaminação do ar e a sua repercussão na ecologia.

Os organismos monitores presentes no ecossistema são conhecidos como monitores passivos e os organismos introduzidos no meio são chamados de monitores ativos. Em ambos casos, os danos observados ou os resultados das análises bioquímicas e fisiológicas permitem conclusões mais ou menos acuradas relacionadas à quantificação de níveis de poluentes específicos, dependendo das metodologias utilizadas.

As plantas, em geral, são muito úteis para o monitoramento do potencial tóxico de poluentes aos seres vivos (DOMINGOS et al., 2004). A *Nicotiana tabacum*, por exemplo, é muito usada para monitorar os níveis de ozônio em algumas cidades da Europa e seus sintomas podem ser facilmente observados nas plantas envasadas e comparadas com o monitoramento físico-químico (GODZIK, 2000). No Brasil, plantas como *Tradescantia pallida* e *Nicotiana tabacum* são utilizadas como bioindicadoras da concentração de ozônio na atmosfera (DOMINGOS et al., 2004).

A Região da Grande Vitória (RGV) é formada por sete municípios que abrigam quase metade da população do Espírito Santo e, de acordo com a SEAMA (2003), possui de 55 a 65% das atividades industriais potencialmente poluidoras, instaladas no Espírito Santo, tais como: siderurgia, pelotização, pedreira, cimenteira, indústria alimentícia, usina de asfalto e outros. De acordo com Stern et. al. (1984), a concentração mínima de ozônio capaz de causar alterações visíveis em vegetais como tabaco, legumes e orquídeas é de $59 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta concentração é ultrapassada várias vezes na RGV. Sendo assim, o ozônio pode ser responsável pelo impacto sobre a vegetação em algumas localidades na Região da Grande Vitória, como por exemplo, Enseada do Suá, Laranjeiras e Ibes, onde as concentrações de ozônio são conhecidas devido a existência de equipamento de monitoramento contínuo nestes bairros.

Para o estudo dos efeitos não-visíveis do ozônio sobre as espécies, podem ser realizadas análises bioquímicas em amostras foliares, que consistem na determinação dos parâmetros bioindicadores. Dentre vários parâmetros estudados estão; pH, capacidade de tamponamento (BCI), ácido ascórbico, atividade enzimática de peroxidase, clorofila A e B, e β -caroteno. Eles podem identificar o nível de estresse da planta. Determinados contaminantes em certos valores de concentração causam variações relevantes destes parâmetros dependendo do intervalo de tempo de exposição.

O pH do extrato das folhas diminui quando submetido a determinados níveis de poluentes por algumas semanas, conseqüentemente diminuindo sua capacidade de tamponamento. O ácido ascórbico encontrado nas plantas é usado como redutor forte e é útil para várias funções em fotossíntese, além de influenciar na desintoxicação de plantas. Sendo ele considerado um mecanismo de defesa da planta contra estes poluentes, sua concentração pode diminuir se ele for consumido, ou aumentar caso a planta necessite produzir mais ácido ascórbico para sua proteção (SHARMA e DAVIS, 1997). Da mesma forma, se incluem na classe dos redutores as clorofilas A e B, e o β -caroteno. Segundo Gonçalves et al. (2001), a relação clorofila A/B constitui um bom parâmetro bioindicador de alterações ambientais. A atividade enzimática da peroxidase revela o nível de estresse ao qual a planta está submetida, podendo aumentar de acordo com o aumento da concentração de poluentes como ozônio, sendo assim um importante parâmetro bioindicador.

Os dados das concentrações de ozônio, geralmente fornecidos em médias horárias e médias diárias, não são suficientes para explicar a disposição do ozônio no ar. Exposições sazonais de ozônio, tais como picos e somatórias, podem fornecer maiores informações sobre a influência do ozônio nos vegetais. A comparação das variações dos parâmetros bioquímicos com os níveis de concentração de ozônio para diferentes localidades da Região da Grande Vitória consiste em uma das etapas do presente trabalho.

As espécies estudadas foram *Licania tomentosa* e *Bauhinia forficata*, as quais estão presentes na mata secundária da RGV. Estas espécies são mencionadas no trabalho de Machado (2004) sobre a avaliação da fitotoxicidade aérea em espécies arbóreas na Região da Grande Vitória. Esta dissertação consiste num aprofundamento e continuidade desse trabalho, onde será avaliado o potencial destas espécies como bioindicadoras da qualidade do ar. A influência do solo também será estudada neste trabalho. A investigação de metodologias empregadas na determinação de parâmetros bioindicadores da qualidade do ar, utilizando amostras foliares de espécies arbóreas, permitirá a avaliação da praticidade, da exatidão e da confiabilidade do biomonitoramento.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

- Estudar o uso das espécies arbóreas *Licania tomentosa* (Benth.), (nome popular oiti), e *Bauhinia forficata* (Link.), (nome popular pata-de-vaca) no biomonitoramento passivo, a fim de prover informações sobre a qualidade do ar da Região da Grande Vitória (RGV) no ES em locais ainda não monitorados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar parâmetros bioquímicos indicadores da qualidade do ar em amostras foliares de espécies arbóreas.
 - Analisar a distribuição espacial e temporal da concentração de ozônio.
 - Comparar a variação dos parâmetros bioquímicos com os níveis de concentração de ozônio para diferentes localidades da Região da Grande Vitória.
 - Verificar se as espécies *Licania tomentosa* e *Bauhinia forficata* presentes na mata secundária da Região poderão ser utilizadas como bioindicadoras da qualidade do ar.
-

3 BIOINDICAÇÃO DA QUALIDADE DO AR

Alterações na anatomia foliar têm sido relacionadas ao efeito da poluição atmosférica. Sintomas morfológicos e macroscopicamente visíveis resultam de alterações nas plantas sob ação de poluentes atmosféricos. Parâmetros de crescimento e sintomas visíveis nos vegetais, por serem de fácil observação, também são utilizados na avaliação da qualidade atmosférica. Eles são modificados como consequência de várias alterações funcionais e estruturais do metabolismo vegetal (GUDERIAN et al., 1987).

O monitoramento da ação de um poluente através de organismos vivos é chamado de bioindicação ou biomonitoramento. A bioindicação consiste do uso de um organismo, para a obtenção de informações sobre a qualidade do ambiente ou parte dele. Organismos que são capazes de fornecer informações sobre a qualidade do ambiente são bioindicadores. O biomonitoramento é a observação contínua de uma área com a ajuda de bioindicadores, os quais neste caso, devem ser chamados de biomonitores (LIMA, 2000).

O biomonitoramento atmosférico, com o uso de vegetais como ferramenta na avaliação da qualidade do ar, pode reproduzir a qualidade do ar de uma localidade, uma vez que avalia respostas de sistemas biológicos de modo integrado. Alguns parâmetros utilizados no biomonitoramento apresentam metodologias simples, rápida e de baixo custo, sendo muitas delas realizadas no próprio campo. Outros parâmetros, como algumas análises enzimáticas e identificação de líquens, necessitam de maiores cuidados e tempo para execução.

Existem diferentes classificações para os bioindicadores: (i) bioindicadores específicos e não específicos, (ii) bioindicadores sensíveis e acumulativos, (iii) bioindicadores diretos e indiretos e (iv) bioindicadores ativos e passivos. A bioindicação não específica ocorre quando a mesma reação pode ser provocada por diferentes fatores antrópicos e a bioindicação específica ocorre quando um fator ambiental provoca a reação. O bioindicador sensível modifica rapidamente seu comportamento com um desvio significativo em relação à norma quando submetido à atmosfera poluída e o bioindicador acumulativo sofre influências antrópicas, sem mostrar danos passíveis de serem reconhecidos em curto espaço de tempo. Entretanto, quando existe um acúmulo significativo no organismo e no ambiente, ocorrem alterações de processos fisiológicos e

biocenóticos. A bioindicação direta se registra quando o fator antrópico atua diretamente sobre o sistema biológico. Porém, em diversas situações, a bioindicação se manifesta de forma indireta, como resultado de alterações das condições ambientais que são provocadas pelo fator antrópico e causam alteração no bioindicador. O bioindicador passivo se encontra nas condições naturais do ambiente, e originalmente pertence ao meio. O bioindicador ativo é implantado no meio em estudo e disposto a situações controladas, tais como solo e disponibilidade de água e luz.

3.1 ENTRADA DE POLUENTES NAS PLANTAS

Os poluentes do ar podem penetrar nas espécies vegetais de forma primária ou secundária. A forma primária ocorre através das folhas. A forma secundária ocorre através das raízes. Os metais pesados e a precipitação ácida afetam principalmente as raízes, enquanto que os gases SO₂, NO₂ e O₃ afetam particularmente as folhas. Entretanto, a absorção de poluentes pelas plantas depende de vários fatores climáticos como umidade, temperatura e intensidade da radiação solar, e também de fatores edáficos, como por exemplo, nutrientes, umidade e concentração de oxigênio no solo.

Distinguir entre a quantidade de poluentes absorvidos pelas plantas via folhas e raízes é importante para avaliação das reações das plantas à poluição (DASSLER e BORTITZ, 1998).

A absorção dos poluentes pelo sistema radicular consiste na forma secundária de penetração de gases em espécies vegetais. A deposição úmida ou seca de poluentes do ar sobre os solos pode causar alteração nos nutrientes do solo e conseqüentemente sobre as espécies vegetais, resultando em retardamento no crescimento de raízes e das plantas e aumento da absorção de substâncias tóxicas. Huber (2002) relata que solos saudáveis, bem nutridos com minerais, são responsáveis por reduzir a intensidade de doenças nas plantas, formar paredes celulares e cutículas mais espessas, manter dentro da célula compostos solúveis, como açúcares simples e aminoácidos, maior lignificação dos tecidos, maior síntese e acúmulo de compostos fenólicos e menor abertura de estômatos.

A forma primária de entrada de poluentes nas plantas ocorre através absorção de gases para dentro das folhas por meio dos estômatos localizados na epiderme foliar (Figura 1), que tem a função de promover as trocas gasosas entre as células da folha e o ambiente.

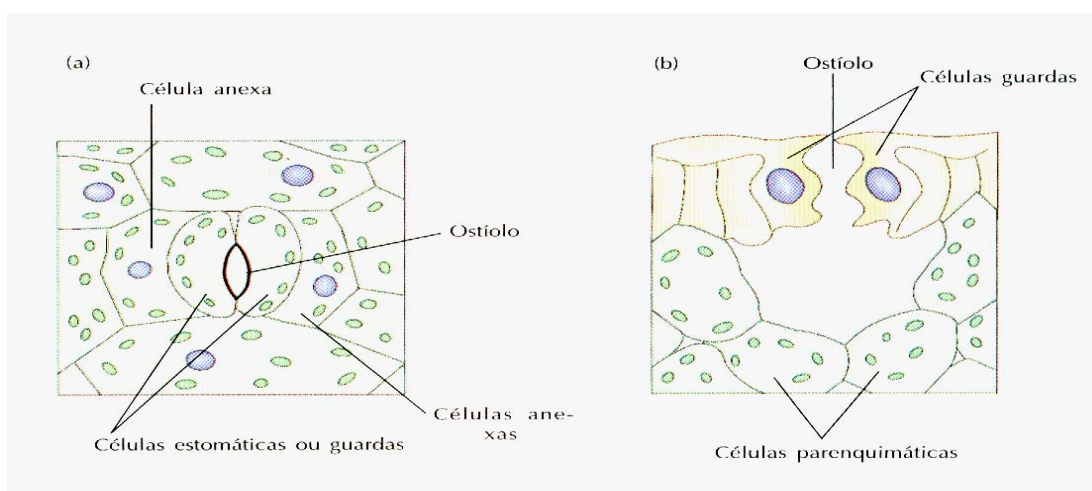


Figura 1. Visão superficial (a) e visão transversal (b) do estômato e da epiderme. (FONSECA, 2000)

O revestimento das folhas é feito pela epiderme e pelos estômatos. A epiderme consiste numa camada única de células aclorofiladas de membranas celulósicas impermeabilizadas por uma delgada camada acelular que recobre este tecido denominado cutícula. Os estômatos são pequenas aberturas na epiderme, cada uma circundada por duas células-guarda, as quais mudam seu formato para conduzir à abertura e ao fechamento dos poros. Estas aberturas possibilitam a entrada dos poluentes. O tamanho desta abertura estomática determina, preponderadamente, a taxa de trocas gasosas através da epiderme. Embora os estômatos ocorram em todas as partes aéreas da planta, são mais abundantes nas folhas. Esta estrutura foliar apresenta diversas funções importantes na planta, três das quais envolvem reações gasosas que são a fotossíntese, a transpiração e respiração (RAVEN, 2001).

Os efeitos dos poluentes do ar sobre plantas podem ocorrer em todas as partes e em diferentes estágios de desenvolvimento, dependendo da espécie e do poluente. Nas folhas pode ocorrer a presença de sintomas visíveis como necroses, descolorações, envelhecimento precoce, alongamento ou encurtamento de caules e ramos. Estes efeitos podem ser invisíveis como

redução no crescimento das plantas, alterações nos processos fisiológicos e bioquímicos, queda de produtividade, mudança de ciclo reprodutivo e alterações na estrutura e função dos estômatos. Os efeitos da poluição na planta se iniciam em nível bioquímico, evoluem para um nível intra-estrutural, desorganizando as membranas. Em seguida, passa para o nível celular de desestruturação do núcleo, chegando a sintomas visíveis como cloroses ou necroses do tecido foliar, e finalmente causando alterações no crescimento e desenvolvimento da planta (KHAN & MALHOTRA, 1984).

Os poluentes atmosféricos como o dióxido de enxofre (SO_2) óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos e o ozônio (O_3), podem atuar agressivamente nas células do seres vivos como agentes mutagênicos (FISHBEIN, 1976). As principais fontes destes poluentes e os efeitos causados em espécies vegetais podem ser observados na Tabela 1.

A principal forma de entrada do ozônio nos vegetais ocorre através da forma primária. A forma primária depende apenas da abertura do estômato, enquanto que na forma secundária o solo oferece resistência para a aproximação do ozônio às raízes. Alterações morfológicas e metabólicas, senescência prematura e aumento da atividade de enzimas são efeitos causados principalmente pela entrada primária de ozônio nas plantas.

Tabela 1. Fontes e efeitos de poluentes atmosféricos.

Poluente	Fonte	Efeitos
O ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Reações fotoquímicas com outros poluentes atmosféricos (ver item 4.1) • Relâmpagos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alterações morfológicas e senescência prematura. • Aumento da atividade de enzimas que protegem as células contra danos oxidativos. • Alterações metabólicas.
NO _x	<ul style="list-style-type: none"> • Processos de combustão. • Aerossóis marinhos. • Erupções vulcânicas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alterações morfológicas e redução no crescimento. • Aumento da atividade de enzimas que protegem as células contra danos oxidativos. • Alterações bioquímicas e fisiológicas.
SO ₂	<ul style="list-style-type: none"> • Processos de combustão. • Indústria Siderúrgica. • Erupções vulcânicas. • Biosfera marinha. 	<ul style="list-style-type: none"> • Redução de crescimento e produtividade. • Inibição de vários processos bioquímicos e fotossintéticos. • Perda da capacidade de tamponamento da acidez celular.

Fonte: AGRIOS (1988).

3.2 BIOMONITORAMENTO PASSIVO X ATIVO

O desenvolvimento na área do monitoramento biológico, especialmente na Europa, provocou o surgimento de inúmeras designações para métodos e enfoques que se desenvolveram em conexão com aplicações práticas. É consenso entre muitos autores que o uso de organismos naturalmente existentes em uma dada área de pesquisa deve ser chamado de biomonitoramento passivo, enquanto que o biomonitoramento ativo é feito com a exposição de organismos na área a ser avaliada por um tempo definido em condições controladas (STEUBING, 1982).

O método do biomonitoramento ativo consiste na exposição de indivíduos jovens de uma determinada espécie, plantada em locais com solos equivalentes supridos com nutrientes adequados e proporciona melhor controle do ambiente radicular e das interferências bióticas. Desse modo, fornece uma base sólida para a quantificação dos efeitos ambientais do ar poluído, além de tornar válida a comparação entre locais monitorados sem a interferência das condições do solo (ASHMORE et al., 1988; PANDEY & AGRAWAL, 1994).

O biomonitoramento ativo controla os fatores que exercem influência sobre a planta, como o solo e a disponibilidade de água, de forma que o efeito exclusivo da poluição do ar pode ser determinado. Para isso, devem ser usadas plantas geneticamente homogêneas, na mesma fase de desenvolvimento, quantidade equivalente de componentes do solo, sementes, solução nutritiva, água, dentre outros. A própria exposição, período, duração e localização devem ser idênticas (LIMA, 2003).

O biomonitoramento passivo é realizado através de plantas naturalmente existentes na área a ser monitorada para avaliação de parâmetros indicadores da qualidade do ar. O estudo do vegetal no seu local de desenvolvimento provê informações sobre a relação entre determinado efeito e suas causas. Em função da elevada complexidade de vegetais superiores e do amplo espectro de reações de sistemas vegetais, é necessária a escolha dos parâmetros bioquímicos adequados. Fatores exógenos, como pluviosidade e luminosidade, e endógenos, como alterações genéticas, podem causar reações nas plantas que são comparáveis com aqueles provocados por poluentes, especialmente poluentes atmosféricos, ou podem também alterar o potencial danoso de poluentes (LIMA, 2003).

No biomonitoramento passivo, as concentrações e a duração de exposição do poluente não são necessariamente controladas. Essa metodologia tem a vantagem de testar reações e a tolerância de plantas da mesma espécie, mas com idades diferentes e não somente plantas jovens. A avaliação das respostas aos poluentes desde o nível celular até o da comunidade, apresentada por espécies ou conjunto de espécies que vivem nos ecossistemas perturbados, proporciona um conjunto de informações sincológicas integradas e muito úteis para avaliação dos danos causados ao ecossistema, que não verificadas no biomonitoramento ativo.

Plantas que vivem naturalmente ao redor de fontes poluidoras ou que são introduzidas nesses locais, na medida em que crescem, se integram a esse ambiente estressante, podendo apresentar aparência normal, ou sobreviver àquelas condições, porém apresentando cloroses e necroses nas folhas, redução do crescimento, menor número de flores, frutos e sementes, ou, nos casos extremos, não suportar tais condições ambientais e morrer (MANNING & FEDER 1980).

O emprego de um programa de biomonitoramento passivo é mais barato que o biomonitoramento ativo. Entretanto, o método passivo é bem empregado para o monitoramento de particulados e compostos orgânicos voláteis (COV), pois não sofrem transformações e podem ser acumulados nas plantas (SIMONICH and HITES, 1995; RAUTIO et. al. 1998; VEIJALAINEN, 1998; STEINNES et. al. 2000; BARGAGLI, 1998; WOLTERBEEK, 2002).

Consideravelmente menos estudos sobre biomonitoramento ativo do que passivo foram realizados em anos recentes, e esta é uma das razões para as dificuldades associadas à interpretação dos resultados obtidos neste tipo do estudo. Couto et al. (2004) mencionam que as dificuldades de seus estudos sobre biomonitoramento ativo estão associadas fundamentalmente com o controle de condições tais como solo, luz e umidade. Os resultados são expressos considerando alterações provocadas por algum parâmetro de controle e a conseqüente interpretação dos resultados pode ser feita de forma enriquecida.

Neste trabalho foram estudadas espécies que já ocorriam nos ambientes selecionados (biomonitoramento passivo). Ao mesmo tempo, as alterações bioquímicas verificadas ocorridas nas folhas das espécies poderiam ser associadas às concentrações de ozônio de cada ambiente. Justificar as alterações bioquímicas apenas considerando as concentrações de ozônio corresponde a uma tentativa de isolamento de um efeito.

4 O OZÔNIO

O ozônio é um gás oxidante potencialmente danoso, reagindo muito mais rapidamente que o O_2 na atmosfera. Possui coloração azul-pálida devido à intensa absorção de luz vermelha e atinge coloração azul-escura quando ocorre a mudança para o estado líquido, fase em que adquire propriedades explosivas.

De todo ozônio presente na atmosfera da Terra, 90% se encontram na estratosfera. Esta grande concentração do ozônio na estratosfera é chamada de camada de ozônio, que envolve a Terra e a protege de vários tipos de radiação, sendo a principal delas a radiação ultravioleta. Na troposfera, é encontrado em concentrações que variam de 20ppb (loais marinhos remotos) a 400 ppb (centros urbanos). Com valores máximos de concentração de até 10000 ppb na estratosfera, o ozônio absorve a radiação ultravioleta emitida pelo Sol. (PITTS, 2000; SEINFELD, 1998).

Nos últimos 30 anos, por conseqüências de emissões antropogênicas de certas substâncias como o CFC (clorofluorcarbono), o ozônio da estratosfera tem diminuído, causando o fenômeno do buraco na camada de ozônio. Ironicamente, o ozônio na troposfera, para o mesmo período, tem apresentado acréscimo na sua concentração, principalmente nos grandes centros urbanos. No final do século XIX, as concentrações de *back-ground* de ozônio na troposfera apresentavam-se em torno de 10 ppb, mas atualmente está entre 30 e 40 ppb. (SEINFELD, 1998).

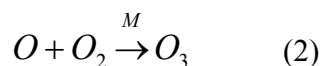
O ozônio não é um poluente lançado diretamente para na atmosfera. Ele surge como fruto de reações químicas e fotoquímicas a partir de outros poluentes. Dessa forma, o ozônio é denominado de poluente secundário, enquanto que o poluente primário é aquele que é emitido diretamente na atmosfera a partir de uma fonte natural ou antropogênica. Depois de formado, o ozônio troposférico, apesar de ser altamente oxidante, apresenta estabilidade suficiente para percorrer cerca de 10 km sem reagir (SEINFELD, 1998). O ozônio troposférico pode causar danos em animais, vegetais, na saúde humana e nos materiais, mesmo em baixa concentração.

4.1 FORMAÇÃO E REAÇÕES QUÍMICAS

Na estratosfera, a camada de ozônio (O_3) é produzido naturalmente pela ação fotoquímica dos raios ultravioletas sobre as moléculas de oxigênio (O_2). Esses raios são suficientemente intensos para separar os dois átomos que compõem a molécula de O_2 , produzindo assim o oxigênio atômico, que na presença de um catalisador reagem com O_2 e produzem O_3 . No último século, as emissões antropogênicas chegaram a contribuir com 85% de todo os CFC (clorofluorcarbono) presentes na atmosfera. Os CFC, além de outras substâncias, ao chegarem na estratosfera, são decompostos pela radiação ultravioleta, liberando átomos de cloro que consomem o oxigênio atômico impedindo a formação de ozônio (LORA, 2002).

Na troposfera, uma das formas de geração do ozônio ocorre quando uma corrente alternada de alta voltagem é descarregada na presença de oxigênio. O maior exemplo é o que ocorre na natureza, quando em dias de tempestade há grande produção de ozônio na atmosfera devido às elevadas descargas elétricas provenientes dos relâmpagos. A radiação ultravioleta que atinge a superfície da Terra também causa a formação de O_3 , porém em baixa intensidade, pois a maior parte desta radiação é absorvida na estratosfera.

Assim, o principal mecanismo para formação do ozônio troposférico é a reação química que ocorre naturalmente a partir da fotólise do NO_2 . Esta reação química é apresentada abaixo conforme proposto por Blacet (1952), é:



Entretanto, o óxido nítrico formado na reação (1) reage rapidamente com o ozônio, recuperando o NO_2 :



Mas a maior parte do NO_x emitido por fontes antropogênicas é o NO (95%) e existe, então, considerável geração de NO_2 e consumo de O_3 pela reação 3. Quando há picos de ozônio, a concentração de NO é baixa e vice-versa (Figura 2). Assim, somente as reações entre NO_x e O_3 não explicam totalmente os altos níveis de ozônio formados na troposfera. Reações adicionais envolvendo hidrocarbonetos, compostos orgânicos voláteis (COV) e o monóxido de carbono (CO) na atmosfera são fontes adicionais de NO_2 gerando mais O_3 .

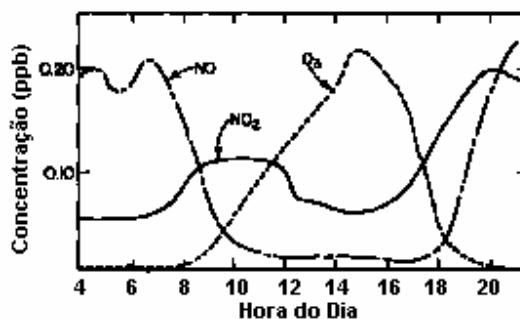
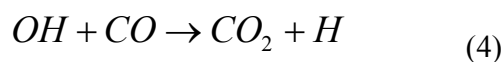
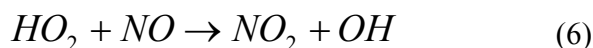
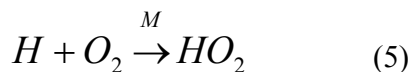


Figura 2. Concentrações diárias de NO , NO_2 e O_3 (LORA, 2002)

A concentração média diária do ozônio presente no ar das cidades de grande porte mostra que nas primeiras horas da manhã, a emissão de óxido nítrico (NO) e de hidrocarbonetos é alta em função do intenso tráfego de carros durante os horários de pico. À noite, o nível cai por conta da redução da quebra do NO_2 e da emissão do NO (Figura 2). Fatores como alta umidade relativa do ar e ausência de ventos concorrem para o agravamento da situação, uma vez que favorecem a formação de uma camada estacionária de ozônio, à qual estão sujeitos todos os organismos vivos (LORA, 2002).

A oxidação do NO para NO_2 na atmosfera está relacionada à presença dos radicais OH e HO_2 , que são gerados por reações iniciadas pela radiação solar. O radical OH é uma das chaves para os processos de formação do O_3 . Um exemplo simplificado destas reações pode ser dado pelo CO :

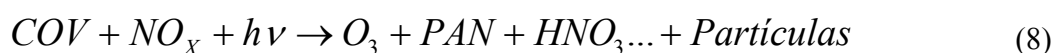




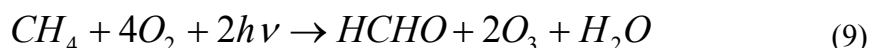
Estes ciclos têm o potencial de elevar consideravelmente os níveis de O_3 na atmosfera, pois o radical OH inicia a cadeia de reações e depois se regenera para iniciar um novo ciclo. Entretanto reações concorrentes (7) removem o radical OH e o NO_2 do ciclo limitando a formação do O_3 .



Outro poluente primário que participa do ciclo do ozônio são os Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). Os COVs, em conjunto com NO_x , através de reações complexas, são formadores de ozônio, peroxiacetilnitrato (PAN), ácido nítrico, dentre outros (8).



O metano também é um poluente primário que influencia no acréscimo de O_3 na atmosfera. A oxidação do metano (CH_4) em reações com várias etapas que resultam na formação de formaldeído, liberam também ozônio e água para a atmosfera (9) (PITTS, 2000; SEINFELD, 1998).



4.2 IMPACTO NA SAÚDE HUMANA, ANIMAIS E MATERIAIS

Na saúde humana, o ozônio comumente pode causar irritação dos olhos, nariz e garganta, tosse, dor de cabeça, náuseas, cansaço (STERN, 1984). Pode, ainda, levar ao envelhecimento precoce da pele, diminuir a resistência a infecções, agravar doenças respiratórias e estar relacionado ao câncer de pulmão. A Tabela 2 mostra os efeitos de elevadas concentrações de ozônio na saúde humana.

Tabela 2. Efeitos do ozônio sobre a saúde humana (STERN, 1984).

Concentração de O₃ no ar (ppm*/h)	Efeitos
10,0	Edema pulmonar grave; possível bronquite aguda; decréscimo na pressão sanguínea; rápida perda de pulsação.
1,0	Tosse; fadiga extrema; perda de concentração; aumento da dificuldade respiratória; diminuição do volume de ar expirado
0,5	Constrição no peito; diminuição da capacidade de difusão de CO ₂ ; decréscimo da função pulmonar em repouso
0,3	Dor de cabeça; desconforto no peito suficiente para impedir realização de exercícios físicos; decréscimo da função pulmonar em exercícios físicos
0,25	Aumento na incidência e gravidade de ataques de asma; irritação moderada dos olhos
0,15	Redução na capacidade pulmonar para indivíduos sensíveis; desconforto no peito; irritação do trato respiratório; tosse e chiado

* 1 ppm de ozônio equivalente a 1960 µg/m³ (296 K; 101,325 kPa)

Além destes efeitos na saúde humana, o ozônio possui forte ação corrosiva e reduz a vida útil dos materiais. Como todo oxidante, causa aceleração na deterioração de materiais, principalmente borracha, têxteis e corantes (LORA, 2002). É o principal responsável pela fadiga dos materiais, sendo bastante reativo principalmente com compostos orgânicos que apresentam insaturações em suas cadeias carbônicas como polímeros (STERN, 1984).

A investigação de efeitos do ozônio em animais pode ser realizada em laboratório, utilizando cobaias e outros animais, ou também através de um estudo epidemiológico com animais existentes numa determinada região. Os efeitos do ozônio em animais ainda não são bem determinados (WHO, 2000), devido pequeno número de estudos epidemiológicos, porém para alguns animais são mais conhecidos que os efeitos em seres humanos. Em geral, as pesquisas avaliam efeitos de poluentes como o ozônio na saúde de animais e extrapolam para a

saúde humana. Entretanto, este procedimento merece cuidado, pois animais diferem em reação quanto ao tempo de exposição e à dose do ozônio (STERN, 1984).

4.3 IMPACTOS NA VEGETAÇÃO

De acordo com a Tabela 3, a concentração mínima de ozônio capaz de causar injúria em vegetais como tabaco, legumes e orquídeas, é de 30 ppb, ou de 59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta concentração é considerada uma concentração de *back-ground* para muitas das grandes cidades mundiais, evidenciando o ambiente estressante ao qual os vegetais estão dispostos.

Tabela 3. Concentrações mínimas que provocam alterações em tabaco, legumes e orquídeas (STERN, 1984).

Poluente	Sensibilidade/ Maturidade Foliar	Parte da folha afetada	ppm (vol)	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tempo de exposição
SO ₂	Maior/ Meia idade Menor/ Velhas	Células do mesófilo	0,3	785	8h
O ₃	Maior/ Velhas Menor/ Jovens	Parênquima paliçádico esponjoso	0,03	59	4h
NO ₂	Maior/ Meia idade	Células do mesófilo	2,5	4700	4h

Ao entrar na folha, o ozônio move-se passivamente através de um gradiente de concentração, da mesma forma que o CO₂ durante a fotossíntese ativa (HEATH 1975). No interior da folha, o ozônio é rapidamente decomposto nas paredes celulares e membranas plasmáticas, e apenas uma pequena fração penetra no interior das células e nos compartimentos celulares (SCHMIEDEN e WILD, 1995). O ozônio danifica as células de paredes delgadas da camada paliçádica, aparentemente afetando a permeabilidade das membranas tanto das células quanto dos cloroplastos (RAVEN, 2001).

O ozônio causa injúrias crônicas nos vegetais. Quando absorvido para o meio intercelular através dos estômatos, é convertido à espécies oxigenadas ativas (*active oxygen species* – AOS), tais como O_2^- , $HO\cdot$ e H_2O_2 . Estes AOS alteram compostos com potenciais redutores como por exemplo ácido ascórbico, vitamina E, β -caroteno e atividade de peroxidase (SHARMA & DAVIS, 1997).

As respostas das plantas para a exposição do ozônio incluem um número de mudanças fisiológicas e bioquímicas. O ozônio é mais impactante para algumas plantas do que outros poluentes. Essa capacidade de alteração específica é resultado direto da seletividade deste poluente que pode ser, por exemplo, a acumulação de proteínas produzidas e a produção de enzimas anti-oxidantes (SHARMA & DAVIS, 1997).

4.4. DIRETRIZES E PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Segundo Orsini (1994), a Legislação Ambiental Brasileira é uma das mais completas do mundo, entretanto, com relação à poluição do ar é ainda bastante deficiente, sobretudo, quanto à definição e regulamentação das emissões atmosféricas. O controle dos poluentes atmosféricos pode ser estabelecido através de padrões de emissão ou padrões de qualidade do ar. A combinação entre ambos é amplamente difundida atualmente.

Os efeitos dos poluentes NO_x , SO_2 e O_3 em vegetais terrestres na região européia foram avaliados, resultando em diretrizes determinadas de acordo com a Tabela 4. Efeitos em sistemas aquáticos e em animais em geral, não foram avaliados. Para o ozônio, a concentração crítica é medida utilizando o AOT 40 (*Accumulated exposure Over a Threshold of 40 ppb*), que significa o acumulado acima de 40 ppb das medidas horárias. Estas concentrações críticas são de 10000 ppb.h para um tempo de exposição de 6 meses, e de 200 ppb.h para um tempo de exposição de 5 dias (WHO, 2000). A WHO (OMS - Organização Mundial de Saúde) não indica padrões, mas diretrizes que podem ser utilizadas como referências para padrões para a qualidade do ar.

Tabela 4. Diretrizes para os valores de padrões individuais de poluentes atmosféricos baseados nos efeitos em vegetais terrestres (WHO 2000).

Substância	Valor Padrão	Tempo de exposição
SO ₂ (nível crítico)	10-30 µg/m ³ ^a	Anual
SO ₂ (carga crítica)	250-1500 eq/ha/ano ^b	Anual
NO _x (nível crítico)	30 µg/m ³	Anual
NO _x (carga crítica)	5-35 kg N/ha/ano ^b	Anual
O₃ (nível crítico)	0,2 – 10 ppm.h ^{a,b,c}	5 dias – 6 meses

^a Dependendo do tipo de vegetação.

^b Dependendo do tipo de solo e ecossistema.

^c AOT –40.

A diretriz para o valor padrão individual de ozônio baseado em efeitos na saúde humana, como câncer e odores é de 120 µg/m³ para um tempo de exposição de 8 horas. Se os valores de concentração medidos em uma região forem sempre abaixo deste valor padrão, é improvável que esteja ocorrendo estes impactos na saúde humana devido ao ozônio. De acordo com WHO, (2000), as diretrizes para os valores padrões individuais dos poluentes, inclusive de ozônio, para efeitos na vegetação são consideravelmente menores que aqueles para saúde humana, mostrando que os vegetais são muito mais sensíveis a este poluente (WHO, 2000).

Os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar estabelecidos pela resolução CONAMA N°3 de 28/06/90 se subdividem em padrões primários e secundários (Tabela 5). O padrão primário de qualidade do ar está relacionado às concentrações de poluentes presentes no ar que, se ultrapassados, poderão afetar à saúde humana. O padrão secundário da qualidade do ar representa o nível de contaminação do ar em que se prevê o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral, assim como o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população. Entretanto, o padrão secundário não diferencia a intensidade dos danos sobre animais e plantas, o qual, possivelmente, será maior nas plantas por serem mais susceptíveis à poluição.

Tabela 5. Padrões primários e secundários (Resolução CONAMA Nº 03/1990)

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão Primário		Padrão Secundário	
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb ****
PTS	24 horas*	240	-	150	-
	MGA**	80	-	60	-
PM ₁₀	24 horas*	150	-	150	-
	MAA***	50	-	50	-
CO	1 hora*	40.000	35.000	40.000	35.000
	8 horas	10.000	9.000	10.000	10.000
O ₃	1 hora*	160	81,6	160	81,6
SO ₂	24 horas*	365	139	100	38,2
	MAA***	80	30,5	40	15,3
NO ₂	1 hora*	320	170	190	101
	MAA***	100	53,2	100	53,2

* Não deve ser ultrapassado mais que uma vez ao ano

** Média Geométrica Anual

*** Média Aritmética Anual

5 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Wolterbeek e Bode (1995) recomendam estratégias para o biomonitoramento para países europeus, dentre estas estratégias destacam-se a: realização de monitoramento deve ter no mínimo 2 amostras de uma espécie para cada 1000 km²; avaliação de elevado número de parâmetros indicadores; realização de análise de solo e escolha adequada das espécies. Quanto maior a quantidade de amostras, maior confiança terá o valor medido para algum parâmetro. A avaliação de um elevado número de parâmetros pode diagnosticar os parâmetros mais importantes. Compreender a concentração dos metais no solo é importante na determinação da qualidade do solo, pois mostra o estado nutricional ao qual a planta está submetida, e também podem informar sobre o impacto da poluição do ar neste solo. A escolha das espécies bioindicadoras deve considerar sua ocorrência, acumulação característica para espécies acumuladoras, fácil amostragem e influência sobre concentrações conhecidas.

A mangueira (*Mangífera indica*), amplamente utilizada como biomonitor na Índia, pode responder à presença de material particulado de qualquer composição química na superfície de suas folhas. A entrada deste poluente através das folhas altera a concentração de substâncias como ácido ascórbico e prolina, que podem ser medidos em laboratório. No Brasil, *Nicotiana tabacum* (tabaco), que é internacionalmente conhecida como biomonitor da presença de ozônio, foi indicada como um potencial bioindicador através de estudos de monitoramento do ar na área do complexo industrial de Cubatão/SP (KLUMPP et al. 1996).

Sharma e Davis (1997) estudaram as alterações fisiológicas e bioquímicas causadas pelo ozônio nas respostas anti-oxidantes das plantas. Descobriram que ozônio, que é um forte agente oxidante, quando absorvido para o meio intercelular, é convertido a espécies oxigenadas ativas (*active oxygen species* – AOS), tais como O₂⁻, HO· e H₂O₂. Uma vez produzidos estes AOS na planta interferem direta e indiretamente em compostos com potenciais redutores como por exemplo vitaminas C (ácido ascórbico), vitamina E e β-caroteno. Além disso, AOS podem reagir com a membrana lipídica para a produção de peroxidases. As concentrações de ácido ascórbico dependem do ciclo ascorbato-glutationa, onde as espécies podem apresentar aumento ou diminuição de ácidos ascórbicos em suas folhas (Figura 3). Em síntese, o ácido ascórbico é

consumido pela reação com H_2O_2 e depois é regenerado pelo Dehidroascorbato em reação catalisada por Monodehidroascorbato reductase.

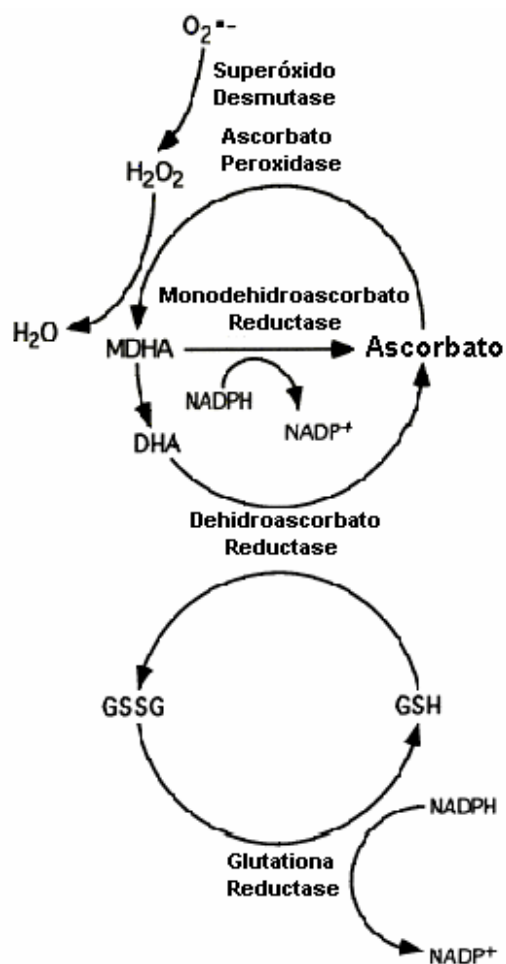


Figura 3. Mecanismo do ascorbato-glutationa. Fonte: SHARMA e DAVIS (1997)

Loppi e Nascimbene (1997) reportam em seus trabalhos estudos de bioindicação da qualidade do ar utilizando líquens. Os líquens têm sido usados como bioindicadores desde o início do século 20, e são muito bem estudados na avaliação da qualidade do ar. Utilizando um índice de pureza da atmosfera (IAP, *Index of Atmospheric Purity*) que consiste numa metodologia que avalia a frequência de surgimento de líquens com a poluição atmosférica, descobriram correlações entre o IAP e H_2S , onde os líquens decresceram com o aumento do H_2S . Entretanto, estes resultados

ainda não são conclusivos, tratando-se apenas de um indício. Líquens podem reagir contra a poluição aérea através de algumas mudanças em suas propriedades químico-fisiológicas. Significantes danos nas membranas celulares dos líquens foram observados em resultados à exposição ao SO₂ (PUCKETT et al. 1977; PEARSON & HERINKSSON, 1981; PEARSON & RODGERS, 1982; FIELDS & St CLAIR, 1984). Por outro lado, o ar poluído com O₃ e NO₂ é um potente catalisador da peroxidação da membrana lipídica (MENZEL, 1976). Loppi e Nascimbene (1998) acreditam que o declínio dos líquens em Tuscany na Itália está relacionado ao H₂S, e que as análises da frequência de líquens só podem ser feitas com um especialista em identificação de líquens, uma vez que para cada lugar avaliado, existem diferentes quantidades e tipos de espécies. Dessa forma, pode-se afirmar que os líquens são mais sensíveis a outros poluentes que ao ozônio.

Desde 1970, a análise de musgos tem sido usada no biomonitoramento ativo para estimar volume de deposição de materiais particulados (TYLER, 1970). Entretanto, críticas têm sido levantadas contra a utilização de musgos para monitorar a deposição de partículas da atmosfera (STEINNES, 1995; REIMANN et al., 2001). As chuvas provocam lavagem dos particulados, principalmente da poeira, provocando menor acumulação quando ocorre deposição úmida (COUTO et al., 2004). Assim, a influência da deposição seca e da deposição úmida na acumulação de partículas nos musgos é diferente.

Bussoti e Ferreti (1998) estudaram a relação da poluição do ar e o declínio das florestas no sul da Europa. Os autores verificaram o nível de desfolhamento das árvores e realizaram experimentos com mudas expondo-as a elevadas concentrações de poluentes. Desse estudo, concluíram que o principal contaminante que provoca injúria foliar visual (necroses) nas florestas é o ozônio e que os critérios utilizados para determinar o declínio das florestas no sul da Europa necessitavam de estudos mais aprofundados.

Klumpp et al. (2000) realizaram uma pesquisa com o objetivo de avaliar parâmetros indicadores de estresse e de crescimento da espécie *Tibouchina pulchra* quando expostas ao ar e solo poluídos em uma área próxima ao complexo industrial de Cubatão através da determinação de ácido ascórbico, pH, BCI e atividade de peroxidase. O estudo concluiu que espécies submetidas a maiores concentrações de poluentes como SO₂, O₃ e NO_x apresentam menor taxa de crescimento, além de sofrerem alterações bioquímicas indicadoras de estresse. O conteúdo de ácido ascórbico

nas folhas de *Tibouchina pulchra* tende a decrescer nas folhas dos indivíduos situados nos lugares mais poluídos. A atividade de peroxidase aumenta para estes mesmos indivíduos. Os outros parâmetros não apresentaram alterações consideráveis.

Arndt e Schweizer (2000) realizaram uma investigação sobre o estado da arte na influência dos poluentes atmosféricos nas estruturas e funções das espécies tropicais, e concluíram que a utilização de plantas para monitoramento da qualidade do ar é reportada num pequeno número de artigos científicos. Dessa forma, torna-se importante realizar o biomonitoramento para verificar os efeitos acumulativos da poluição do ar em espécies vegetais nativas da Região da Grande Vitória, o que contribui com informações sobre a qualidade do ar desta região. O biomonitoramento passivo torna-se vantajoso, pois testa as reações e a tolerância de plantas da mesma espécie, com idades diferentes e não somente plantas jovens. Além disso, as respostas fisiológicas das espécies vegetais testadas em câmaras são alteradas por não permitir contato com o meio externo, tornando difícil transferir os resultados produzidos em experimentos às condições naturais de um ecossistema. Entretanto, os experimentos em situações controladas são fundamentais, pois avaliam o efeito exclusivo do poluente na planta.

Lamaud et al. (2002) relataram que durante o dia, e também durante o verão, a condução estomatal na planta é maior, permitindo a entrada de maior quantidade de ozônio. À noite e no inverno, onde a condução estomatal é menor, menor será a entrada do ozônio na planta. É importante salientar que a diferença de condução estomatal entre inverno e verão foi investigada para regiões temperadas. Na RGV, por fazer parte de uma região tropical, a condução estomatal nas plantas poderá apresentar comportamento diferente das plantas de regiões temperadas, devido as diferenças climatológicas.

Fumagalli et al. (2002) pesquisaram o impacto do ozônio em clones de trevo (*Trifolium repens L. cv. Regal*) no norte da Itália, e avaliaram sua sensibilidade (NC-S) e sua resistência (NC-R). A concentração de ozônio foi monitorada durante 4 anos pelo AOT-40 (método de determinação de exposição de ozônio que consiste no somatório das doses horárias acumuladas acima de 40 ppb). Estes níveis de ozônio sempre afetavam o grau de NC-S dos clones, com redução de biomassa de até 60%. Este estudo sugere que clones de trevo podem ser ferramentas úteis no biomonitoramento do ozônio em território italiano.

Manning e Godzik (2003) investigaram espécies de plantas bioindicadoras de ozônio presentes na Europa Central e Oriental (República Tcheca, Polônia, Romênia, Eslováquia e Ucrânia). As espécies *Astrantia major*, *Centuarea nigra*, *Centaurea scabiosa*, *Humex acetosa*, *Sambucus racemosa* e *Humulus lupulus* mostraram-se sensíveis ao ozônio. A análise da progressão dos sintomas da exposição, tais como bronzeamento das folhas, necroses e cloroses comprovaram esta sensibilidade. Estas espécies foram submetidas a concentrações de 60 a 80 ppb por 7 horas por dia durante uma semana, onde foram verificados os estágios de danos foliares (Figura 4). Algumas espécies, como a *Centaurea nigra*, tiveram até 81,25% de sua superfície foliar danificada. Por sofrerem alterações foliares visíveis em determinadas concentrações de ozônio, estas espécies podem ser usadas para o biomonitoramento ativo e passivo, obtendo assim uma importante ferramenta para avaliação da qualidade do ar na presença de ozônio.

El-Khatib (2003) reportou o grau de sensibilidade para elevados níveis de ozônio em 5 espécies de plantas no Egito (*Senecio vulgaris*, *Malva parviflora*, *Sonchus oleraceus*, *Medicago sativa* e *Melilotus indicus*). Estas espécies foram submetidas a concentrações de 50 e 100 ppb em 5 horas por dia durante 5 dias consecutivos, através de um experimento controlado, para excluir outras variáveis, tais como intensidade de luz, nutrientes do solo e disponibilidade de água. Dentre os parâmetros analisados destacaram-se clorofila A e B, β -caroteno e ácido ascórbico, que são componentes consumidos na presença do ozônio para estas espécies com exceção das *S. vulgaris*, *M. indicus* e *M. parviflora*, em que não houve decréscimo considerável dos parâmetros para ambas as concentrações de ozônio. A espécie *M. sativa* apresentou as melhores correlações entre as respostas dos parâmetros e os níveis de ozônio, o que levou o autor a recomendar esta espécie como candidata ao biomonitoramento do ozônio no Egito. A escolha de espécies nativas de uma região em estudo é fundamental para eliminar as variáveis de estresses, causada pela inserção destas em ambientes diferentes do seu local de origem, mostrando assim uma vantagem do biomonitoramento passivo sobre o ativo.

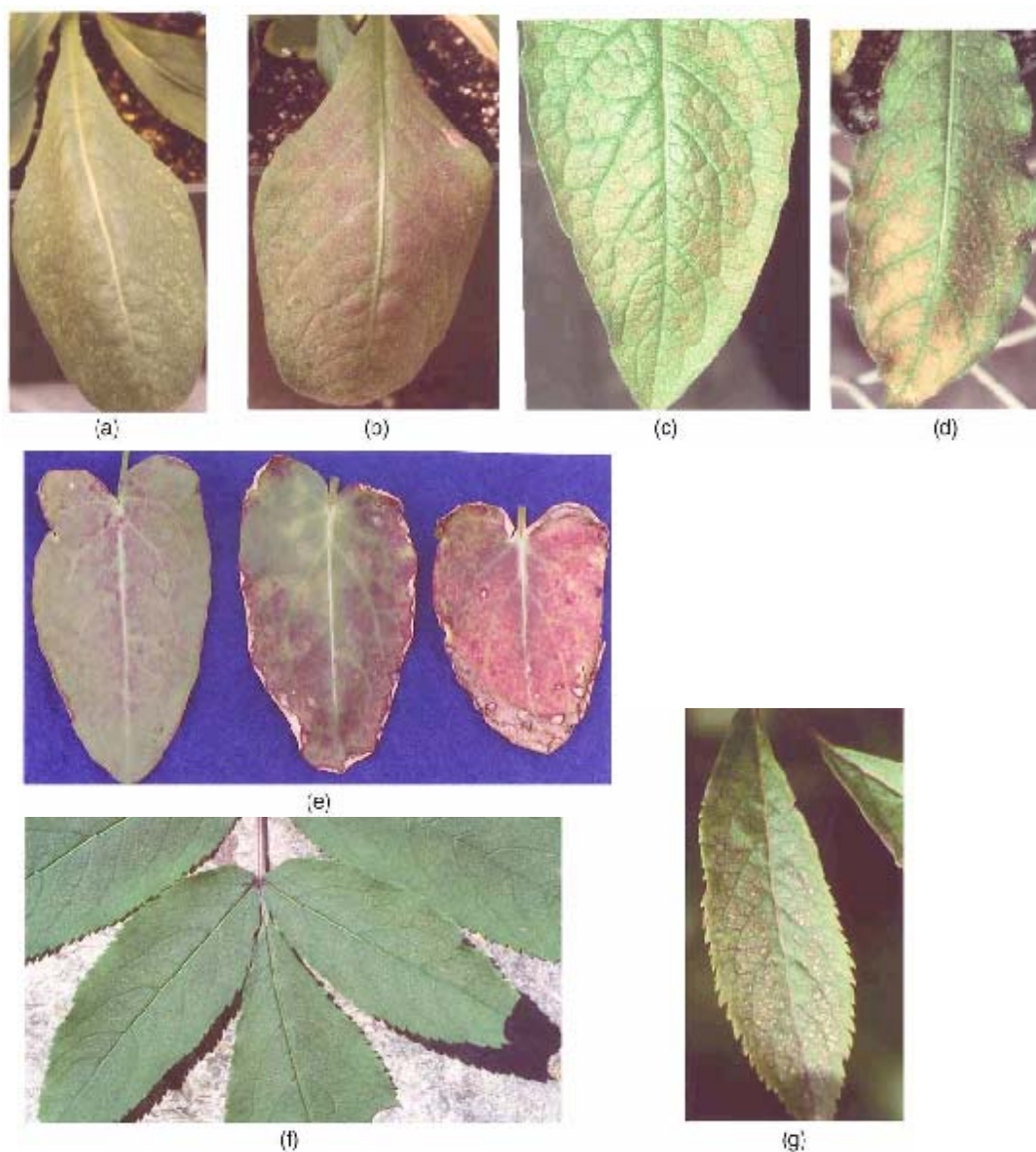


Figura 4. Injúrias foliares causados por ozônio. (a) *Centaurea nigra*, antes do ataque do ozônio. (b) *Centaurea nigra*, após ataque do ozônio. (c) *Centaurea scabiosa*, antes do ataque do ozônio. (d) *Centaurea scabiosa*, após ataque do ozônio. (e) *Rumex acetosa*, antes, durante e após o ataque do ozônio. (f) *Sambucus racemosa*, antes do ataque do ozônio. (g) *Sambucus racemosa*, após o ataque do ozônio. Fonte: MANNING e GODZIK (2003).

Bassin et al. (2004), através de um estudo sobre biomonitoramento realizado em 5 países da Europa (Noruega, Hungria, Suíça, Itália e Eslovênia), determinaram que a espécie *Centaurea jacea* é bastante sensível ao ozônio. Entretanto, os danos visíveis nas folhas variam de acordo com as condições ambientais e históricas da concentração de ozônio de cada região. Essas diferenças podem ser relacionadas com os diferentes níveis de desenvolvimento das plantas, pois as espécies se mostraram mais sensíveis ao ozônio quando alcançaram o estágio reprodutivo, e insensível quando em estágio de floração. Plantas nativas, que servem como bioindicadores, são afetadas por ozônio quando fatores edáficos e troposféricos são combinados à altas concentrações de ozônio, e assim inativam as defesas anti-oxidantes das plantas (SEIDMAN et al., 1965; SHOWMAN, 1991; MANNING e KRUPA, 1992; DAVISON e BARNES, 1998).

Carneiro (2004), investigou o estado da arte sobre bioindicadores vegetais na avaliação da poluição atmosférica e concluiu que muitos destes bioindicadores encontrados nas literaturas pesquisadas apresentavam-se associados a um determinado poluente atmosférico. Destes destacaram-se; *Nicotiana tabacum* como indicador de O₃, musgos como indicadores de metais e VOCs, líquens como acumuladores de metais, SO₂ e NO_x, bromélias de gênero *Tillandsia* como bioindicadores de metais e hidrocarbonetos e clones híbridos de *Tradescantia* no biomonitoramento de agentes genotóxicos. Destaca ainda, para as condições climáticas brasileiras, potencialidades para o uso em sistemas de biomonitoramento: *Nicotiana tabacum*, no monitoramento de O₃; *Tradescantia pallida* cv. *Purpúrea* ou trapoeraba roxa, no monitoramento de substâncias genotóxicas presentes em material particulado da atmosfera. As espécies tropicais *Tibouchina pulchra* e *Psidium guayana*, (manacá-da-serra e goiabeira, respectivamente), no monitoramento de F e S; Bromélias de gênero *Tillandsia*, com ampla distribuição na América Latina, para o monitoramento de metais pesados e compostos orgânicos tóxicos; as espécies de musgos *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schreberi* e *Bryum argenteum*, no monitoramento de metais pesados; as espécies de líquens *Usnea amblyoclada*, *Xanthoria parietina*, *Punctella subrudecta*, *Canomaculina pilosa* e *Ramalina farinaceae*, no monitoramento de metais e do enxofre.

Machado (2004) indicou que a espécie *Licania tomentosa* é uma espécie relativamente tolerante à poluição do ar. Foram avaliados 4 parâmetros (ácido ascórbico, pH, BCI e atividade de peroxidase), nas espécies *Licania tomentosa* e *Bauhinia forficata*, em 3 locais da Região da

Grande Vitória (Enseada do Suá, Laranjeiras e Ibes) além da Reserva Biológica de Duas Bocas, que é um local considerado livre de poluição. Os parâmetros bioquímicos para *Licania tomentosa* apresentaram maior variação em relação a Reserva de Duas Bocas que para *Bauhinia forficata*. A atividade de peroxidase foi o parâmetro bioquímico que apresentou melhores resultados referentes à indicação de estresse nas espécies. A atividade de peroxidase aumentou nas espécies que se apresentavam em locais potencialmente poluídos. Na estação do Ibes, as concentrações médias de ozônio foram mais elevadas que nas demais estações, e os parâmetros bioquímicos para as espécies *Licania tomentosa* e *Bauhinia forficata* apresentaram a maior variação em relação a Reserva de Duas Bocas. *Bauhinia forficata* apresentou pH maior em Laranjeiras diante dos outros locais, mostrando menor acidez nas folhas. O pH e o BCI do oiti foram menores em Duas Bocas em relação à Enseada do Suá, mostrando meio mais ácido para local menos poluído. Para *Licania tomentosa* apresentou maiores concentrações de ácido ascórbico nos locais atingidos pela poluição atmosférica. No Ibes, a concentração de ácido ascórbico foi a maior nas folhagens desta espécie. O aumento do teor de ácido ascórbico pode ser considerado como mecanismo de defesa da planta.

Carneiro, 2004 ressalta a importância do *Nicotiana tabacum* no monitoramento de O₃. Esta espécie não se enquadra nos critérios propostos por Wittig (1993) para a RGV, pois não possuem distribuição generalizada em toda área de estudo. Entretanto *Licania tomentosa* e *Bauhinia forficata* são espécies angiospermas da classe das dicotiledôneas, assim como a *Nicotiana tabacum*. Desse modo torna-se plausível à investigação destas espécies devido as suas semelhanças estruturais como a *Nicotiana tabacum*. Na classe das dicotiledôneas são incluídas as angiospermas que caracteristicamente desenvolvem no embrião da semente duas folhas cotiledoneares. Estas são localizadas lateralmente, sempre opostas e em certos casos podem servir como órgão de reserva da semente. Em geral os representantes deste grupo apresentam crescimento secundário em espessura, tanto do caule como da raiz, dispondo-se os vasos como um cilindro oco em torno da região medular ou, então, estão reunidos em feixes dispostos em um círculo. O crescimento secundário em espessura é dado pela atividade de um meristema (câmbio) localizado no limite da região corte e do cilindro central. As folhas da maioria dos representantes apresentam nervação reticulada e só excepcionalmente desenvolvem uma bainha larga. As folhas apresentam disposição variada no caule. As flores de um modo geral estão organizadas de acordo

com o plano dímero ou pentâmero. As raízes em geral são do tipo pivotante (raiz principal com raízes secundárias). (BARROSO, 1978)

O Programa de Biomonitoramento do Ozônio (2005), monitora a qualidade do ar das nações que usam indicadores naturais, apresenta 12 metodologias de tratamento dos dados das concentrações de ozônio. As metodologias utilizam picos, médias e somas acumulativas das medições das concentrações de ozônio (ver item 7.4). O adequado tratamento destes dados poderá levar ao melhoramento das respostas das alterações bioquímicas nas espécies vegetais em estudo.

6 REGIÃO DA GRANDE VITÓRIA (RGV)

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA GRANDE VITÓRIA

6.1.1 Fatores político-sócio-econômicos

A microrregião Metropolitana da Grande Vitória é formada pelos municípios de Cariacica, Fundão, Guarapari, Vila Velha, Vitória, Serra e Viana (Figura 5). Compreende uma área de 2.331 km² que corresponde à cerca 5% de toda área do Estado do Espírito Santo. Porém, abriga uma população de 1.593.470 habitantes, cerca de 47% da população do estado. Consome 55% da energia elétrica do estado (SEAMA, 2001). Possui uma frota de 340.788 veículos (DETRAN, 2004). A taxa de urbanização da RGV é de 98,2% e do total da população ocupada, 30,5% recebem de 1 a 2 salários mínimos (IBGE, CENSO 2000). 8,0% dos óbitos na RGV são causados por doenças no aparelho respiratório (SESA-ES, 2003).

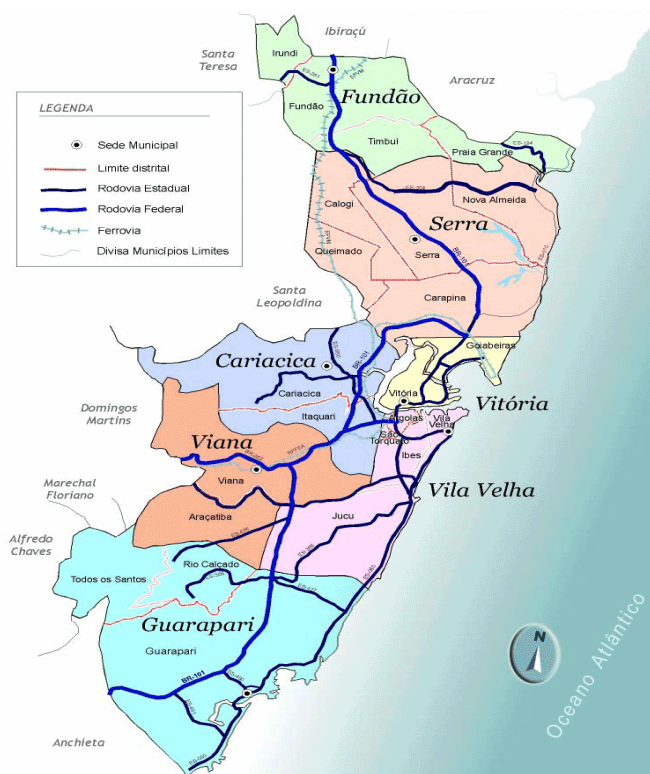


Figura 5. Região Metropolitana da Grande Vitória-ES (Fonte: IPES, 2005).

6.1.2 Relevo

O relevo é caracterizado por uma baixada litorânea de origem flúvio-marinha modelada em rochas sedimentares recentes na parte central, baixadas com predominância de restinga, praias e manguezais a leste. Ao oeste, vastas planícies e numerosas serras com altitude alcançando 900 metros. Constitui-se de cadeias montanhosas nas porções: Noroeste (Mestre Álvaro) e Oeste (Região Serrana); planícies (Aeroporto e manguezais) e planaltos (Planalto Serrano) na porção Norte. A porção Sul é mais caracterizada por planícies (Barra do Jucu). Todas as porções são intercaladas por maciços rochosos de pequeno e médio porte (SEAMA, 2004).

6.1.3 Clima e condições meteorológicas

A região da Grande Vitória possui, quanto ao comportamento térmico e de umidade, clima tropical quente (temperatura média do mês mais frio de 18°C) e úmido com subseção no mês de agosto (NIMER, 1989). Este tipo climático se caracteriza pelo inverno ameno, onde baixas temperaturas somente se verificam na presença de frentes frias esporádicas devido ao anticiclone polar, e pelo verão climático sempre quente e muito longo (aproximadamente de outubro a abril), com máxima normalmente em dezembro e janeiro. Os principais sistemas de circulação atmosférica que atuam na região são; o anticiclone subtropical do Atlântico Sul, responsável pelos ventos leste e nordeste predominante pela insolação e altas temperaturas, e o anticiclone polar móvel, responsável pelas frentes frias provenientes do extremo sul do continente, caracterizada pelas baixas temperaturas, nebulosidade e ventos do quadrante sul (SEAMA, 2004). As formações de frentes quentes, muito comuns no verão, são responsáveis pelas maiores precipitações pluviométricas neste período.

De acordo com a SEAMA, a rosa dos ventos das estações da Enseada do Suá e Ibes, mostraram que as direções predominantes dos ventos da RGV foram norte, nordeste, leste-nordeste, norte-nordeste, sul-sudoeste e sudeste em 2003 e 2004. A média mensal da umidade relativa do ar, neste mesmo período, se alternou entre 72% e 82% entre 2003 e 2004 e a média mensal da radiação solar apresentou valores entre 150 e 250 W/m², apresentando picos nos meses de fevereiro e setembro.

6.2 QUALIDADE DO AR

6.2.1 Fontes de poluição atmosférica

A usina de pelotização de minério de ferro da Companhia Vale do Rio Doce, situada em Vitória, e a usina de produção de aço da Companhia Siderúrgica de Tubarão, situada na Serra são enquadradas, de acordo com a SEAMA (2004), como principais fontes de poluição atmosféricas localizadas na Grande Vitória, além dos veículos automotores e de outras fontes observadas na Tabela 6.

Tabela 6. Principais fontes de Poluentes atmosféricos na RGV (SEAMA, 2004).

Atividades Portuárias	Praia Mole (CVRD), Terminal de Produtos diversos (CVRD), Terminal de Grãos (CVRD), Terminal de Vila Velha (CVRD), CODESA, Companhia Portuária de Vila Velha, PEIU
Cimenteiras	MIZU, HOLDERCIM (Paraíso)
Fabricação de Concreto	Geral de Concreto, CONCREVIT, TOPMIX, LOGASA, POLIMIX, CONCRELIX
Frigoríficos	BOVINO, LITORAL, PALOMA, FRIMACAL
Fundição	ELUMA
Indústria Alimentícia	REAL CAFÊ, Chocolates GAROTO, Refrigerantes IATE, BUAIZ, PERMA, QUEOPS
Indústria Cerâmica	BIANCOGRÊS, ELIANE, LOGASA
Indústria Química	CARBODERIVADOS, CARBOINDUSTRIAL
Indústria Têxtil	POLTEX
Pedreiras	RYDIEN, BRASITÁLIA, PITANGA, RIO DOCE, SOBRITA, ALVORADA, IBRATA
Pelotização	CVRD
Siderurgia	CST, BELGO MINEIRA E CBF
Usina de Asfalto	ATERPA, SERRABETUME, TERRA BRASIL, TRACOMAL
Veículos	340.788 veículos (DETRAN, 2004)

6.2.2 Concentração de poluentes

A Região da Grande Vitória é contemplada com uma Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar da Grande Vitória (RAMQAr), que fornece informações horárias sobre a concentração de alguns poluentes. A RAMQAr é composta por oito estações em funcionamento, sendo uma delas implantada no ano de 2005, com dados monitorados a partir de 01 de janeiro de 2001. Essa rede permite a quantificação e o conhecimento do comportamento horário dos seguintes poluentes atmosféricos: partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (PM_{10}), ozônio (O_3), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e dióxido de enxofre (SO_2). Para viabilizar a análise da qualidade do ar, a RAMQAr realiza o monitoramento, em algumas estações, dos seguintes parâmetros meteorológicos; direção e velocidade dos ventos, precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar; temperatura; pressão atmosférica e radiação solar. As oito estações que compõem a rede atualmente são: Estação Laranjeiras, Carapina, Jardim Camburi, Enseada do Suá, Vila Velha (centro), Vila Velha (Ibes), Cariacica e Vitória (centro).

Este item faz uma análise dos poluentes PM_{10} , NO_2 , SO_2 e O_3 durante o período de janeiro de 2001 à julho de 2005, comparando suas concentrações com os padrões primários e secundários estabelecidos pela Resolução CONAMA (Nº 03/1990). Estes poluentes são os principais causadores de alterações bioquímicas e fisiológicas nos vegetais, pois podem entrar pelos estômatos reagindo quimicamente no interior da folha. Uma curta discussão sobre o PTS também é realizada. As únicas estações que medem todos estes poluentes descritos são Enseada do Suá, Laranjeiras e Ibes. Estas estações foram os locais escolhidos para o estudo, conforme indicado no item 7.1 desta dissertação.

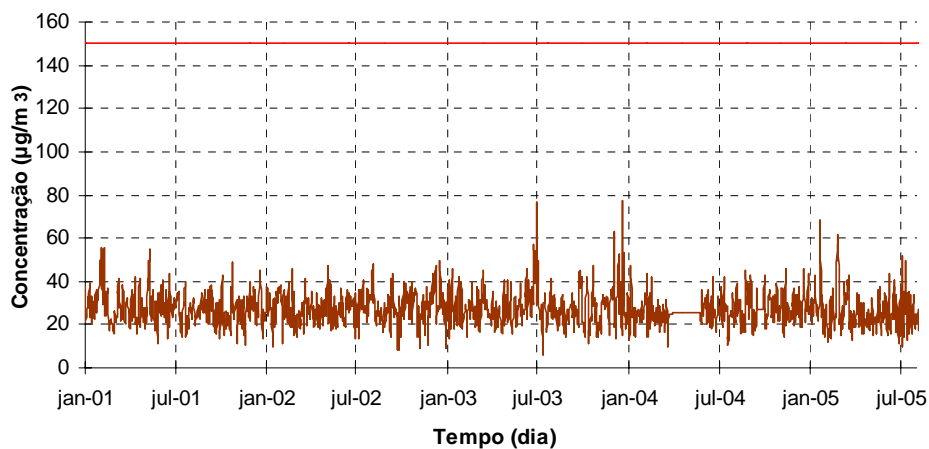
As partículas menores que $10 \mu m$ (PM_{10}), apresentam concentrações médias diárias entre 20 e $40 \mu g/m^3$, com picos ocasionais entre 60 e $80 \mu g/m^3$ principalmente em Laranjeiras (Figura 6). As médias aritméticas anuais (MAA) variam entre 25 e $30 \mu g/m^3$ para todas as estações e não ultrapassam os padrões primário e secundário para este poluente.

Os valores da média diária para SO_2 apresentam grandes variações para os períodos anteriores e posteriores a janeiro de 2004 na estação de Laranjeiras, que indicam provável imprecisão do

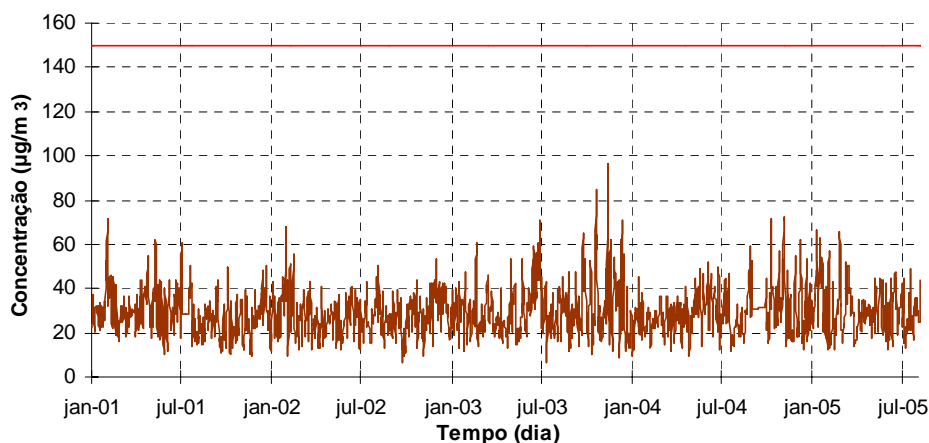
aparelho de medição para este período (Figura 7). Além disso, é grande o número de dados invalidados nas estações do Ibes, onde nesta houve um período de cerca de 6 meses sem medições entre 2004 e 2005. Para os dados a partir do ano de 2004, os valores das médias diárias não ultrapassaram $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nas estações, e freqüentemente se encontram entre 10 e $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A estação da Enseada do Suá apresenta os maiores picos, com grande número de valores registrados entre 20 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Estas concentrações médias diárias se encontram abaixo dos padrões primários e secundários. As MAA registradas para SO_2 variam entre 10 a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e também são inferiores aos valores dos padrões.

Para o NO_2 , as menores concentrações horárias são observadas em Laranjeiras, onde na maioria das vezes se encontra abaixo de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figuras 8 e 9). Nas outras estações há maior número de registro de concentrações acima de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, principalmente na Enseada do Suá onde é registrada a ocorrência de picos acima de $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As concentrações de NO_2 no inverno são maiores em todas as estações, comportamento similar a vários poluentes. De acordo com os dados, os valores dos padrões primário e secundário para as médias horárias de NO_2 nunca foram ultrapassadas. As MAA para NO_2 se encontram entre 18 e $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para as estações, que também não ultrapassam os padrões primário e secundário para este tempo de exposição.

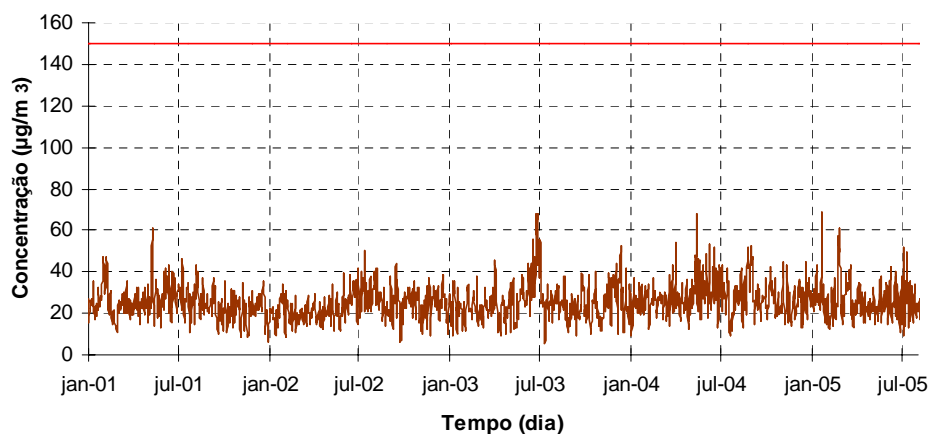
As partículas totais em suspensão (PTS), apresentam média horárias com picos freqüentes que se encontram entre 500 e $700 \mu\text{g}/\text{m}^3$, para os três locais de estudo. As médias mensais variam entre 40 e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As médias diárias não são calculadas nos relatórios de qualidade do ar elaborados pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos a partir dos dados do RAMQAr. Entretanto, as médias geométricas anuais (MGA) são determinadas e não ultrapassam os padrões primário e secundário (Resolução CONAMA Nº 03/1990).



(a)

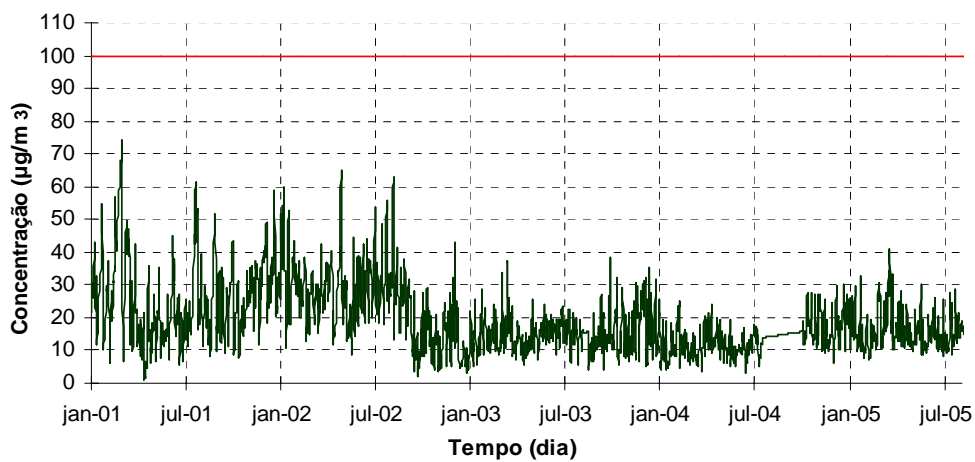


(b)

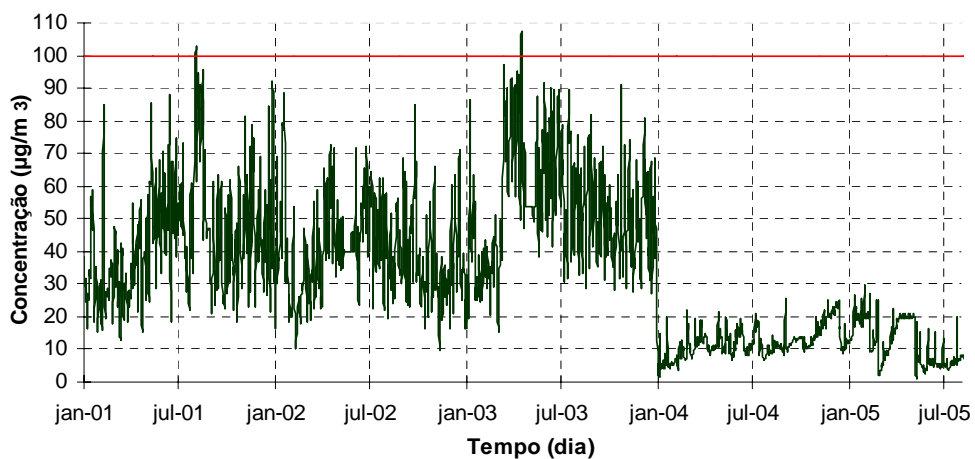


(c)

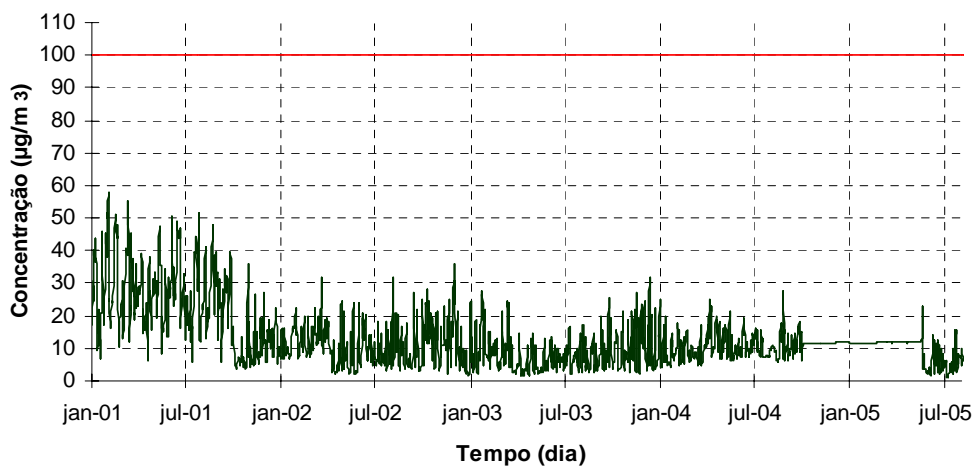
Figura 6. Médias diárias das concentrações horárias de PM_{10} nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para PM_{10} .



(a)

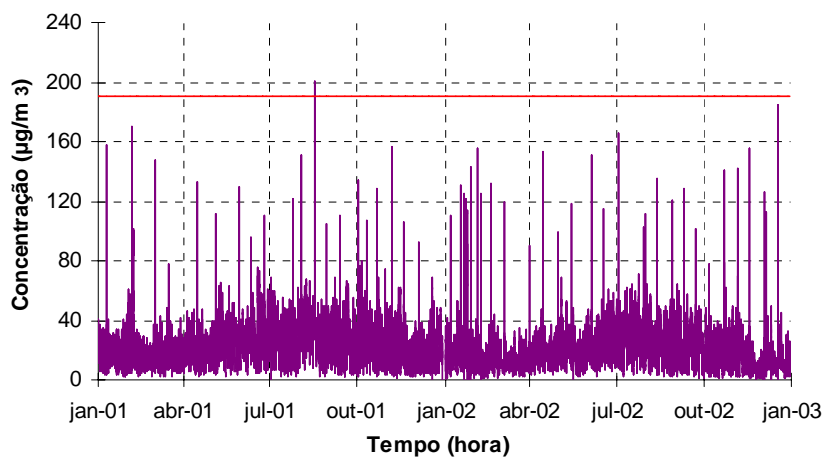


(b)

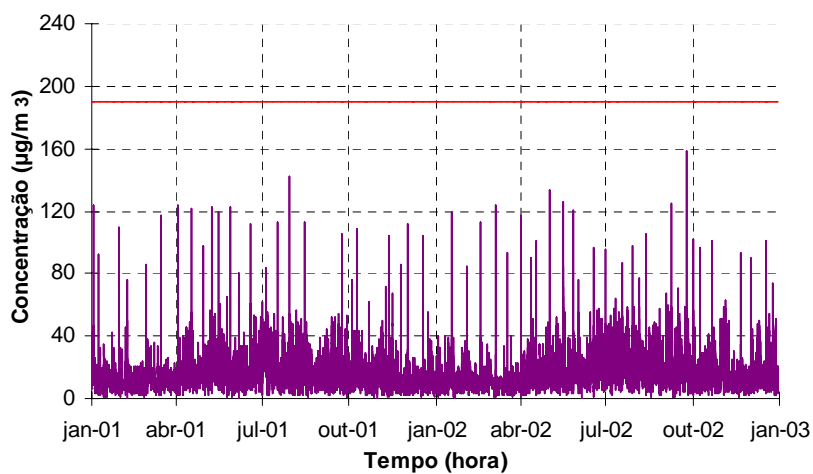


(c)

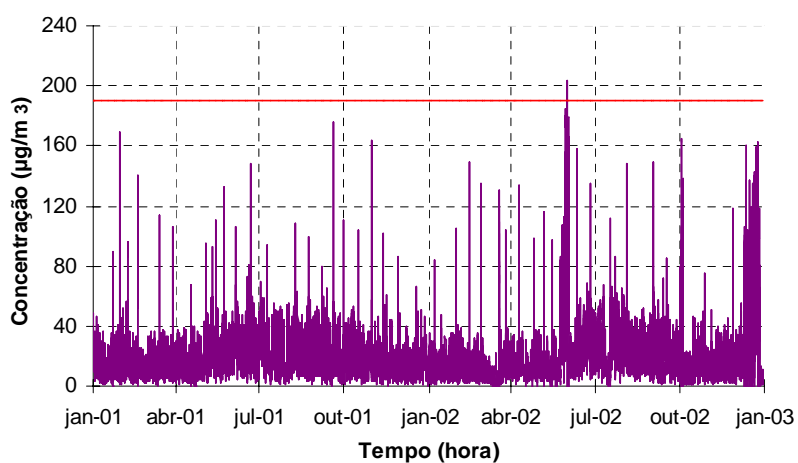
Figura 7. Médias diárias das concentrações horárias de SO_2 nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para SO_2 .



(a)



(b)



(c)

Figura 8. Médias horárias das concentrações NO_2 nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para NO_2 .

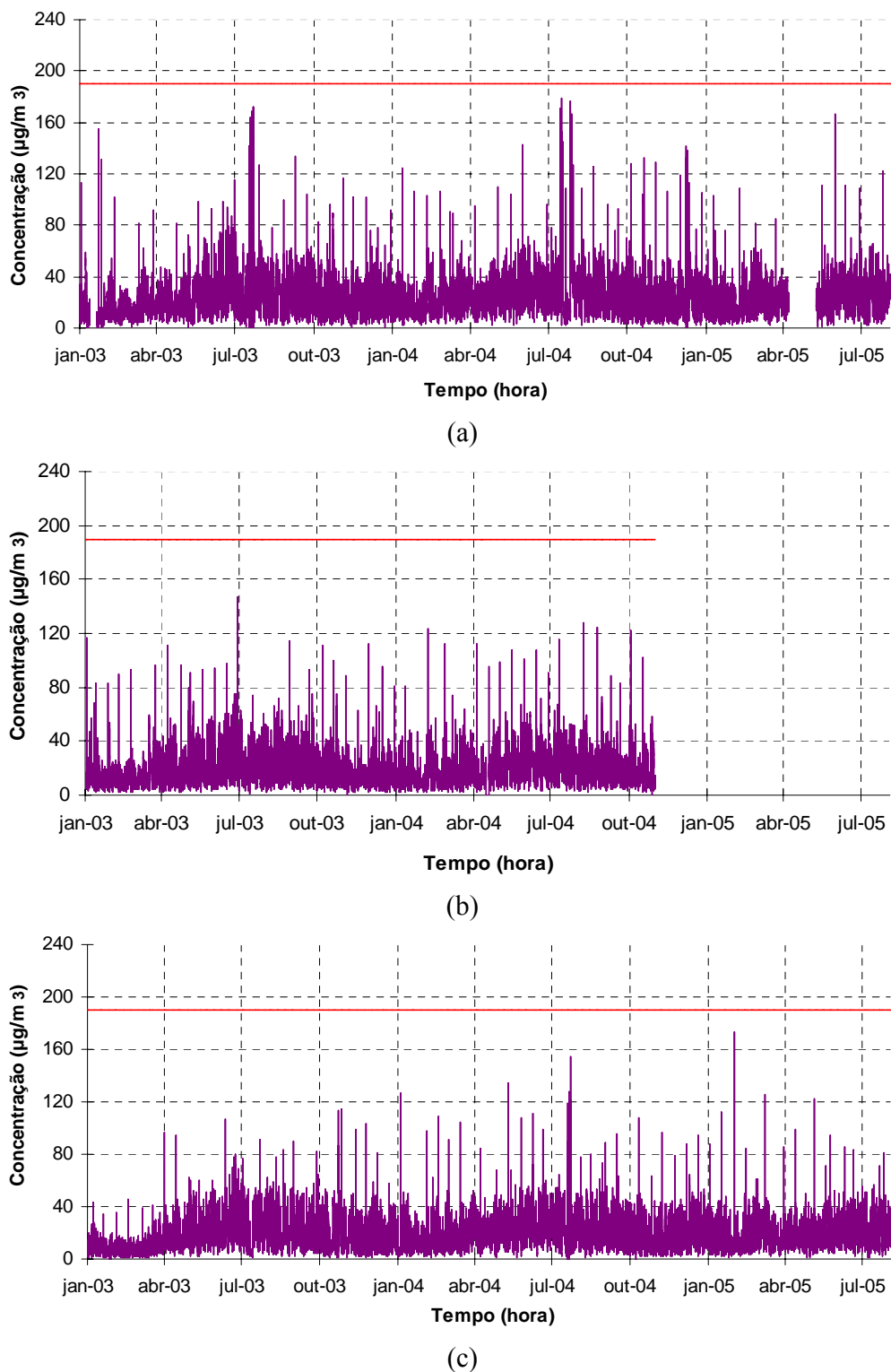


Figura 9. Médias horárias das concentrações NO_2 nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras (com dados invalidados a partir de 11/2004), (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para NO_2 .

Silveira et al. (2005) realizou a modelagem matemática da distribuição espacial numa evolução temporal da concentração do NO_x ao nível do solo para quatro cenários durante um dia (Figura 10). Nestes cenários são observados os níveis de NO_x para a RGV durante o dia. Foram consideradas as fontes fixas e móveis listadas no inventário de fontes realizados pela SEAMA em 2000.

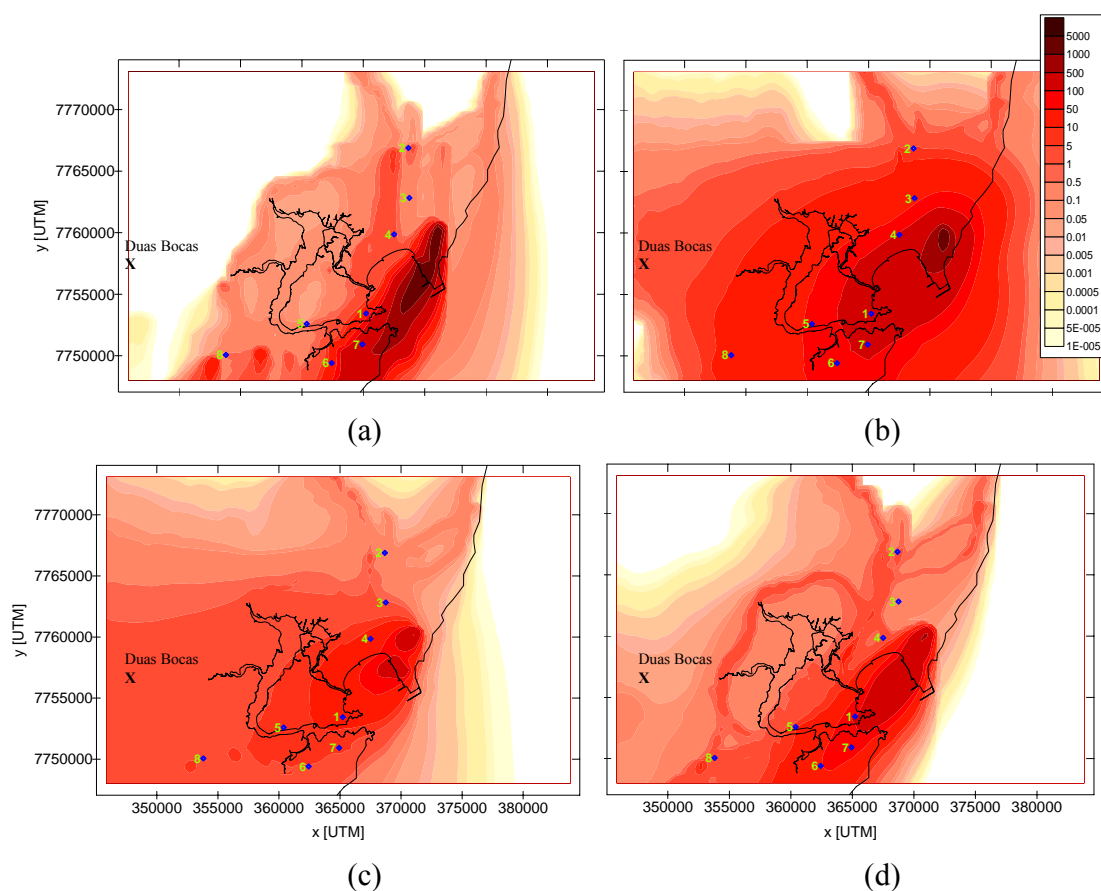


Figura 10. Evolução temporal do campo de concentração de poluentes ao nível do solo na RGV para o dia 20/10/2000: (a) 00:30, (b) 06:30, (c) 12:30 e (d) 18:30 (SILVEIRA et al., 2005).

Nos horários onde a radiação solar é intensa, maior a dispersão do NO_x devido a turbulência gerada na atmosfera por forças de empuxo térmico. Nos horários onde há menor radiação, o NO_x tem menor dispersão, permanecendo mais concentrado próximo às fontes. As maiores concentrações, que podem ultrapassar a $5000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em uma hora, se encontram na Ponta de Tubarão, onde estão presentes as instalações da CVRD e CST. No entorno das rodovias, as concentrações de NO_x podem chegar a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na reserva ecológica de Duas Bocas, as

concentrações máximas de NO_x podem atingir $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e ocorrem às 12:30h. Estes resultados foram validados a partir dos dados do RAMQAr.

Dentre os gases poluentes em estudo, é necessário atenção especial ao ozônio, pois é o gás que apresenta maior toxicidade entre eles. O ozônio, juntamente com PTS e PM_{10} , são os poluentes atmosféricos que ultrapassam freqüentemente a faixa de qualidade do ar considerada boa. Entretanto, é importante destacar que, entre os anos de 2003 e 2004, houve diminuição nas concentrações de PTS, PM_{10} e ozônio em todas as estações de monitoramento, exceto em Laranjeiras, onde foi observado aumento de SUM 0, AOT-40 e SUM 60 para o ozônio, conforme mostrado no Capítulo 8 (Tabela 8).

No geral, as concentrações médias horárias de ozônio se encontram entre 20 e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figuras 11 e 12), sendo que a noite as concentrações raramente ultrapassam $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O maior número de picos acima de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ é observado na Enseada do Suá. Porém, o maior número de observações acima de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ é registrado no Ibes. O ozônio apresenta maiores concentrações geralmente entre os meses de agosto e dezembro.

A média aritmética anual (MAA) para as concentrações de ozônio no decorrer dos anos de 2001 a 2004 não sofreu variações consideráveis. Para tanto, nos anos de 2003 e 2004 as MAA de ozônio nas estações em estudo foram iguais. No Ibes, esta MAA foi de $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Laranjeiras e $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na Enseada do Suá (SEAMA, 2004).

É importante destacar que o ozônio é gerado a distâncias maiores que as fontes de NO_x e compostos orgânicos voláteis (COV), pois eles consomem o O_3 . Este comportamento pode acarretar na presença de alguns níveis de concentração de ozônio na Reserva Biológica de Duas Bocas, que merecem investigações futuras.

A análise minuciosa da concentração do ozônio da Região da Grande Vitória, a partir dos dados horários de ozônio medidos pela RAMQAr, será realizada no capítulo 8 desta dissertação e permitirá conclusões mais precisas acerca do impacto do ozônio na Região da Grande Vitória. Apenas informações como média horária e média aritmética anual não são suficientes para responder sobre o impacto do ozônio na vegetação.

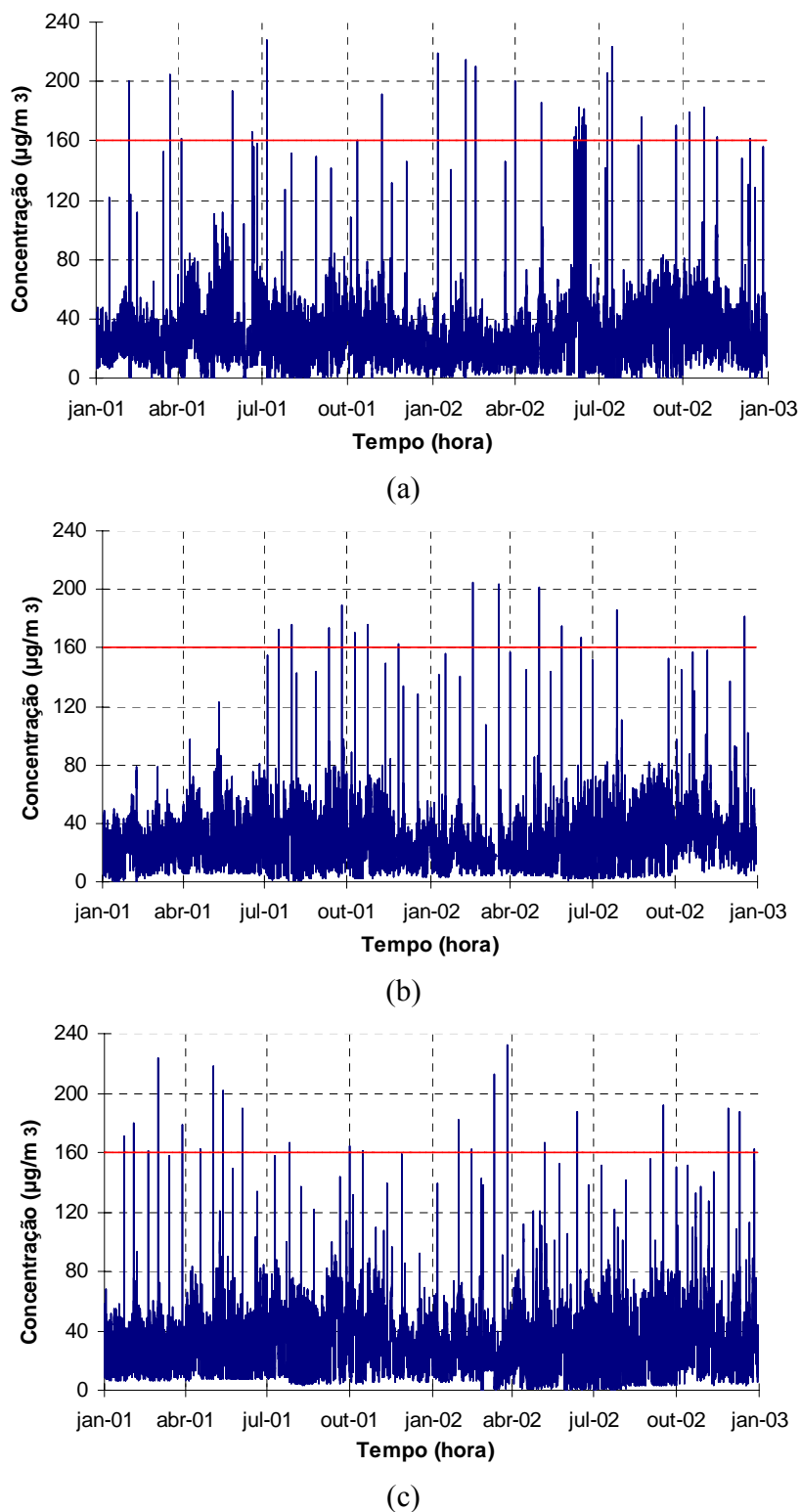
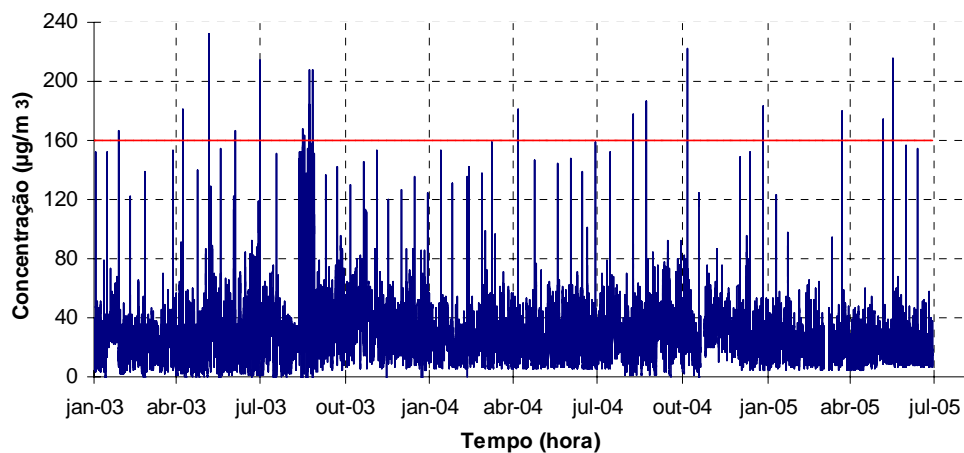
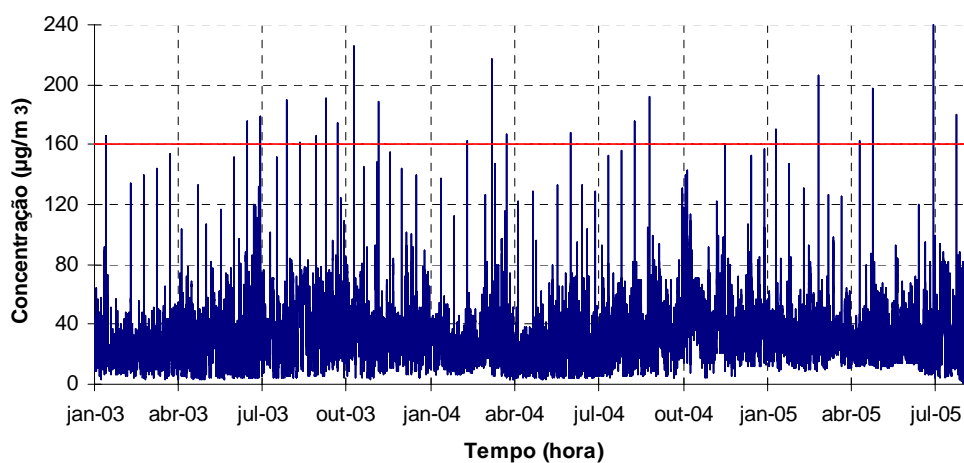


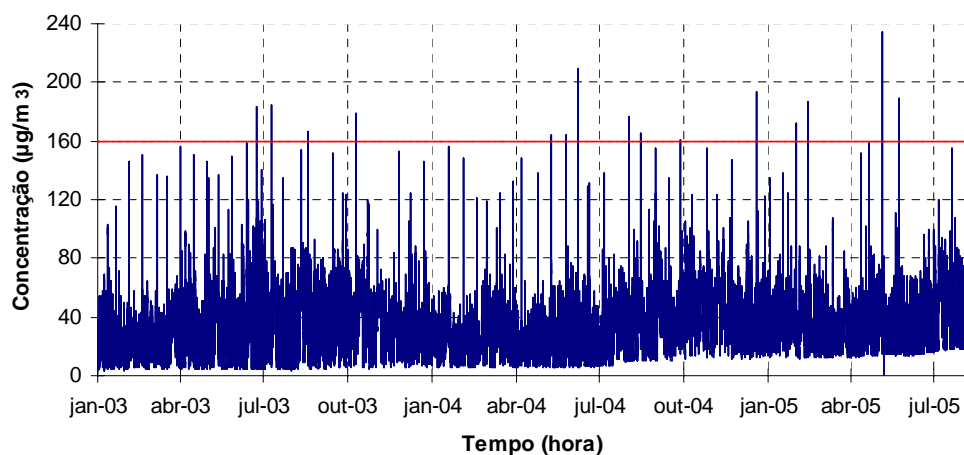
Figura 11. Médias horárias das concentrações O_3 nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para O_3 .



(a)



(b)



(c)

Figura 12. Médias horárias das concentrações O_3 nas estações de monitoramento; (a) Enseada do Suá (dados invalidados a partir de 07/2005), (b) Laranjeiras, (c) Ibes. A linha representa o padrão secundário para O_3 .

6.3 VEGETAÇÃO

Os três principais tipos de coberturas vegetais presentes na Região da Grande Vitória são as restingas, os manguezais e a mata atlântica.

As restingas estão presentes no litoral arenoso, sob condições adversas como alta salinidade, escassez de matéria orgânica, rápida drenagem pluvial e superaquecimento das camadas superficiais. Estas condições excluem a maioria das plantas deste ambiente hostil, onde a vegetação rasteira e pioneira se faz predominante. Pequenas árvores e arbustos também são notáveis nesta região (JOLY, 1970).

O manguezal é marcante na Região da Grande Vitória, em especial na baía de Vitória. A presença do mangue é favorecida pela topografia local associada à presença de rios. Consiste em espécies adaptadas a estas condições, como o mangue-vermelho, que possui raízes aéreas com vastas ramificações submersas para garantir sustentação no lamaçal (JOLY, 1970).

A mata atlântica corresponde a uma verdadeira espinha verde, acompanhando de perto todo o litoral do Espírito Santo. Na região serrana, esta vegetação está sujeita a condições climáticas especiais resultado da altitude da região, que provoca a condensação do excesso de vapor de água oriundo do mar. Assim se formam nuvens baixas, mais ou menos densas, que acarretam em maior frequência de chuvas. O excesso de chuva favorece a vida dos vegetais, especialmente dos vegetais inferiores. Além destes, está presente na mata atlântica a vegetação baixa, arvoretas, árvores menores e espécies floradas, como manacá-da-serra, oiti e pata-de-vaca. O manacá-da-serra é predominante na região da serra do mar de São Paulo (JOLY, 1970). O oiti é mais comum no norte do Espírito Santo. A pata-de-vaca é encontrada principalmente nas florestas pluviais da mata atlântica (LORENZI, 2000). O oiti e a pata-de-vaca são encontrados em toda a extensão da Grande Vitória.

7 METODOLOGIA

7.1 ESCOLHA DOS LOCAIS

Os locais onde foram coletadas as amostras foliares das espécies próximas às estações de monitoramento da qualidade do ar na RGV (referidas no item anterior) são: Estação da Enseada do Suá, Estação de Laranjeiras, Estação do Ibes. Além dessas estações, também foram analisadas amostras foliares na reserva de Duas Bocas, em Cariacica, que é considerado local não afetado pela poluição atmosférica, assim considerado como o local de referência (Figura 13). Estes locais foram escolhidos, pois são contemplados pela medição de ozônio. Além disso, todas elas possuíam três indivíduos de cada espécie no entorno das estações.

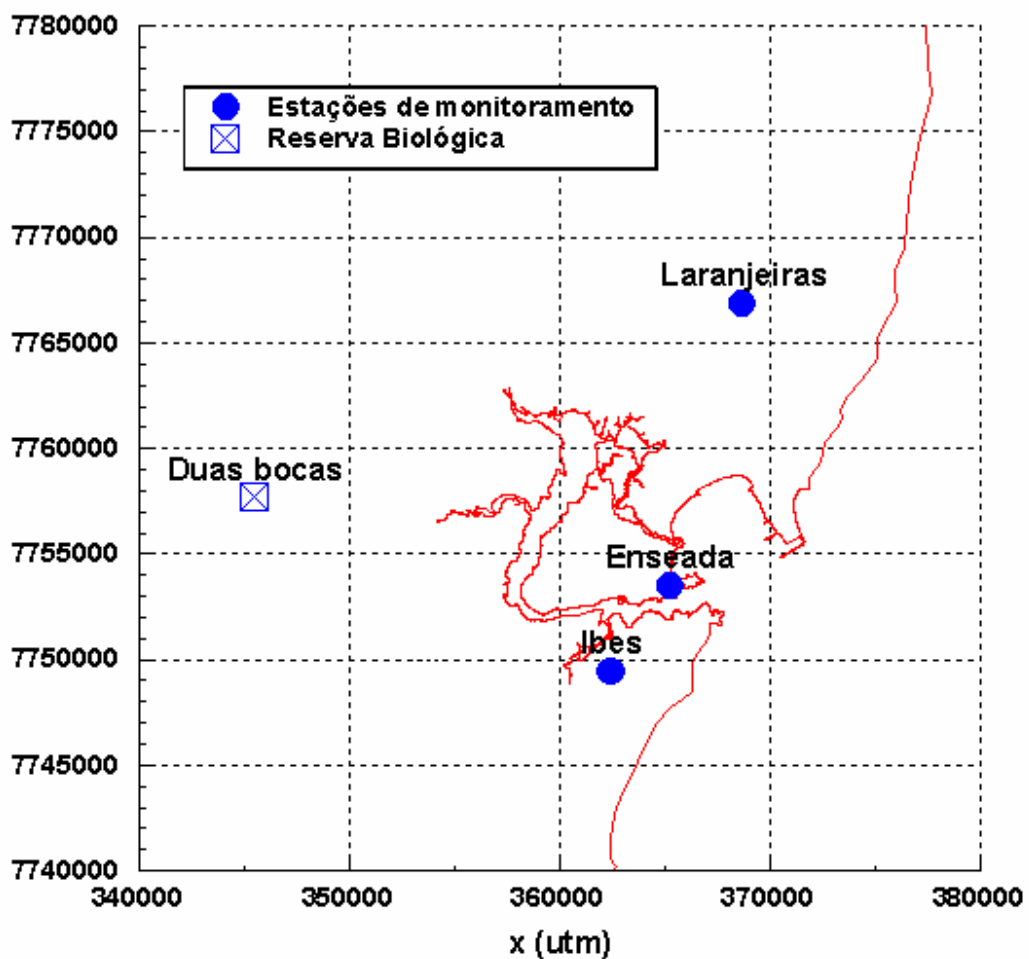


Figura 13. Estações de monitoramento e Reserva Ecológica de Duas Bocas.

A Reserva Biológica de Duas Bocas (Figura 14) foi escolhida como local de referência através dos resultados de modelos matemáticos de dispersão atmosférica obtidas por Silveira et al. (2005), apresentada na Figura 10 do Capítulo 6. A análise deste modelo mostra que em Duas Bocas, as concentrações de NO_x são muito menores que as observadas nas estações escolhidas. Além disso, Duas Bocas se encontra razoavelmente distante das principais fontes de NO_x consideradas no modelo. Admite-se então que em Duas Bocas, as concentrações de ozônio também sejam menores que nos outros locais monitorados.



Figura 14. Reserva Biológica de Duas Bocas.

7.2 ESPÉCIES ESCOLHIDAS

A escolha das espécies baseou-se nos seguintes critérios, conforme apresentado por Wittig (1993):

- a) Distribuição generalizada na área de estudo, a fim de permitir ampla amostragem e não restrita a alguns pontos;
- b) Ausência de variações sazonais na quantidade disponível para amostragem;
- c) Capacidade de acumulação diferenciada do poluente, relacionada com a intensidade de exposição ao fator ambiental. Esta relação deve ser descrita de uma forma quantitativa ou semi-quantitativa;
- d) Fácil identificação taxonômica;
- e) Ser suficientemente estudado (fisiologia, ecologia, morfologia).

A seleção de espécies arbóreas de indivíduos adultos se faz a fim de analisar e investigar parâmetros bioindicadores não específicos, não acumulativos, diretos e passivos. As espécies escolhidas foram a *Licania tomentosa*, de nome popular oiti (Figura 15), e a *Bauhinia forficata*, de nome popular pata-de-vaca (Figura 16). Para a Região da Grande Vitória, estas espécies satisfazem os critérios listados. Elas apresentam grande distribuição na área de estudo, são facilmente identificadas e suas características morfológicas, fisiológicas e ecológicas são basicamente conhecidas. Os efeitos sazonais e o impacto das alterações ambientais ainda não são estudados. Não existem registros anteriores de utilização destas espécies no biomonitoramento.

Foram escolhidos três indivíduos de cada espécie aleatoriamente, a uma distância inferior a 500 metros das estações de monitoramento da qualidade do ar da Grande Vitória (Enseada do Suá, Laranjeiras e Ibes), e na Reserva Biológica de Duas Bocas em Cariacica/ES, com realização de três campanhas de coletas nos dias: 3 de Outubro e 4 de Novembro/2003 (estas duas foram consideradas como uma única campanha), 18 de Dezembro/2004 e 4 de Agosto/2005. Estas campanhas foram realizadas nestes períodos com o intuito de analisar a variação anual e sazonal dos parâmetros bioquímicos (ver itens 8.4 e 8.5). Foram comparadas as concentrações dos parâmetros indicadores entre locais com diferentes níveis de contaminação do ar, principalmente

por ozônio, e regiões livres desta poluição. A localização e outras informações sobre as árvores escolhidas se encontram no APÊNDICE A.



Figura 15. *Licania tomentosa*, de nome popular oiti. Fonte: (LORENZI, 2000)



Figura 16. *Bauhinia forficata*, de nome popular pata-de-vaca. Fonte: (LORENZI, 2000)

7.2.1 *Licania tomentosa*

Licania tomentosa pertence à família das Chrysobalanaceae. É conhecida popularmente por oiti, oiti-da-praia, guaili, oitizeiro, oiti-cagão e oiti-mirim dependendo da região do país. Suas características morfológicas são: altura de 8-15m, com tronco de 30-50 cm de diâmetro e copa frondosa, com folhas simples que possuem pilos em ambas as faces, de 7-14 cm de comprimento por 3-5 cm de largura. Sua ocorrência vai de Pernambuco até o Norte do Espírito Santo e no Vale do Rio Doce em Minas Gerais na floresta pluvial atlântica. Sua madeira é pesada, dura, resistente, direta, com textura de média para grossa, de longa durabilidade com alburno quase indistinto.

O oiti é uma planta perenifólia, heliófita, característica da mata pluvial atlântica. Ocorre tanto no interior da floresta primária densa como em formações abertas e secundárias. Apresenta distribuição irregular e descontínua ao longo de sua área de dispersão. Produz anualmente grande quantidade de sementes viáveis. Suas folhas constituem de aspectos simples, alternas, elípticas, lanceoladas, pilosas em ambos os lados quando novas, tornando-se glabras. A pilosidade se destaca quando se esfrega a folha. Como características fenológicas, floresce geralmente durante os meses de Junho a Agosto e seus frutos amadurecem em Janeiro à Março (BARROSO, 1986).

7.2.1 *Bauhinia forficata*

Bauhinia forficata pertence à família das Leguminosae-Caesalpinioideae. É conhecida popularmente por pata-de-vaca, mororó, pata-de-boi e unha-de-vaca, dependendo da região do país. Suas características morfológicas são de uma planta espinhenta, de 5-9m de altura, com tronco tortuoso de 30-40cm de diâmetro. Suas folhas são glabras ou levemente pubescentes na face dorsal, divididas até acima do meio. Acúleos quase sempre gêmeos. Geralmente tem ocorrência do Rio de Janeiro e Minas Gerais até o Rio Grande do Sul, principalmente na floresta pluvial Atlântica. Sua madeira é pesada, mole e de baixa durabilidade quando exposta ao tempo.

A pata-de-vaca é uma planta decídua e semidecídua, heliófila, caducifólia, característica da floresta pluvial Atlântica. Ocorre preferencialmente em planícies aluviais úmidas ou início de encostas, quase sempre em formações secundárias como capoeiras. É rara sua ocorrência no

interior da mata primária densa. Produz anualmente grande quantidade de sementes viáveis. Suas folhas são compostas de dois folíolos soldados (simulando uma folha simples, em forma de “pata”), com 8-12 cm de comprimento por até 6 cm de largura, alternas, limbo liso e brilhante na face superior, com glândulas na base. Como característica fenológica, floresce a partir do final do mês de Outubro, prolongando-se até Janeiro. A maturação dos frutos ocorre durante os meses de Julho e Agosto.

Bauhinia, é o gênero que representa muitas árvores da família das leguminosas. No total são mais de 200 espécies. A maioria é de origem do continente asiático, que é o caso da *Bauhinia variegata* (conhecida como pata-de-vaca lilás) com origem na Índia e China. A *Bauhinia forficata* é uma espécie nativa do Brasil (JOLY, 1987).

7.3 DETERMINAÇÃO DOS NUTRIENTES DO SOLO

A elaboração de análise do solo é importante para o exame de possíveis alterações relevantes em seus nutrientes, que poderiam interferir no resultado das análises foliares, já que o solo também pode ser considerado uma variável para estresse da planta. Foram avaliados pH, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, a acidez potencial (H+Al), soma de bases, capacidade de troca catiônica, saturação das bases e a matéria orgânica. A determinação destes parâmetros seguiu uma metodologia aplicada pela EMBRAPA (1997), através de análises simples e de baixo custo. Estes parâmetros serão necessários para comparar a fertilidade do solo entre os locais em estudo.

As análises do solo foram realizadas pelo Laboratório Agrolab, localizado na Av. Resplendor, 645, Itapuã, Vila Velha – ES e foram executadas em Dezembro de 2003. Admitindo que alterações consideráveis no solo não tenham ocorrido durante o período da pesquisa, realizou-se apenas uma campanha de análise.

7.4 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO

O programa de biomonitoramento do ozônio (2005) monitora a qualidade do ar dos países que usam indicadores naturais. Um objetivo deste programa consiste em calcular as concentrações ambientais do ozônio como exposições sazonais deste poluente, calculando picos, médias, e somas acumulativas. Seus programadores pertencentes à FIA (*Forest Inventory and Analysis*), desenvolveram uma aplicação que calculasse exposições do ozônio usando dados da Agência de Proteção Ambiental (EPA). Este programa apresenta 12 metodologias de tratamento dos dados das concentrações de ozônio, da qual foram escolhidas 7 delas, pois estas se adequavam aos dados horários fornecidos pelo IEMA. Duas outras metodologias de tratamento da exposição do ozônio também serão utilizadas neste trabalho: o AOT-40 e a Média móvel para 4 horas de exposição.

a) SUM 0; é a soma diária de todas as concentrações horárias de ozônio medidas em ppb. A estatística é computada dias com dados válidos

b) SUM 60; é a soma de todas as concentrações horárias de ozônio que se igualam ou que excedem a 60 ppb. A estatística é computada com as concentrações válidas.

c) AOT40; é método de determinação de exposição de ozônio que consiste no somatório das doses (ou concentrações) acumuladas, com valores acima de 40 ppb/h (Fumagalli et al. 2002).

d) Média diária; é a média das concentrações horárias durante um dia, gravada das observações de hora em hora.

e) Média diária de 9:00h - 16:00h; é a média de todas as concentrações de hora em hora medidas cada dia durante o período 9 horas às 16 horas.

f) Média diária de 7:00h - 19:00h; é a média de todas as concentrações de hora em hora medidas cada dia durante o período 7 horas às 19 horas.

g) Média móvel para 4 horas de exposição; (Stern, 1984) é a média realizada para um conjunto de 4 tempos horários de exposição, com deslocamento de horário para este conjunto.

h) Média mensal da média diária; é a média de máximos horários diários durante o mês, gravados durante o mês.

i) Média mensal da máxima diária; é a média do máximo das medidas diárias computadas para cada mês.

Entretanto, as medições das estações da Grande Vitória são expressas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (exceto SUM 0, SUM 60 e AOT 40). Assim, as metodologias que utilizam ppb apresentarão conversão das unidades dos dados, segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000), considerando que a pressão média na Grande Vitória é de 1 atm e a temperatura média é de 25°C, de acordo com a SEAMA (2003).

Estas metodologias serão utilizadas no tratamento dos dados de ozônio obtidos pela rede de monitoramento da qualidade do ar da RGV das estações, possibilitando melhores respostas sobre o impacto do ozônio nas espécies vegetais. Os dados de ozônio serão fornecidos pelo IEMA (Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Espírito Santo). Estes dados são emitidos de hora em hora pelas estações de monitoramento.

Os equipamentos fazem medição de 15 em 15 minutos. Entretanto, os dados disponíveis são emitidos de hora em hora. Desta forma, aplica-se a metodologia, porém modifica-se o tratamento de dados de 15 em 15 minutos para hora em hora. Isso negligencia o tratamento dado aos máximos horários, uma vez que os dados emitidos de hora em hora serão considerados máximos.

Outra adequação feita na metodologia ocorreu nas médias diárias de 9:00h – 16:00h e 7:00h – 19:00h. Os dados emitidos pelas estações da rede de monitoramento se iniciam 30 minutos a partir da hora. Dessa forma, a média diária de 9:00h -16:00h é calculada com dados de 9:30h às 16:30h, e a média diária de 7:00h – 19:00h é calculada com dados de 7:30h as 18:30h. Optou-se em utilizar 18:30h, e não 19:30h, pois nesta hora, na maior parte do ano, há um decréscimo considerável da radiação solar, diminuindo a concentração de ozônio.

Para estas metodologias, os cálculos foram realizados utilizando código fonte de aplicativo, elaborado em plataforma Visual Basic 6.0 (APÊNDICE B) a partir dos dados fornecidos pelo IEMA que consistem em médias horárias dos dados válidos.

7.5 COLETA DAS FOLHAS

De cada árvore das três árvores marcadas em cada local, amostras de folhas foram retiradas dos ramos mais externos, mais expostos aos poluentes aéreos e à radiação solar, tomando-se cuidado em descartar folhas envelhecidas ou jovens. As folhas eram cortadas juntamente com seus ramos com o auxílio de um podão de quatro metros. Ainda em campo, visando à realização de análises bioquímicas de estresse, as folhas coletadas foram colocadas em sacos plásticos devidamente numerados, conservadas em isopor com gelo, e imediatamente levadas para laboratório, onde foram lavadas com água deionizada e secas ao ar livre, pois as metodologias utilizam folhas frescas em suas análises. As folhas foram coletadas entre 8h e 10h da manhã. Os dias das coletas foram realizados após sete ou mais dias de ausência de chuvas.

Para diferentes partes das folhas, as concentrações de diferentes nutrientes se apresentam com variações significativas. Desse modo, para os parâmetros bioquímicos analisados, existe grande possibilidade de haver variação de concentração em diferentes áreas da folha. Das folhas analisadas, foram retirados apenas o tecido foliar, eliminando o pecíolo nas triturações para preparação dos extratos foliares. Sendo assim, considera-se o tecido foliar como um todo, excetuando-se o pecíolo. (FONTES, 2001).

7.6 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS NAS FOLHAGENS

Os dados foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) e, quando os valores do teste Fisher (F) foram significativos, comparações das médias entre os locais foram realizadas usando o teste Tukey, ao nível de significância de 10%, para cada campanha e para cada espécie. Este mesmo tratamento foi feito para verificar diferenças dos parâmetros bioquímicos entre as campanhas para cada espécie. Os valores de F significativos indicam que existem diferenças estatísticas consideráveis entre os locais. O teste Tukey revela diferenças estatísticas entre grupos de locais. O valor do nível de significância igual a 10% representa um intervalo com 90% de confiança para os valores dos parâmetros.

7.6.1 Determinação do pH e da capacidade de tamponamento (BCI)

Para a medida da concentração de H^+ e da capacidade de tamponamento da acidez (*Buffer Index Capacity* – BCI), cerca de 0,500 g de tecido foliar foram homogeneizados e moídos em 60 mL de água destilada. O pH inicial é medido com um aparelho eletrônico medidor de pH devidamente calibrado. Em seguida adiciona-se um certo volume de ácido (HCl 0,02 mol.L⁻¹) necessário para promover a mudança de cerca de 1,0 unidade de pH. O índice de capacidade de tamponamento (BCI) é calculado de acordo com o procedimento proposto por Pylypec e Redmann (1984) e modificado por Bender et al. (1986). O BCI é definido como a relação entre H^+ adicionada (volume em mL de 0,02 mol/L HCl) e a mudança produzida em concentração de H^+ no homogenado, em $\mu\text{mol/L}$. O BCI é calculado com base no peso da folha fresca, usando a Equação (10), de Pylypec e Redmann (1984).

$$BCI = \frac{BC}{(\Delta\mu\text{eq}H^+)(Wd)} \quad (10)$$

onde BC é a quantidade de H^+ adicionado para a variação de 1,0 unidade de pH, $(\Delta\mu\text{eq}H^+)$ é a mudança calculada da quantidade de H^+ no homogenado, em $\mu\text{mol/L}$, e Wd é o peso de amostra em gramas.

7.6.2 Determinação do conteúdo de ácido ascórbico

O conteúdo de ácido ascórbico de folhagens foi determinado pelo método colorimétrico do 2,6-diclorofenol-indofenol ligeiramente modificado (DIP)-método, descrito por Freebairn (1959). O método descrito é específico para ácido ascórbico em extrato de folhas frescas. Substâncias redutoras diferentes do ácido ascórbico só reagem em solução alcoólica ou lentamente nas condições do experimento neste trabalho (KELLER e SCHWAGER, 1977 apud AEBI, 1965). Reduções somente ocorrem se a solução for aquecida, o que não se fez neste trabalho. Enzimas oxidantes são inativas em ambiente ácido. Perturbações causadas por metais pesados podem ser prevenidas com a utilização de agente quelante tais como EDTA.

Inicialmente são preparadas duas soluções para esta análise: a “solução de inibição” e a “solução de corante”. A solução de inibição contém 5,00 g de ácido oxálico e 0,75 g de Na-EDTA, aferido para balão de 1000,0 mL com água destilada para inibir oxidação de ácido ascórbico através de metais pesados (LEWIN, 1976). A solução de corante é preparada dissolvendo 100 mg do sal de Na de 2,6-diclorofenol-indofenol aferido para balão de 500,0 mL com água destilada (80°C). Depois de esfriar, dilui-se à 1000ml com água destilada. Esta solução é mantida na geladeira durante uma semana (2-5°C).

São homogeneizados cerca de 0,500 g de folhagem fresca em 20 mL de uma solução denominada solução de inibição. Em um cadinho, as folhas são moídas e misturadas com a “solução de inibição”. Leva-se a mistura para uma centrífuga de 4g durante 30 minutos. O *pellet* é descartado e tem-se, então, a solução do extrato da folha.

Para a determinação colorimétrica, 1 mL da solução do extrato da folha são misturados a 7 mL de uma solução conhecida como “solução de corante”, onde são vigorosamente misturadas. Utilizando um espectrofotômetro, faz-se as leituras de absorbância em $\lambda = 520$ nm. Após a primeira leitura, 1,00 mL de solução 1% de ácido ascórbico é adicionada para alvejar a tintura e nova leitura é efetuada. Como espaço em branco para as leituras no espectrofotômetro, utilizou-se a “solução de inibição” e a “solução corante”, que são misturados e medidos. O conteúdo de ácido ascórbico é estimado a partir da diferença entre essas leituras. Uma curva de calibração contendo diferentes concentrações conhecidas de ácido ascórbico é feita (0: 12,5: 25,0: 37,5: 50,0: 62,5: 75,0: 87,5: 100,0 ppm de ácido ascórbico) e a partir dela se encontra a concentração de ácido ascórbico utilizando a diferença entre as leituras descritas anteriormente.

7.6.3 Determinação da atividade de peroxidase não-específica

Para determinação da atividade das peroxidases, 0,5 g de uma amostra de folhagem foi macerado em tampão fosfato 0,1 mol/L, pH 6 (20 mL). Este extrato é submetido a uma vigorosa agitação durante 5 minutos. Após centrifugação (10g, 30 minutos) coletou-se o sobrenadante para medição da atividade das peroxidases, à temperatura ambiente. A seguir, prepara-se uma mistura reacional

para a medição utilizando espectrofotômetro. O volume total desta mistura reacional é de 6,5 mL constituída por: 2 mL de tampão fosfato (0,1 mol/L, pH 6), 2 mL de peróxido de hidrogênio 3 mmol/L, 2 mL de guaiacol (2-metoxifenol) 15 mmol/L e por 0,50 mL do extrato enzimático. O espectrofotômetro mede a absorvância do tetraguaiacol (470 nm), que é formado pela reação entre H₂O₂ e o guaiacol, sendo a leitura efetuada de 15 em 15 segundos, decorridos 2 minutos. Com estes valores, foi construída uma curva de calibração para cada medição, determinando-se a atividade de peroxidase considerando o coeficiente de extinção molar (ϵ) do tetrahydroguaiacol igual a 26,6 mM⁻¹ cm⁻¹.

7.6.4 Determinação de clorofilas A e B , clorofila total, clorofila A/B e β -caroteno

A partir de 1,000g de folhagem fresca, foram a elas adicionadas 20 mL de solução de Acetona 90%, para extração das clorofilas e β -caroteno. A mistura foi triturada durante cinco minutos e logo depois centrifugada durante 30 minutos em centrífuga de 4g. Foi separado então o sobrenadante e levado para análise espectrométrica. Para cada extrato, foram medidas as leituras das absorvâncias (Abs) em 480, 647, 664 e 750 nm. Os valores de absorvâncias das equações são todos descontados dos valores de 750nm.

Para determinação das clorofilas, foram utilizadas as equações (11 e 12) propostas por Jeffrey e Humphrey, (1975).

$$\text{clorofila A} = [(11,85x (\text{Abs}664) - 1,54 x (\text{Abs}647))]x 20 \quad (11)$$

$$\text{clorofila B} = [(21,03x (\text{Abs}647) - 5,43 x (\text{Abs}664))]x 20 \quad (12)$$

Para determinação do β -caroteno, utiliza-se a equação (13) de Kirk e Allen, (1965).

$$\text{B-caroteno} = [(4,16x (\text{Abs}480) - 0,89 x (\text{Abs}664))]x 20 \quad (13)$$

A soma das clorofilas A e B (14) resulta no conteúdo de clorofilas totais.

$$\text{Clorofila total} = \text{clorofila A} + \text{clorofila B} \quad (14)$$

As variações nos teores de clorofila A e B refletem diretamente nos valores da relação clorofila A/B. A relação clorofila A/B é fornecida através da equação (15), que também é um parâmetro analisado.

$$\text{Clorofila A/B} = \text{clorofila A} / \text{clorofila B} \quad (15)$$

Todos os aparelhos, vidrarias e reagentes utilizados encontram-se descritos no APÊNDICE C.

7.7 PLANEJAMENTO DO EXPERIMENTO

As tarefas e etapas realizadas neste trabalho são resumidas a seguir:

- a) Realização de 03 campanhas: Outubro e Novembro/2003 (1ª Campanha), Dezembro/2004 (2ª Campanha), Agosto/2005 (3ª Campanha);
 - b) 04 locais diferentes (estações do Ibes, Enseada, Laranjeiras e Reserva Biológica de Duas Bocas);
 - c) 02 espécies investigadas (oiti e Pata de Vaca);
 - d) 03 indivíduos pertencentes a cada espécie em cada local;
 - e) 88 amostras de folhagens medidas em duplicata;
 - f) Total de 592 análises bioquímicas;
 - 04 parâmetros avaliados em Outubro/2003 e Novembro/2003: Atividade da enzima peroxidase, conteúdo de ácido ascórbico, pH e BCI;
 - 09 parâmetros avaliados em Dezembro/2004 e Agosto/2005: Atividade da enzima peroxidase, conteúdo de ácido ascórbico, pH, BCI, clorofila A, clorofila B, clorofila total, clorofila A/B e β -caroteno;
 - g) 10 procedimentos de cálculos aplicados para a determinação das concentrações de ozônio para cada estação de monitoramento;
 - h) Realização de análise do solo avaliando 11 parâmetros, em cada local.
-

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico, serão apresentados a qualidade do solo dos locais (item 8.1), a análise das concentrações de ozônio nas estações a partir dos procedimentos de cálculos utilizados (item 8.2), e os resultados dos parâmetros bioquímicos das espécies para cada campanha (item 8.3). A seguir, será feita uma análise da variabilidade anual (item 8.4) e sazonal (item 8.5) dos parâmetros bioquímicos. A influência da concentração de ozônio nas alterações bioquímicas será discutida no item 8.6. A análise da variabilidade dos parâmetros bioquímicos entre as espécies é brevemente discorrida no item 8.7.

8.1 QUALIDADE DO SOLO DOS LOCAIS MONITORADOS

A qualidade do solo foi diagnosticada através do resultado da análise de solo dos locais de estudo (Tabela 7). Os parâmetros do solo analisados informam sobre as condições nutricionais às quais as plantas estão dispostas. Estes parâmetros foram classificados de acordo com a EMBRAPA (1997), e estão descritos no APÊNDICE D, seguindo qualificação entre baixo, médio e alto para cada um deles.

O solo é a fonte primária de nutrientes para os vegetais. Os solos devem fornecer não somente um suporte físico para as plantas, mas também os nutrientes inorgânicos adequados, água e um ambiente gasoso conveniente para seu desenvolvimento (RAVEN, 2001). A qualidade do solo também é um fator que implica em alterações bioquímicas nas espécies vegetais. O fósforo (P) aumenta a resistência da planta a doenças, pois eleva a maturação dos tecidos (SALES, 2005). A deficiência de potássio (K) retarda a cicatrização de injúrias, favorecendo a entrada de fungos e poluentes (YAMADA, 2004). O cálcio (Ca), além de grande regulador da acidez do solo, fornece estabilidade às paredes celulares, favorecendo o crescimento das espécies vegetais (HUBER, 1980). O magnésio (Mg) é um dos componentes da clorofila, e sua deficiência no solo pode comprometer o processo de fotossíntese (ZAMBOLIM e VENTURA, 1993). Baixa quantidade de cobre no solo acarreta em deficiência deste nas folhas e brotações, estimulando a atividade de peroxidase. (SALES, 2005). O enxofre (S) também é um elemento que altera a composição de

enzimas e vitaminas (MARSCHNER, 1995). A análise de alumínio (Al) indica a quantidade de alumínio que poderá entrar em contato com as raízes das plantas. A alta concentração de alumínio no solo pode apresentar considerável toxicidade para a planta, podendo, juntamente com um meio ácido, causar injúrias nas folhas. A acidez do solo também causa severidade de doenças patogênicas, uma vez que com a presença de amônio, a planta perde imunidade contra estes agentes (JONES e COLEMAN, 1991). A acidez potencial refere-se ao total de H^+ em ligação covalente mais H^+ e Al^{3+} trocáveis, ou seja, o quanto de H^+ estaria disponível para ser liberado no solo (LOPES e GUIDOLIN, 1989). A capacidade de troca de cátions (Ctc) fornece informações sobre a quantidade de cátions (Al, H, Ca, Mg e K) que o solo consegue reter, sendo dependente do pH do meio.

Tabela 7. Resultado dos parâmetros do solo.

Parâmetros	Unidade	Duas Bocas	Enseada	Ibes	Laranjeiras
pH (H ₂ O)	-	5.80	4.92	5.99	5.38
Fósforo (P)	mg/dm ³	14.03	2.89	5.11	5.94
Potássio (K)	mg/dm ³	157.80	68.60	91.50	58.10
Cálcio (Ca)	mg/dm ³	3.28	4.50	2.41	2.44
Magnésio (Mg)	cmolc/ dm ³	1.20	0.43	0.95	0.10
Alumínio (Al)	cmolc/ dm ³	2.09	1.27	0.26	0.70
Acidez potencial (H + Al)	cmolc/ dm ³	2.15	5.86	3.70	2.06
Soma de bases (S)	cmolc/ dm ³	5.14	0.35	1.46	3.76
Capacidade troca de cátions (Ctc)	cmolc*/ dm ³	4.92	5.16	4.66	2.92
Saturação de Bases (V)	%	61.91	68.12	39.11	32.97
Matéria orgânica	dag**/ dm ³	5.78	3.76	2.68	1.10

*cmolc = 1.10^{-2} mol (Na análise de solo, é a concentração disponível para a absorção pelas plantas).

**1 dag = 1.10^4 mg

As cores verde, amarelo e vermelho representam respectivamente concentrações alta, média e baixa de nutrientes, segundo EMBRAPA (1997), descrito no APÊNDICE D.

De acordo com Fontes (2001), o levantamento do estado nutricional nitrogenado do solo pode ser determinado pelos teores de clorofila das folhas dos vegetais. Os teores de nitrogênio podem ser determinados a partir da quantidade de matéria orgânica presente no solo. O maior teor de nitrogênio no solo, que ocorre em solos com maiores teores de matéria orgânica, aumenta o teor de clorofila na planta de determinadas espécies, como a batata, por exemplo. A alta concentração de manganês e ferro no solo pode indicar aumento da atividade de peroxidase nas folhas das plantas.

A matéria orgânica presente no solo tem um papel importante na manutenção da boa qualidade do solo. Exerce benefícios no suprimento de nutrientes para as plantas, na estrutura da planta, na boa compactação do solo e na capacidade de retenção de água (PICCOLO, 1992).

Alguns parâmetros importantes para o solo como teores de ferro, nitrogênio, manganês, enxofre e cobre, não foram avaliados, pois a importância da análise era determinar a qualidade nutricional do solo. Para isso, utilizou-se a metodologia utilizada pela EMBRAPA para esta avaliação, que descarta a utilização destes parâmetros mencionados.

A capacidade de troca de cátions apresentou baixo apenas em Laranjeiras, enquanto não houve problema nos outros locais. A proporção desta Ctc que é ocupada por bases é o parâmetro denominado Saturação de Bases (V). Quanto maior o valor de V, mais fértil será o solo. O solo de Laranjeiras e Ibes apresentaram baixa saturação de bases enquanto que na Enseada do Suá e em Duas Bocas este parâmetro apresentou valor médio e semelhante. Solos alcalinos apresentam alguns cátions precipitados, e elementos como ferro, manganês, cobre e zinco podem tornar-se indisponível para as plantas. Entretanto os solos estudados são todos ácidos, o que disponibiliza estes elementos para as plantas (RAVEN, 2001).

Outro parâmetro de solo medido foi a Soma de Bases, que consiste na soma dos teores de Ca, Mg e K. A baixa concentração destes três importantes elementos combinados indica infertilidade do solo. Este parâmetro foi observado baixo para Ibes e Enseada do Suá, onde nesta apresentou um valor cerca de 15 vezes menor que em Duas Bocas.

Laranjeiras apresentou concentração baixa de matéria orgânica, enquanto que Duas Bocas a concentração foi alta, e nos outros locais, valores médios. O solo da estação da Enseada do Suá apresentou a mais alta acidez. Os outros locais é constituído de solos com média acidez.

O teor de fósforo no solo das estações se mostrou baixo, enquanto que em Duas Bocas foi normal sendo quase três vezes maior. O potássio apresentou alta concentração no solo de Duas Bocas e baixa concentração na Enseada e Laranjeiras. O teor de cálcio foi alto na Enseada do Suá e médio nos outros locais. A concentração de magnésio foi alta em Duas Bocas e baixo na Enseada do Suá e Laranjeiras. Laranjeiras apresentou teor de magnésio doze vezes menor que Duas Bocas, enquanto que Enseada do Suá foi três vezes menor. A concentração de alumínio foi alta na Enseada do Suá em Duas Bocas e foi baixa no Ibes, sendo neste dez vezes menor que em Duas Bocas. A acidez potencial foi baixa em Laranjeiras e Duas Bocas e alta na Enseada, comportamento este semelhante à acidez do solo. De maneira geral, o solo da Reserva Biológica de Duas Bocas apresenta uma qualidade de nutrientes superior aos locais monitorados.

8.2 ANÁLISE DAS CONCENTRAÇÕES DE OZÔNIO

Os gráficos e as tabelas das concentrações médias de ozônio, elaborados a partir dos dados da RAMQAr, se encontram a seguir, expressando as concentrações de ozônio em $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Nesta etapa, serão apresentadas: SUM-0, AOT-40, SUM-60, média diária, média diária de 7:30h às 18:30h, média diária de 9:30h às 16:30h, média móvel para 4 horas de exposição, média mensal da média diária, média mensal da máxima diária. Estes resultados serão apresentados separadamente para cada local.

8.2.1 SUM-0, AOT-40 e SUM-60

Os dados acumulativos de ozônio são apresentados na Tabela 8 para as três estações em estudo, para quatro períodos (1, 3, 6 e 12 meses) anteriores a cada campanha.

A estação do Ibes, no período de seis meses anteriores à Out/Nov/2003, apresentou valores maiores que 10000 ppb para o AOT-40 durante 6 meses. Estes valores violam as diretrizes propostas por WHO (2000), de acordo com a Tabela 4 (Capítulo 4), para os níveis críticos de ozônio para vegetais terrestres. Para Ago/2005, o AOT-40 no Ibes para um ano foi de cerca de 20000 ppb. O AOT-40, medidos em 6 meses, apresentou diminuição no Ibes, enquanto o AOT-40 medidos em 1 ano aumentou em Laranjeiras ao longo das campanhas. A Enseada do Suá apresentou poucos valores acima de 60 ppb (SUM-60), enquanto que no geral, a estação do Ibes apresentou os maiores valores nesta metodologia. Nos períodos de 1 ano anteriores à Out/Nov/2003, os valores de SUM 60 no Ibes apresentaram valores acima de 1000 ppb. Laranjeiras apresentou 467 ppb para SUM 60 em um mês de exposição anterior à Dez/2004, indicando registro de altas concentrações de ozônio para este período. Para os valores de SUM 0 é perceptível uma tendência de aumento no decorrer da realização das campanhas. O Ibes apresenta os maiores valores para SUM 0 e AOT-40, enquanto que Laranjeiras apresentou os maiores valores para SUM-60 em todas as campanhas exceto Out/Nov/2003. De acordo com estas medidas acumulativas, a Enseada do Suá parece ser o local com menores concentrações de ozônio. Para Ago/2005, não foi possível calcular os valores acumulativos de ozônio devido interrupção da aquisição dos dados de ozônio. Por ser considerada uma região livre de altas concentrações de ozônio, é bastante provável que os valores de AOT-40 e SUM-60 para Duas Bocas sejam iguais a zero. Entretanto, para SUM-0, deve-se levar em conta as concentrações de *back-ground* na região, que no campo estão abaixo de 40 ppb (SEINFELD, 1998).

Comparando os valores das medidas acumulativas de ozônio entre Out/Nov/2003 e Dez/2004, verifica-se a alteração da concentração de ozônio durante um ano. Os valores de SUM-0 não sofreram consideráveis variações entre Out/Nov/2003 e Dez/2004. SUM-60 aumentou em Laranjeiras e diminuiu no Ibes, enquanto que AOT-40 aumentou em Laranjeiras e diminuiu na Enseada do Suá neste período.

Comparando os valores das medidas acumulativas de ozônio entre Dez/2004 e Ago/2005, verifica-se a alteração da concentração de ozônio durante 7 meses aproximadamente, analisando à influência das estações do ano. Os valores de SUM-0, AOT-40 e SUM-60 foram maiores em Ago/2005 em relação a Dez/2004, para as estações medidas.

Tabela 8. Análise acumulativa das concentrações de ozônio (SUM0, AOT40 e SUM60)

Campanha	Período anterior	Enseada			Laranjeiras			Ibes		
		SUM 0	AOT 40	SUM 60	SUM 0	AOT 40	SUM 60	SUM 0	AOT 40	SUM 60
1 ^a	1 mês	15446	744	0	14664	429	0	16340	1272	121
Campanha Out/Nov/ 2003	3 meses	45044	1181	0	46440	2617	63	50711	5391	433
	6 meses	67923	2884	121	84199	5988	436	93517	12864	1026
	1 ano	124085	3827	121	146787	7681	436	160638	16842	1347
2 ^a Campanha Dez/2004	1 mês	11602	44	0	13761	-	467	15587	1388	0
	3 meses	35263	691	0	48259	6109	992	51695	5541	124
	6 meses	71133	1445	0	86450	7862	992	94940	10407	563
	1 ano	129355	1895	0	147066	10054	1467	157211	11606	624
3 ^a Campanha Ago/2005	1 mês	*	*	*	13369	1270	0	18325	3774	0
	3 meses	*	*	*	35231	1970	0	45238	5893	0
	6 meses	*	*	*	68899	2950	0	83938	8291	0
	1 ano	*	*	*	158703	11528	992	183464	19461	623

*Dados invalidados a partir de 14:30 do dia 29/06/2005
 Dados utilizando apenas valores validados pelo sistema
 Unidade = ppb

8.2.2 Médias diárias

Em Jul/2001, Set/2002, Jul/2003, Out/2003 e Out/2004, a média diária na Enseada do Suá atingiram valores superiores a $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 17a). Para a 2^a Campanha (Dez/2004), ficaram ao redor de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para a 3^a Campanha (Ago/2005) $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, registrando um dos valores mais baixos. Os maiores valores observados foram de $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e os menores de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

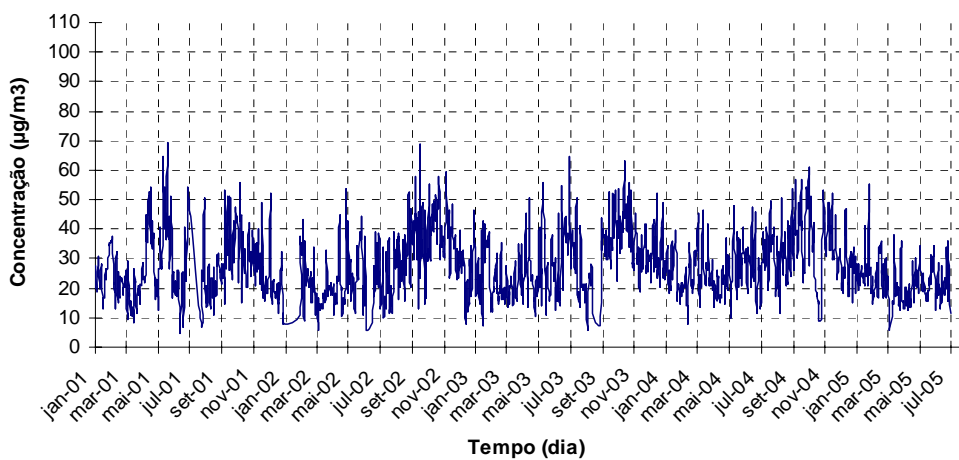
Nos períodos de Nov/2002, Abr/2003, Out/2004 e Jul/2005, a média diária em Laranjeiras (Figura 17b) atingiram valores superiores a $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na maior parte do tempo, as concentrações ficaram entre 20 e $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nesta estação. Para Out/2003, Nov/2003, e Dez/2004 atingiram valores superiores a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O período entre Ago/2004 e Out/2004 foi o mais crítico, com as maiores concentrações de ozônio, que atingiram valores maiores que $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nos períodos de Out/2002, Set/2003, Set/2004 e Jul/2005, os valores da média diária no Ibes chegaram a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 17c). Para esta estação, na maior parte do tempo, concentrações se mostravam entre 40 e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para Dez/2004, ficaram ao redor de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Observou-se praticamente o mesmo comportamento da estação de Laranjeiras.

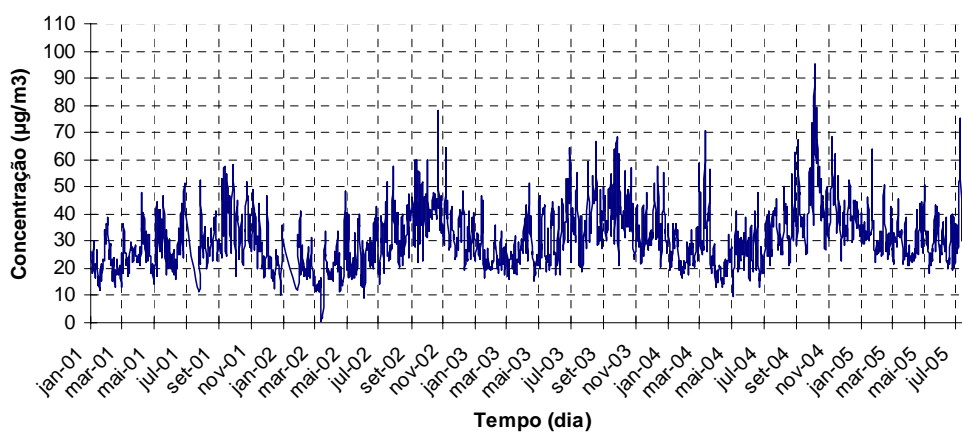
Os valores para a média diária de 7:30h às 18:30h na Enseada do Suá ultrapassaram $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nos períodos de Mai/2001, Out/2001, Set/2002, Jul/2003, Fev/2004 e Fev/2005 (Figura 18a). As concentrações, na maior parte do tempo, ficaram em torno de 20 a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nesta estação. Em Out/2003, Nov/2003 e Dez/2004 os valores alcançaram $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em Ago/2005 os valores chegaram a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os valores para as médias diárias de 7:30h às 18:30h em Laranjeiras (Figura 18b), os períodos de Out/2002, Mar/2003, Out/2004 e Jan/2005 atingiram valores superiores a $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com picos de até $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para Out/2004. As concentrações na maior parte do tempo ficaram em torno de 30 a $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para esta estação. Em Out/2003 e Jul/2005, alguns valores alcançaram $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e em Dez/2004, $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

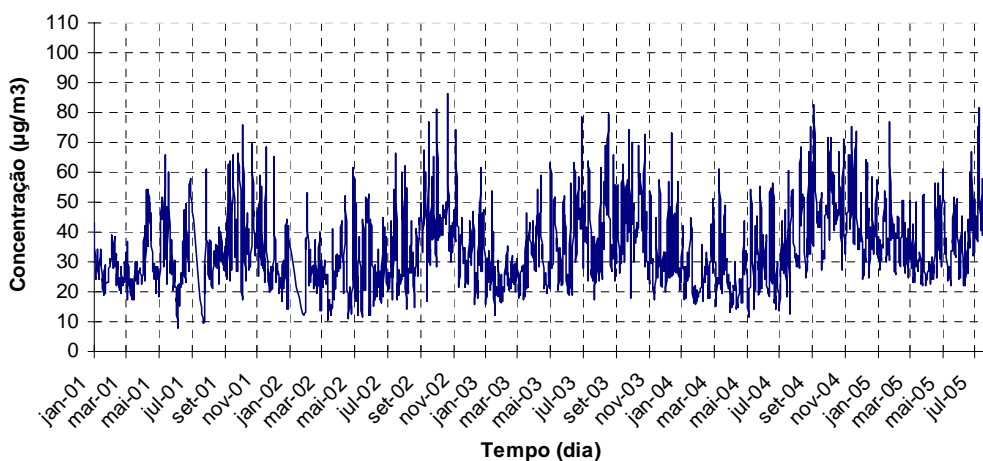
Os maiores valores para a média diária de 7:30h às 18:30h no Ibes foram observados nos períodos de Out/2001, Out/2002, Jul/2003, Set/2003, Set/2004 e Jan/2005, com valores superiores a $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 18c). As concentrações, para os períodos de Out/2003, Nov/2003, Dez/2004 e Ago/2005, alcançaram valores de até $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nesta estação. Foram observados picos de até $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



(a)



(b)



(c)

Figura 17. Médias diárias das concentrações horárias de ozônio; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes.

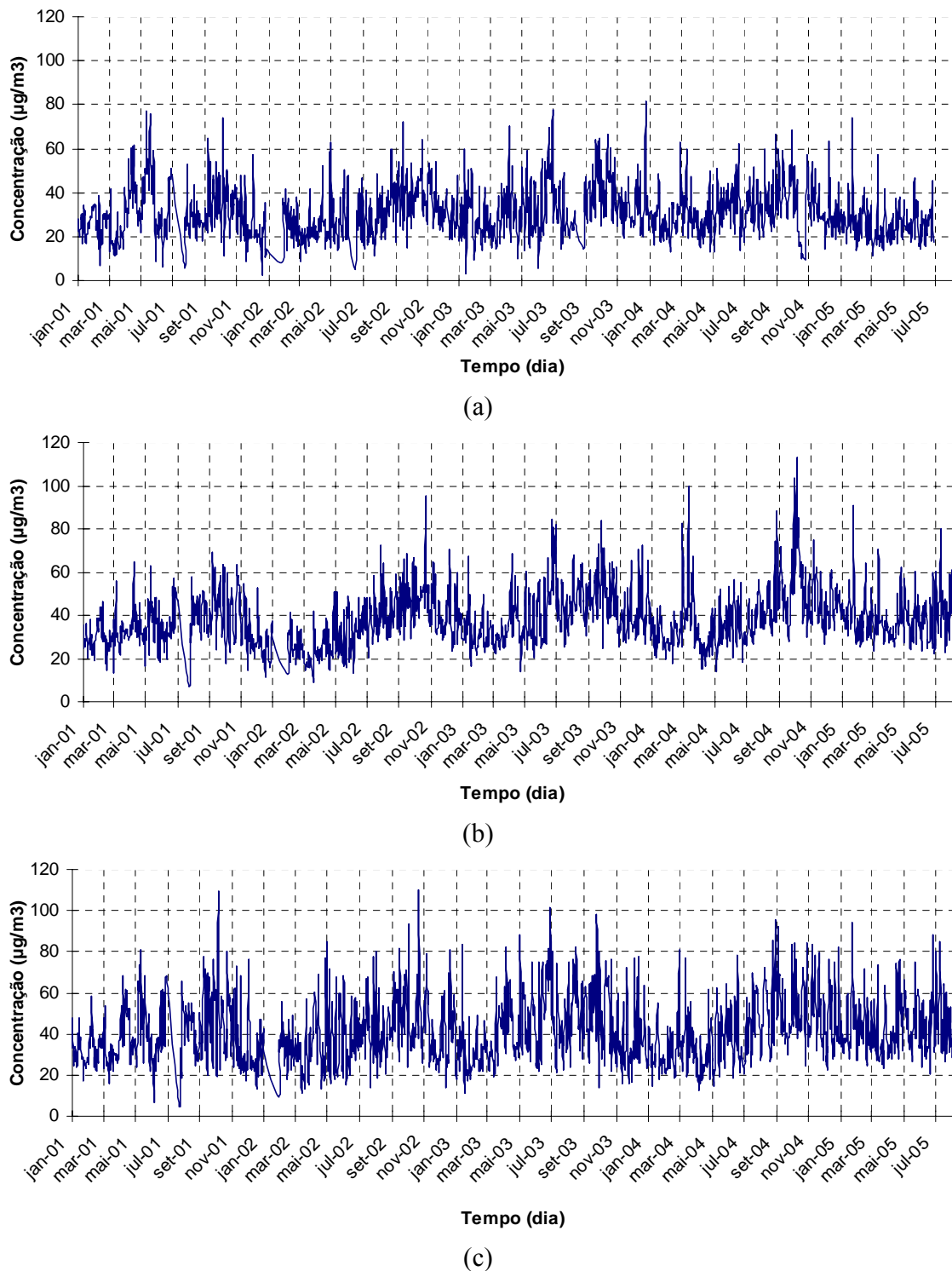


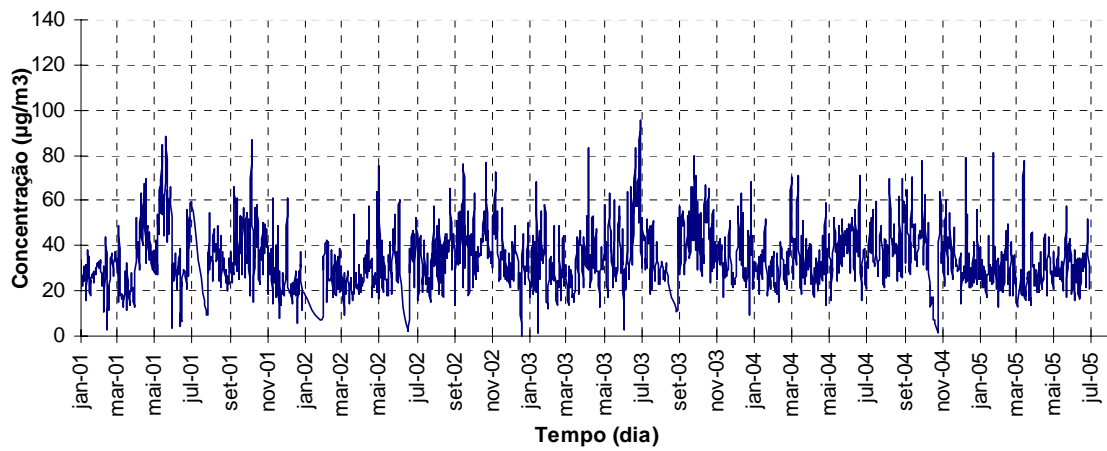
Figura 18. Médias diárias das concentrações horárias de ozônio entre 7:30h e 18:30h; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes.

Nos períodos de Mai/2001, Out/2001, Abr/2003, Jul/2003, Dez/2004 e Jan/2005, os valores para a média diária de 9:30h às 16:30h na Enseada do Suá (Figura 19a) foram superiores a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para Out/2003, Nov/2003 e Jul/2005, os valores máximos observados ficaram abaixo de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nesta metodologia, alguns valores diários ultrapassaram $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o que representa alta carga de ozônio num período de 8 horas para determinados dias.

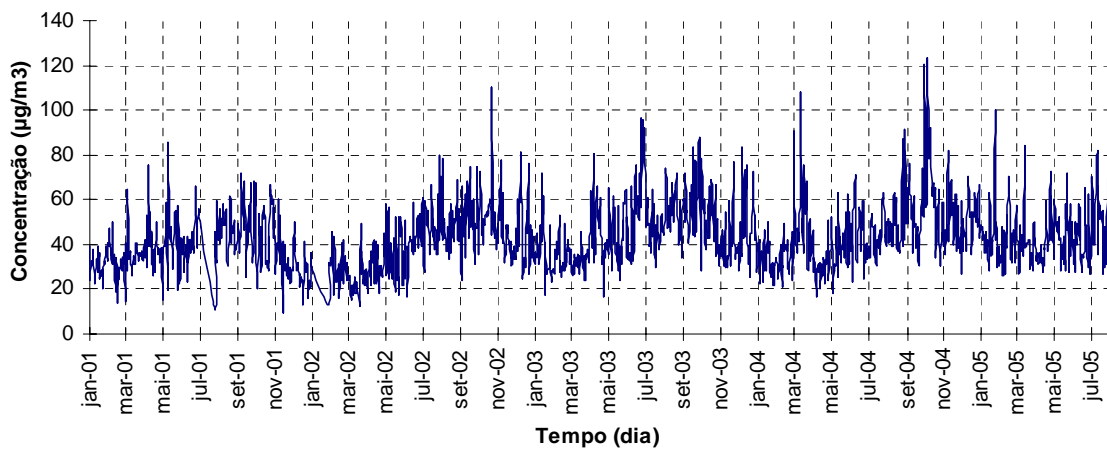
Nos períodos de Out/2002, Mar/2004, Set/2004 e Out/2004 os valores para a média diária de 9:30h às 16:30h em Laranjeiras (Figura 19b) foram superiores a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, chegando a $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Out/2004. Na maior parte do tempo, os valores ficaram entre 40 e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para os períodos de Out/2003, Nov/2003, Dez/2004 e Ago/2005, os valores máximos observados ficaram entre $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nos períodos de Out/2001, Nov/2002, Jul/2003 e Set/2003, os valores para a média diária entre 9:30h e 16:30h no Ibes (Figura 19c) chegaram a $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Os valores, na maior parte do tempo, ficaram entre 40 e $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nesta estação. Para os períodos de Out/2003, Nov/2003 e Dez/2004, foram observadas concentrações de ozônio com picos de até $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em Ago/2005, os picos alcançaram valores de $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

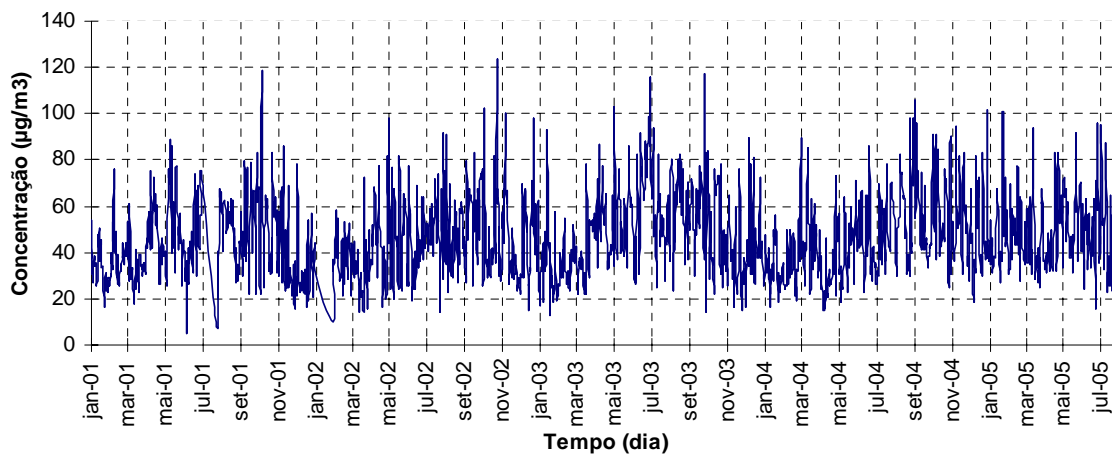
Os valores das médias diárias de 7:30h às 18:30 mostraram a mesma distribuição das Médias diárias e se apresentaram em torno de 10% maiores, para todas as estações. As médias diárias de 9:30h às 16:30h se mostraram cerca de 20% maiores que a média diária também para todas as estações. As maiores médias diárias entre 9:30h e 16:30h apresentam os maiores valores dentre as três metodologias de médias diárias adotadas. Fica comprovado nestes dados que as maiores concentrações observadas para o ozônio estão entre 9:30h e 16:30h, o que está de acordo com os mecanismos de formação do ozônio na troposfera.



(a)



(b)



(c)

Figura 19. Médias diárias das concentrações horárias de ozônio entre 9:30h e 16:30h; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes.

8.2.3 Média móvel

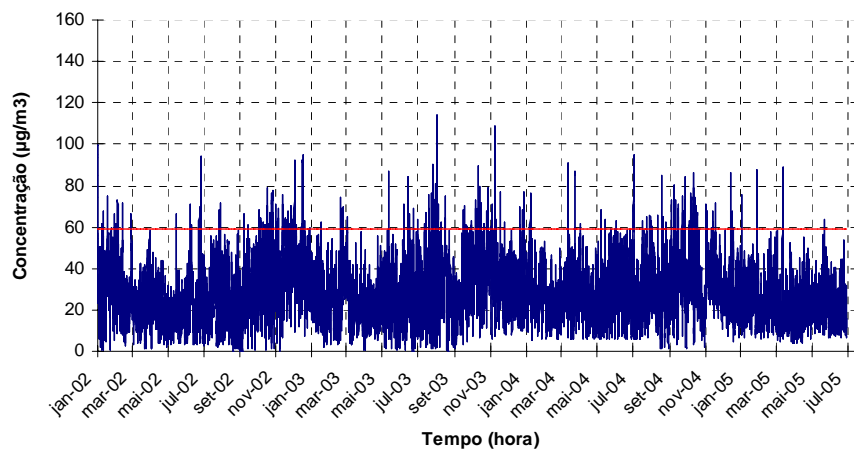
As médias móveis com tempo de exposição de 4 horas na Enseada do Suá (Figura 20a) atingiram valores superiores a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Ago/2003. Os valores mais altos comumente observados ficaram em torno de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em Mar/2002 foram observados os menores valores, mostrando concentrações de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

As médias móveis com tempo de exposição de 4 horas em Laranjeiras (Figura 20b) atingiram valores de até $140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Mar/2004 e Out/2004. Os valores mais altos comumente observados ficaram em torno de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Os menores valores foram observados em Fev/2002, mostrando concentrações $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para Ago/2005 foram observados valores de 80 a $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

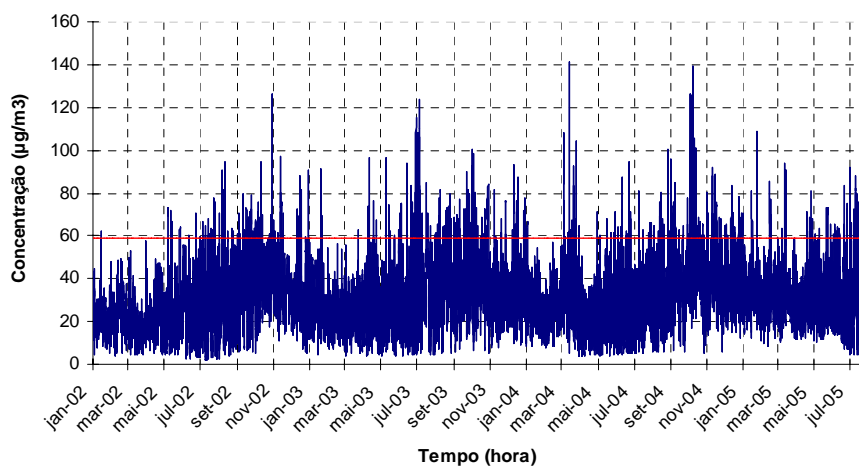
Em Out/2004 e Nov/2004, os valores das médias móveis para 4 horas de exposição em Laranjeiras apresentaram-se constantemente acima do limiar de injúria foliar em tabaco, legumes e orquídeas proposto por Stern et al. 1984 (Figura 2).

As médias móveis com tempo de exposição de 4 horas no Ibes atingiram valores superiores a $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em Mai/2002, Nov/2002, Out/2003, Set/2004 e Jan/2005 (Figura 20c). Os valores mais altos comumente observados ficaram em torno de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, porém muitos valores de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ foram observados. Para Ago/2005 foram observadas concentrações de 40 a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

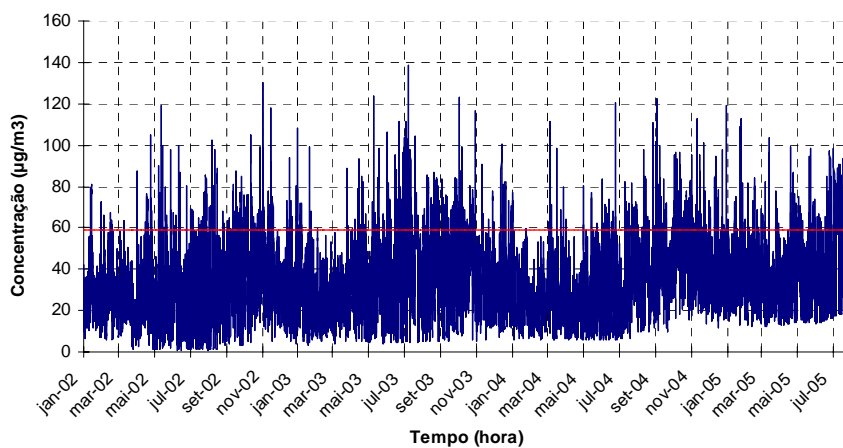
As análises das concentrações de ozônio em períodos anteriores à Ago/2005 foram comprometidas devido à interrupção da aquisição dos dados horários de ozônio a partir do dia 29 de junho de 2005 na Enseada do Suá.



(a)



(b)



(c)

Figura 20. Médias móveis das concentrações de ozônio para 4 horas de exposição; (a) Enseada do Suá, (b) Laranjeiras, (c) Ibes. Indicação de Stern (1984) em destaque ($59\mu\text{g}/\text{m}^3$).

8.2.4 Médias mensais

A estação do Ibes apresenta as maiores médias mensais das máximas diárias (Figura 21a), e das médias diárias (Figura 21b) para ozônio, seguida pela estação de Laranjeiras, sendo a Enseada do Suá a estação que apresenta os menores valores.

Nos períodos de Out/2003, Nov/2003, Dez/2004 e Ago/2005, os maiores valores das médias mensais foram observados no Ibes. Nos períodos de Set/2002, Ago/2003, Set/2004 e Jul/2005, a média mensal da máxima diária atingiram valores superiores a $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o Ibes. Em Out/2004 e Jul/2005, o valor da média mensal da média diária foi superior a $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ no Ibes.

Laranjeiras apresentou em Out/2004 média mensal da máxima diária superior a $90\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo o maior valor medido entre os locais. Em Ago/2005, a estação de Laranjeiras apresentou $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ de ozônio para a média mensal da máxima diária, sendo o menor valor medido em todos os locais. Em Out/2004, o valor da média mensal da média diária em Laranjeiras foi superior a $50\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Na Enseada do Suá os dados mostram decréscimo de ozônio, para a média mensal da máxima diária a partir de Mar/2005 e para a média mensal da média diária a partir de Nov/2004. Os valores máximos para a média mensal da máxima diária na Enseada do Suá ocorreram em Mai/2001, Set/2002, Mai/2003, Out/2003 e Set/2004, e ultrapassaram $60\mu\text{g}/\text{m}^3$. Na Enseada do Suá, as médias mensais das médias diárias alcançaram valores superiores a $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ apenas nos períodos de Out/2002, Out/2003 e Set/2004.

As médias mensais das máximas diárias nunca ultrapassam $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ para as estações medidas, e as médias mensais das médias diárias nunca são superiores a $60\mu\text{g}/\text{m}^3$, para estes mesmos locais.

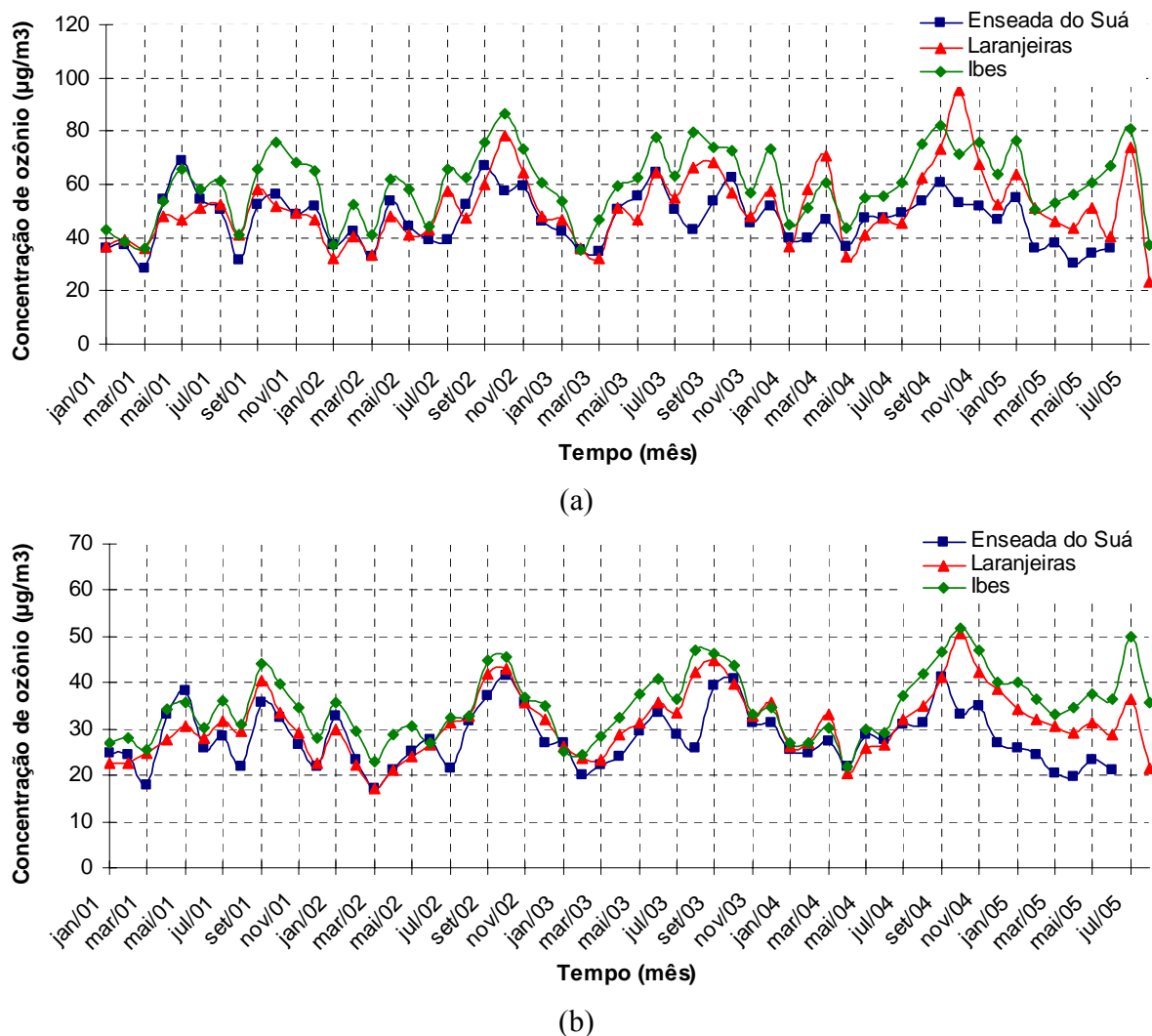


Figura 21. Concentrações de ozônio; a) Média mensal da máxima diária, b) Média mensal da média diária.

Os meses de setembro e outubro, para todos os anos de medição (2001, 2002, 2003 e 2004), registraram os maiores valores para médias mensais, para todas as estações. Os meses de março e abril, para todos os anos de medição (2001, 2002, 2003 e 2004), registraram os menores valores para médias mensais para todas as estações. Esta sazonalidade se deve ao aumento da incidência da radiação solar a partir de outubro, que contribuiu para o aumento na concentração de ozônio. A radiação solar incidente contribui para os mecanismos de formação do ozônio na troposfera,

conforme discutido no item 4.1 desta dissertação. Entretanto, esta tendência de aumento da concentração de ozônio não é observada a partir de janeiro, provavelmente devido ao aumento da turbulência atmosférica, a qual causa maior dispersão dos poluentes, e também devido ao maior índices de chuvas, que dificultam a entrada de radiação solar na troposfera.

O comportamento da concentração de ozônio no decorrer de um ano é diferente de outros poluentes atmosféricos. Geralmente no inverno, a concentração de poluentes é maior devido a menor dispersão observada neste período. Entretanto, para o ozônio isso não ocorre, pois os mecanismos de formação dependem da intensidade de radiação solar, que para o inverno é menor.

8.3 PARÂMETROS BIOQUÍMICOS

Neste item 8.3 serão apresentados os resultados dos parâmetros bioquímicos das espécies oiti (*Licania tomentosa*) e pata-de-vaca (*Bauhinia forficata*) para as três campanhas realizadas, e identificando as diferenças entre os 04 locais estudados (Enseada do Suá, Larenjeiras, Ibes e Duas Bocas). As letras diferentes, representadas nas figuras deste item, indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%. Os valores das médias e os respectivos desvios padrões dos parâmetros bioquímicos se encontram disponíveis no APÊNDICE E. As comparações múltiplas pelo teste TUKEY mostrando os parâmetros que mostraram diferenças significativas entre os locais, para cada espécie, estão disponíveis no APÊNDICE F.

Na 1ª campanha de análises bioquímicas, foram consideradas folhas coletadas nos dias 3 de outubro de 2003 e 4 de novembro de 2003. A unificação destas coletas em uma campanha foi realizada a fim de aumentar o número de amostras, que para esta campanha passou de 3 para 6 amostras. O aumento da quantidade de amostras implicou na diminuição dos intervalos de confiança, possibilitando mais exatidão nos valores das médias. Esta unificação só foi possível porque não foi observado efeito de curto tempo nos parâmetros bioquímicos, onde não houve variação considerável dos parâmetros bioquímicos avaliados para os mesmos locais entre os dias

de coleta. Nesta campanha não foram realizadas as análises de clorofilas e β -caroteno, pois não se conhecia os métodos de análise.

Para a pata-de-vaca, foi realizada em 3 de outubro de 2003, apenas a análise do teor de ácido ascórbico. A falta de reagentes e manutenção de equipamentos do LABSAN inviabilizou as outras análises, nesta espécie, para este dia. Os outros parâmetros foram levantados apenas com as coletas de 4 de novembro de 2003.

A 2ª e a 3ª campanhas de análises bioquímicas foram realizadas nos dias 18 de dezembro de 2004 e 04 de agosto de 2005, respectivamente. Nestas campanhas, todos os parâmetros descritos neste trabalho foram medidos.

8.3.1 pH

a) oiti;

Na 1ª campanha, foram observadas diferenças do pH do suco celular entre os locais (Figura 22). O pH do oiti foi menor em Duas Bocas do que nas outras estações, ou seja, as folhagens de oiti em Duas Bocas se apresentaram ligeiramente mais ácidas que nas demais estações. Como os poluentes gasosos como O_3 , SO_2 e NO_2 tendem a acidificar o meio celular da folha, seria de se esperar que as estações apresentassem maior acidez nas folhagens, porém o que ocorreu foi o contrário. O oiti, ao sofrer um impacto causado pela presença de poluentes, pode liberar substâncias capazes de contornar essa acidez no meio, fazendo com que o meio fique dessa forma menos ácido.

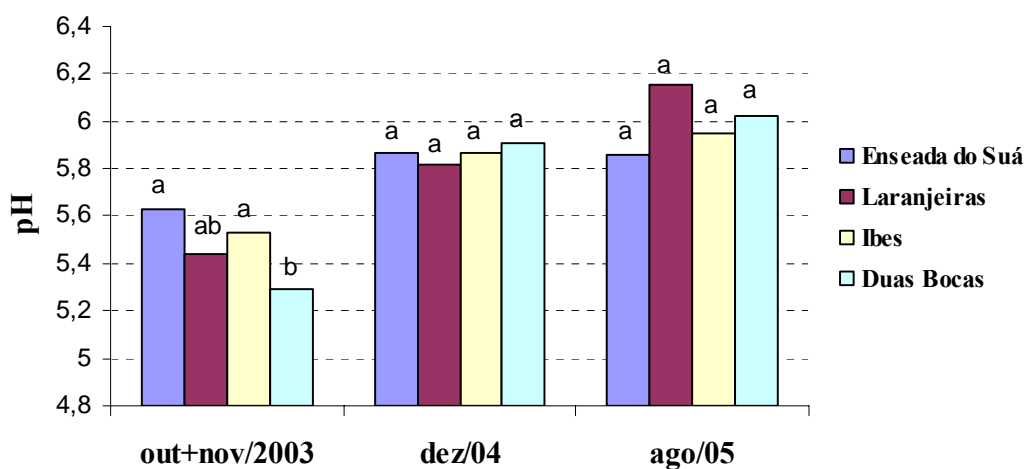


Figura 22. Valores de pH para a espécie oiti. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

A 2ª campanha não apresentou alterações do pH entre os locais. O mesmo ocorreu na 3ª campanha, entretanto o pH de Laranjeiras apresentou tendência de crescimento diante dos outros locais.

b) pata-de-vaca;

A 1ª campanha apresentou maior pH na Enseada do Suá e Laranjeiras em relação ao Ibes e Duas Bocas, ou seja, maior acidez nas folhagens da pata-de-vaca do Ibes e em Duas Bocas (Figura 23). Um possível mecanismo de defesa da planta contra a entrada de poluentes como ozônio, é a formação de substâncias que diminuem a acidez do meio. Entretanto, não se pode comparar este resultado, pois Duas Bocas e Ibes são locais expostos a diferentes cargas de poluentes.

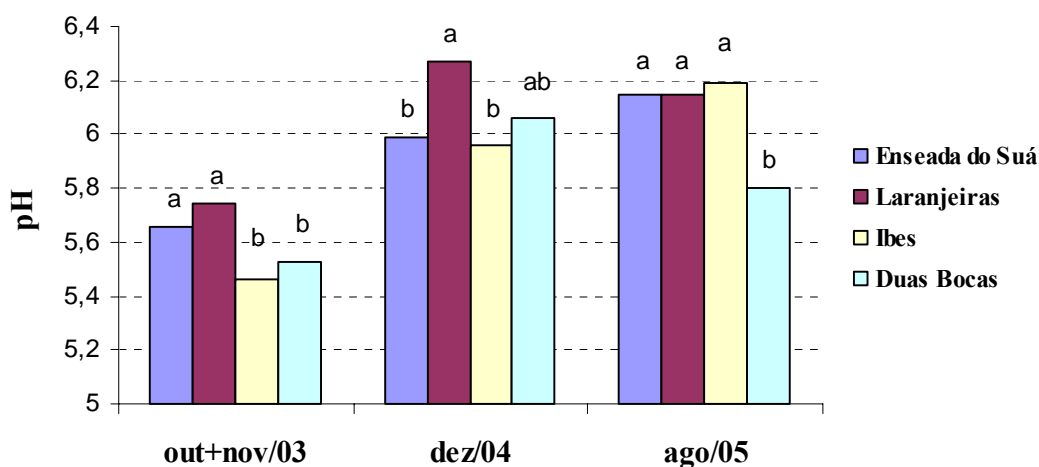


Figura 23. Valores de pH para a espécie pata-de-vaca. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

Laranjeiras apresentou os maiores valores de pH na 2ª campanha, porém não foi significativamente diferente em relação a Duas Bocas. Os valores de SUM 60 para um mês de exposição foram altos, mostrando que as espécies estavam dispostas à elevados picos de concentrações de ozônio, podendo ser o principal motivo das alterações ocorridas para as espécies. As concentrações das médias diárias de ozônio se mostraram maiores em Laranjeiras, além de apresentar grandes picos para as médias móveis. Entretanto, para a pata-de-vaca é possível que a interferência do solo, especialmente a escassez de magnésio, também tenha causado estresse nas árvores deste local.

O pH foi menor em Duas Bocas na 3ª campanha. As estações de monitoramento apresentaram folhagens menos ácidas comparando com Duas Bocas. Essa menor acidez pode ser acarretada por um mecanismo de defesa da planta que lança substâncias que diminuem a acidez do meio. A pata-de-vaca em uma situação de estresse devido à presença de ozônio e outros poluentes, ao lançar as substâncias que diminuem a acidez. Esse fenômeno também foi observado na 1ª Campanha, tanto para a pata-de-vaca quanto para o oiti.

8.3.2 BCI

a) oiti;

Na 1ª campanha, os valores do BCI foram maiores na Enseada do Suá que nos outros três locais (Figura 24). A Enseada do Suá apresentou folhagens menos ácidas comparando com o grupo dos outros locais. Essa menor acidez pode ser acarretada por um mecanismo de defesa da planta que lança substâncias que diminuem a acidez do meio. Para tanto, o BCI foi maior na Enseada do Suá diante dos outros locais. O oiti em uma situação de estresse devido à presença de ozônio e outros poluentes, ao lançar as substâncias que diminuem a acidez, estas mesma também tamponam o meio, impedindo aumento da acidez do meio foliar. Essas variações nas folhagens do oiti da Enseada podem ser explicadas pelo comportamento da concentração do ozônio. Nos períodos de dois meses anteriores a 1ª campanha, a estação da Enseada do Suá apresentou um aumento na concentração de ozônio através da média mensal da média diária (de 35 para 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e da média mensal do máximo diário (de 67,5 para 93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). As outras estações não apresentaram esta tendência. Não foram observadas diferenças no BCI entre os locais para a 2ª e 3ª campanhas, apesar do aumento no valor deste parâmetro na 3ª campanha.

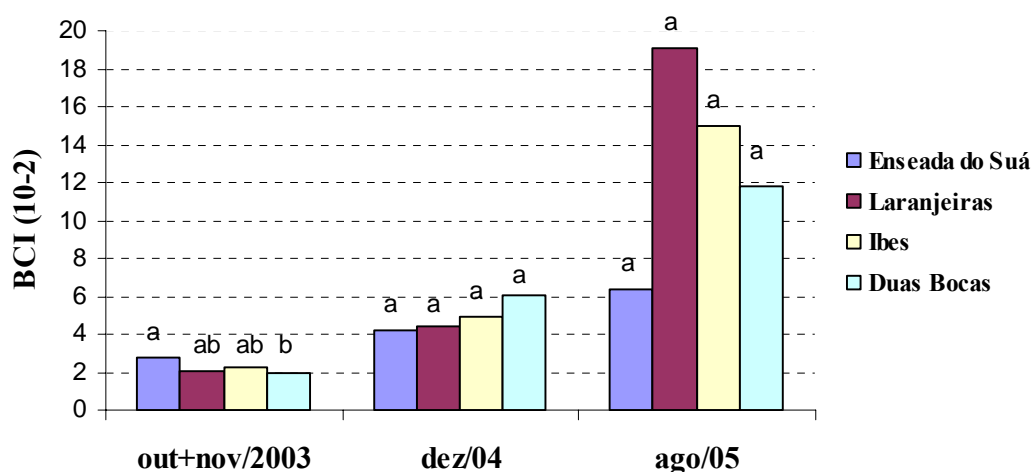


Figura 24. Valores de BCI para a espécie oiti. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

b) pata-de-vaca;

Os valores do BCI na Enseada do Suá foram maiores que no Ibes para a 1ª campanha (Figura 25). Este resultado, para o Ibes, concorda com as previsões, visto que é um local com maior concentração de ozônio medidos, em médias diárias e médias mensais, no período anterior a 1ª campanha. Neste caso, a pata-de-vaca da Enseada do Suá pode ter aumentado sua capacidade de tamponamento devido as menores concentrações de médias diárias observadas, para os meses de Out/2003 e Nov/2003. A pata-de-vaca do Ibes, pode ter comprometido sua capacidade de tamponamento devido a maior exposição aos poluentes.

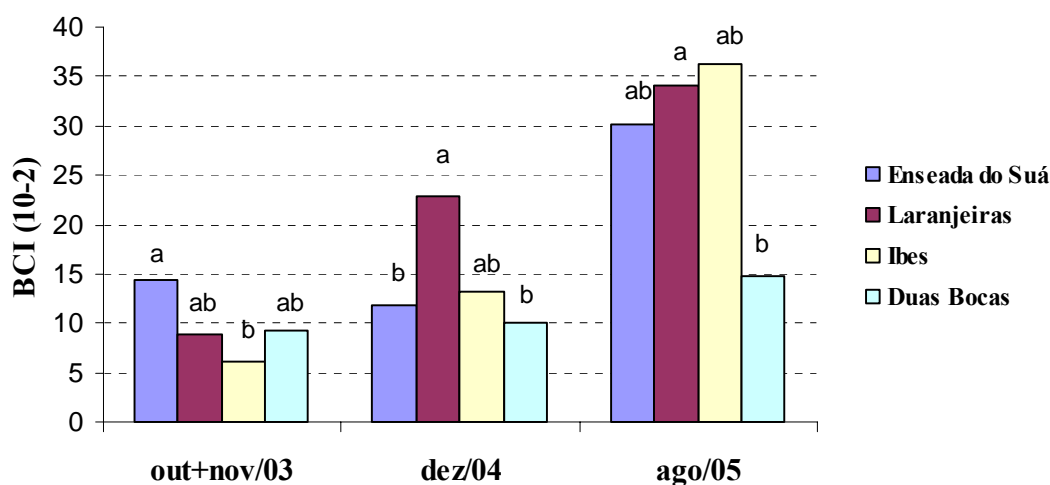


Figura 25. Valores de BCI para a espécie pata-de-vaca. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

Laranjeiras apresentou os maiores valores de BCI para a 2ª campanha. Os valores de SUM 60 para um mês de exposição foram altos, mostrando que as espécies estavam dispostas a elevados picos de concentrações de ozônio, podendo ser o principal motivo das alterações ocorridas para as espécies. Entretanto, para a pata-de-vaca é possível que a interferência do solo, especialmente a escassez de magnésio, tenha causado o estresse nas árvores deste local, pois as concentrações de ozônio não se mostraram maiores que em outros locais. Dessa forma, as alterações de BCI e do pH nas patas de vaca podem ser explicadas.

Para a 3ª campanha, o BCI foi menor em Duas Bocas, porém diferente apenas para Laranjeiras. A menor acidez pode ser acarretada por um mecanismo de defesa da planta que produz substâncias que diminuem a acidez do meio. Para tanto, o BCI também foi menor em Duas Bocas. A pata-de-vaca em uma situação de estresse devido à presença de ozônio e outros poluentes, ao lançar as substâncias que diminuem a acidez, estas mesma também tamponam o meio, impedindo aumento da acidez do meio foliar.

8.3.3 Ácido ascórbico

a) oiti;

As espécies de oiti do Ibes apresentaram maiores concentrações de ácido ascórbico em suas folhagens diante dos outros locais (Figura 26). Isso foi observado em todas as campanhas, porém comprovada estatisticamente apenas na 1ª campanha.

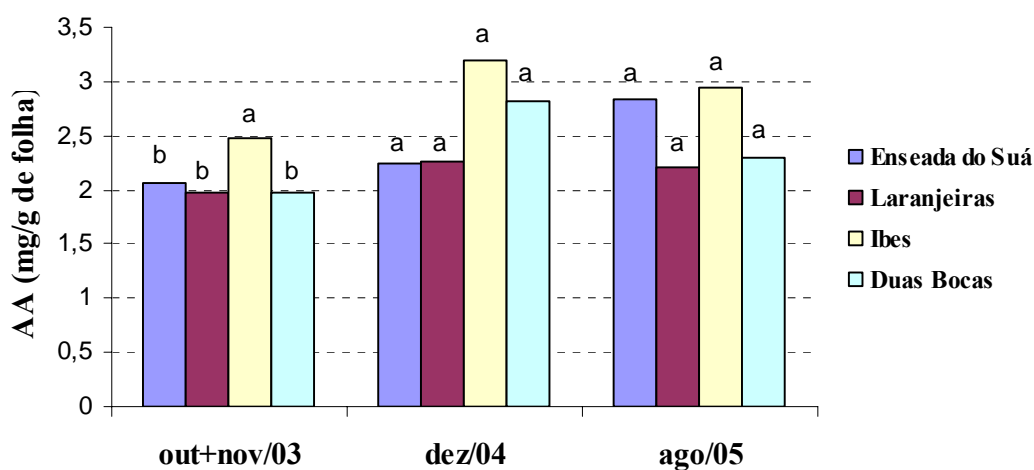


Figura 26. Conteúdo de Ácido Ascórbico para a espécie oiti. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

A média mensal da média diária e a média mensal do máximo diário se mostraram maiores no Ibes em todos os 4 meses anteriores a 1ª campanha. O SUM 0, SUM 60 e AOT-40 foram maiores no Ibes durante todos os períodos de tempo analisados (1, 3, 6 e 12 meses). As médias móveis para 4 horas de exposição apresentam picos superiores a $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ nos períodos de Out/2003, chegando a medir até $120\mu\text{g}/\text{m}^3$. A elevada carga de ozônio no Ibes pode ter provocado a produção de ácido ascórbico pelo oiti, funcionando com um mecanismo de defesa contra a ação oxidante deste poluente.

b) pata de vaca;

Em todas as campanhas, o ácido ascórbico em Duas Bocas tendenciosamente foi maior do que nas estações, porém não se mostrou estatisticamente diferente entre os locais (Figura 27). A concentração de ácido ascórbico decresceu com o aumento da carga de poluentes, mostrando em Duas Bocas, na 3ª campanha, uma concentração maior que os outros locais. Para a pata-de-vaca, pode haver um consumo de ácido ascórbico na planta por parte do ozônio e de outros poluentes presentes.

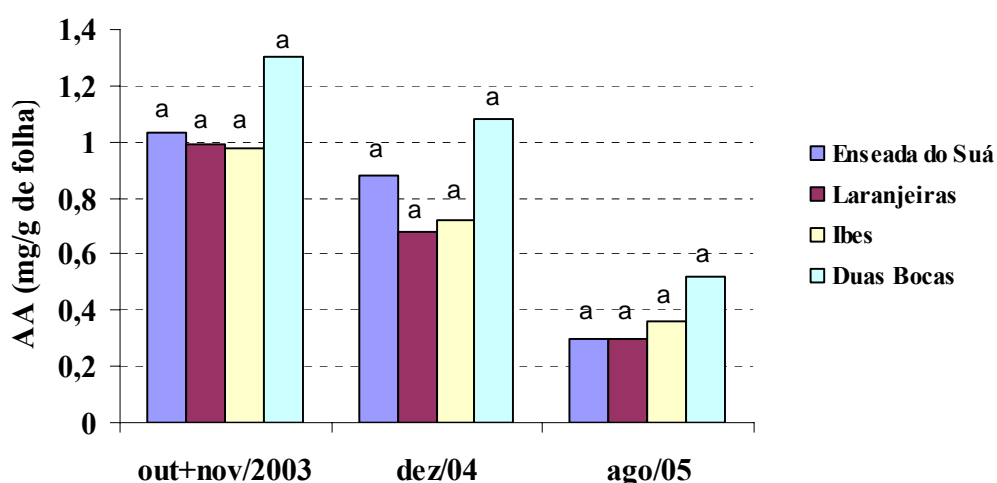


Figura 27. Conteúdo de Ácido Ascórbico para a espécie pata-de-vaca. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

Entretanto, é importante salientar que o ácido ascórbico da pata-de-vaca sofreu considerável diminuição com a época do ano (inverno). Essa diminuição reduziu a um terço da concentração no verão. Da mesma forma, as clorofilas também sofreram diminuição de um quinto de sua concentração no inverno.

8.3.4 Atividade de peroxidase

O parâmetro da atividade enzimática da peroxidase foi inicialmente testado e avaliado. Numa etapa de revisão bibliográfica realizada em Maio/2003 encontrou-se uma metodologia mais eficiente e rápida para análise deste parâmetro. Sendo assim, após conclusão de que a metodologia anterior (método descrito por Keller e Schumager, 1971 e modificado por Grunhage e Jager, 1982), era inviável para o laboratório disponível, optou-se pelo método também descrito por Keller & Schumager (1971), com modificações adequadas para leituras. Dessa forma, foi realizada as curvas de calibração para as análises das atividades de peroxidase. Embora a metodologia estudada indica medição da absorbância no tempo de 3 minutos, a montagem de várias curvas de calibração para as atividades de peroxidase permitiria escolher os tempos em que os resultados pudessem ser mais satisfatório para as espécies estudadas, o que diminuiria assim, distorções nos resultados. A fim de determinar o melhor tempo de medição da atividade de peroxidase, foi elaborada uma curva de calibração com unidades de peroxidase. Para a construção da curva de calibração (Absorbância x Concentração) foi utilizado o protocolo descrito acima adaptado por Kim & Yoo (1996), substituindo-se o extrato enzimático por soluções aquosas de peroxidase nas concentrações de 0.08, 0.16, 0.24, 0.32 e 0.4 U/mL. A unidade U representa as unidades das enzimas de peroxidase que equivale a oxidação de $1 \mu\text{mol}$ de guaiacol. $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}$ de folhagem $^{-1}$. O tempo escolhido para as leituras foi de 2 minutos. Dessa forma, este tempo foi utilizado para todas as campanhas, sendo as leituras feitas de 15 em 15 segundos, utilizando o coeficiente de extinção molar (ϵ) do tetraidroguaiacol formado.

a) oiti;

A atividade de peroxidase não apresentou diferenças significativas entre os locais (Figura 28). A grande variação entre os valores desta atividade enzimática nos mesmos locais contribuiu para grandes desvios padrões. Esse comportamento da atividade de peroxidase do oiti também foi observado em todas as campanhas.

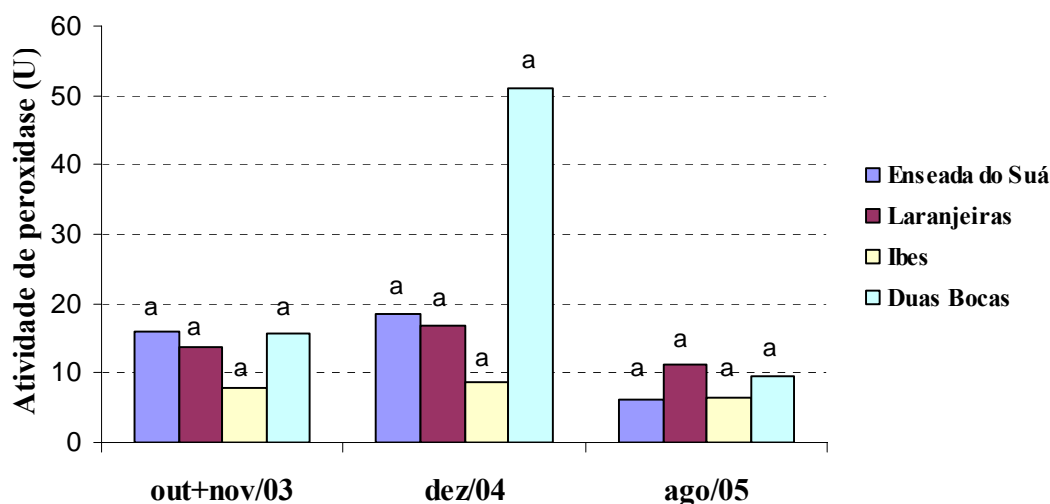


Figura 28. Atividade de peroxidase para a espécie oiti. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

b) pata-de-vaca;

Para o parâmetro atividade de peroxidase, o comportamento na pata-de-vaca foi similar ao oiti, justificado da mesma forma (Figura 29).

Laranjeira apresentou os maiores valores de atividade de peroxidase para a 2ª campanha. Os valores de SUM 60 para um mês de exposição foram altos, mostrando que as espécies estavam dispostas a elevados picos de concentrações de ozônio, podendo ser o principal motivo das alterações ocorridas para as espécies. Entretanto para a pata-de-vaca é possível que a interferência do solo, especialmente a escassez de magnésio, tenha causado o estresse nas árvores

presentes em Laranjeiras, pois as concentrações de ozônio não se mostraram maiores que em outros locais. Dessa forma, as alterações de pH, BCI e atividade de peroxidase nas patas de vaca podem ser explicadas.

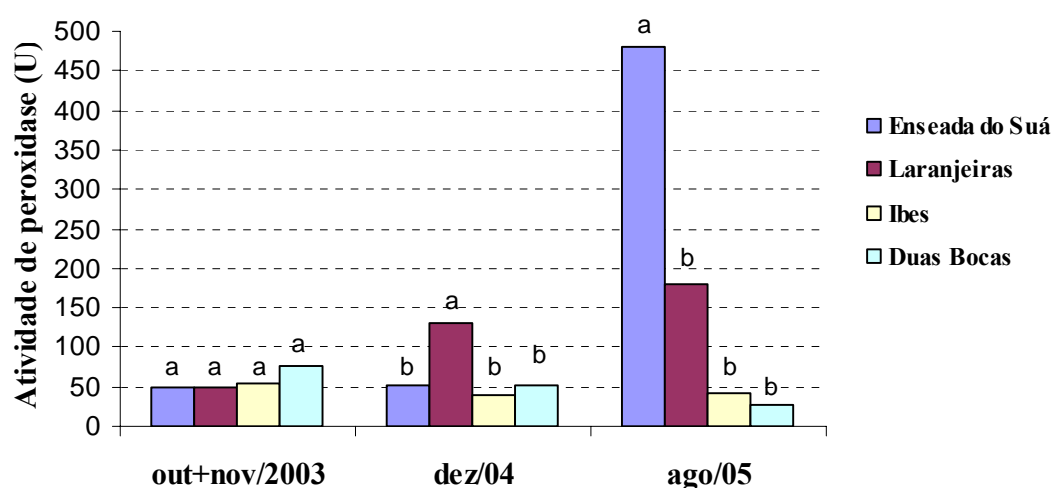


Figura 29. Atividade de peroxidase para a espécie pata-de-vaca. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

A atividade de peroxidase da Enseada do Suá se apresentou bastante elevada frente aos outros locais na 3ª campanha. O aumento da atividade de peroxidase está relacionado com o aumento da carga de poluente no meio, em especial o ozônio. Esse aumento significativo na atividade de peroxidase nas Patas-de-vaca da Enseada indica que uma alta carga de ozônio estaria atingindo as espécies no período anterior a 3ª Campanha. É importante destacar que houve aumento da atividade de peroxidase no inverno, em todos os locais. Porém, o aumento ocasionado nas Patas-de-vaca na estação da Enseada do Suá corresponde cerca de 10 vezes da atividade normal. A estação de monitoramento da Enseada do Suá, desafortunadamente, não registrou medições válidas de ozônio do período das 15:30h do dia 29 de junho de 2005 até o dia da 3ª campanha (4 de agosto de 2005). Segundo o IEMA, o aparelho medidor não estaria em adequado

funcionamento. Um possível aumento nas concentrações de ozônio neste período ou a observação de muitos picos de concentração durante o dia pode riam explicar tal alteração bioquímica na atividade de peroxidase. A invalidação destes dados de ozônio comprometeu a resposta desta alteração. Outra explicação para este fenômeno estaria na ação da poluição atmosférica na suscetibilidade da planta a patógenos e ao ataque de herbívoro. Ao causar modificação da superfície foliar, um poluente pode facilitar a perda de água e cátions. Isso acarreta numa facilitação da penetração e infecção da folha por patógenos e outros parasitas (POBORSHI, 1987). As alterações nos teores de metabólitos secundários provocam uma mudança na composição química da folha e, conseqüentemente, na sua quantidade nutricional (HUTTUNEM, 1984; PELL, 1987; ROWLAND et al., 1987).

Outra hipótese que explicaria a elevação da atividade de peroxidase nas Patas-de-vaca seria a ocorrência de um evento sazonal na Enseada do Suá neste período, fato este pode ter levado a concentrações altas de ozônio em determinados momentos. Exemplos de eventos sazonais podem ser; construção de prédios na região com maquinário ligado por longos períodos de tempo, congestionamentos constantes ou carregamento de ozônio para a região.

8.3.5 Clorofilas e β -caroteno

A equação proposta por Kirk e Allen (1965) para β -caroteno (ver item 7.6.4) se faz para extração utilizando DMF. Entretanto, a proposta é utilizar o mesmo extrato para determinar clorofilas A e B, e β -caroteno, a fim de dar rapidez às análises, e economizar reagentes. Desse modo, extrapolase a equação de Kirk e Allen (1965), utilizando como solvente Acetona 90%. Isso é viável, pois Hendry e Price (1993) propõe que β -caroteno também pode ser extraído com solvente acetona.

a) oiti;

Foram observadas alterações apenas nas clorofilas (Figura 30). Os teores de clorofilas foram menores no Ibes, considerado diferentes apenas de Laranjeiras. Além disso, a relação clorofila

A/B (Figura 31) também foi diferente entre Ibes e Laranjeiras, porém maior no Ibes. O solo da estação de Laranjeiras apresenta menores concentrações de potássio, matéria orgânica e magnésio. O magnésio é um dos componentes das clorofilas. É provável que a baixa concentração de magnésio no solo de Laranjeiras possa ter causado a diminuição dos teores de clorofilas nas folhagens do oiti, e também nas folhagens de pata-de-vaca, visto que a deficiência de magnésio no solo acarreta menor produção de clorofila na folha. O comportamento do aumento de ozônio em períodos anteriores à realização desta campanha também não explicaria a diminuição da clorofila em Laranjeiras, entretanto esta exposição a grandes concentrações de ozônio poderia acarretar em alterações nos processos fotossintéticos do oiti, exigindo dele uma maior produção de clorofila.

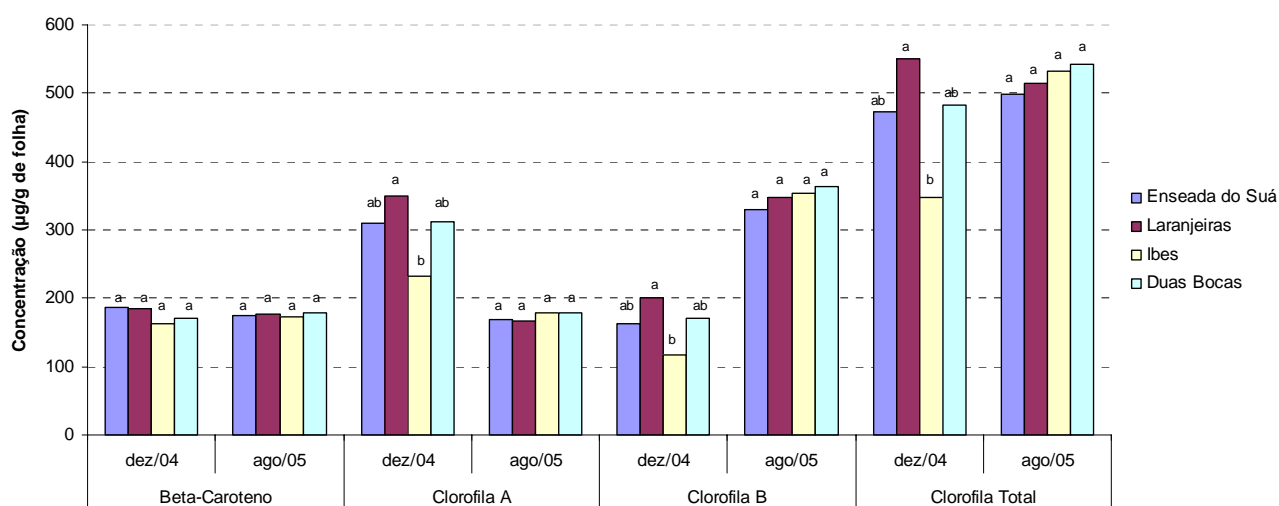


Figura 30. Teores de clorofilas e β -caroteno para a espécie oiti em Dez/2004 e Ago/2005. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

Os teores de β -caroteno não sofreram alterações entre os locais em nenhuma das campanhas realizadas. Além disso, elas não foram diferentes entre as campanhas.

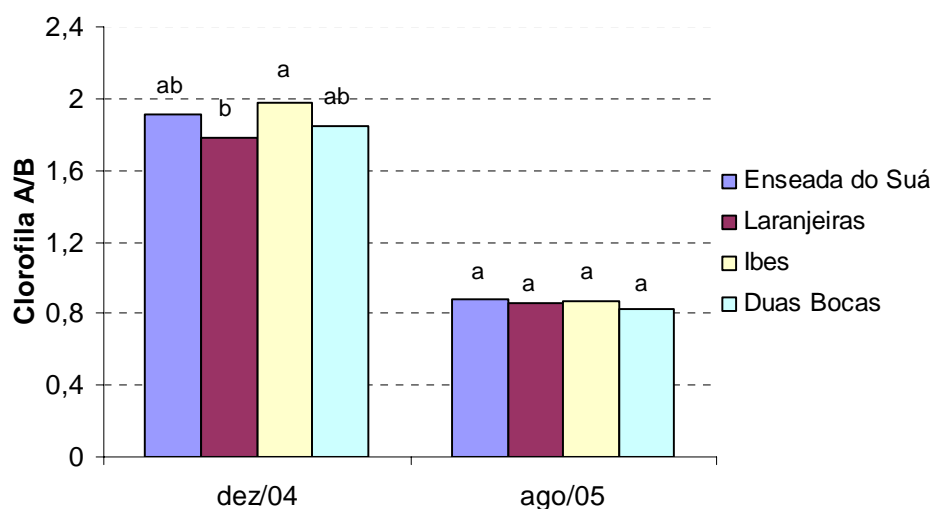


Figura 31. Clorofila A/B para a espécie oiti em Dez/2004 e Ago/2005. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

O teor de clorofila A foi, tendenciosamente, menor em Laranjeiras comparado ao Ibes e Duas Bocas. O efeito dos nutrientes do solo, em especial o magnésio, pode ainda estar causando alterações na clorofila A de Laranjeiras. A relação clorofila A/B é maior no Ibes, e mostra que há proporcionalmente mais clorofila A no oiti do Ibes que no oiti de Laranjeiras. O oiti em Laranjeiras parece produzir clorofila B para suprir a perda de clorofila A.

b) pata-de-vaca;

Apenas clorofila A não apresentou diferenças significativas entre os locais (Figura 32) para a 1ª campanha. Os teores de clorofilas na pata-de-vaca se mostraram menores na estação de Laranjeiras, porém não diferentes do Ibes e da Enseada do Suá. β -caroteno, clorofila B e clorofila total foram maior em Duas Bocas, porém a clorofila total não foi considerada diferente para Enseada do Suá. As estações monitoradas apresentaram menores teores de β -caroteno, clorofilas B e clorofila total que as folhagens de Duas Bocas. Os carotenóides e clorofilas são substâncias

anti-oxidantes, que são consumidos na presença de poluentes oxidantes como o ozônio. A clorofila A pode não ter essa capacidade anti-oxidante, pois não houve diferença entre as estações. Possivelmente, a função da clorofila A seria apenas na realização da fotossíntese.

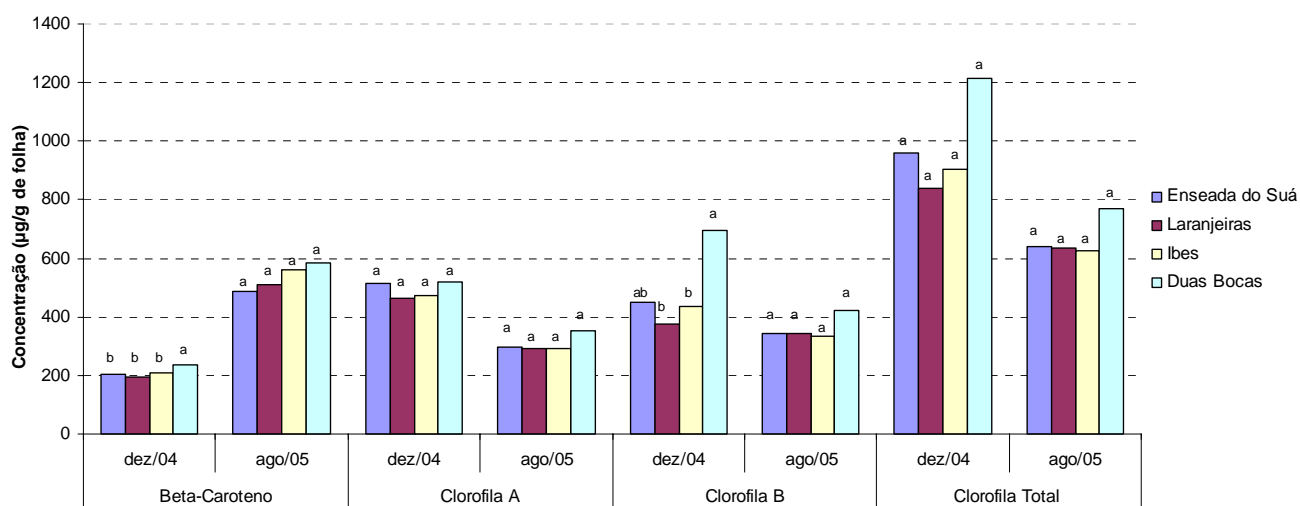


Figura 32. Teores de clorofilas e β -caroteno para a espécie pata-de-vaca em Dez/2004 e Ago/2005. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

A relação clorofila A/B para a pata-de-vaca (Figura 33) não apresentou diferenças entre os locais em nenhuma das duas campanhas. Entretanto, nota-se uma menor tendência de decréscimo desta relação na pata-de-vaca de Duas Bocas. Possivelmente, a relação clorofila A/B sofre maior variação nos locais poluídos devido a maior necessidade de produção de clorofila B para manter compostos anti-oxidantes no meio foliar (GONÇALVES, 2001).

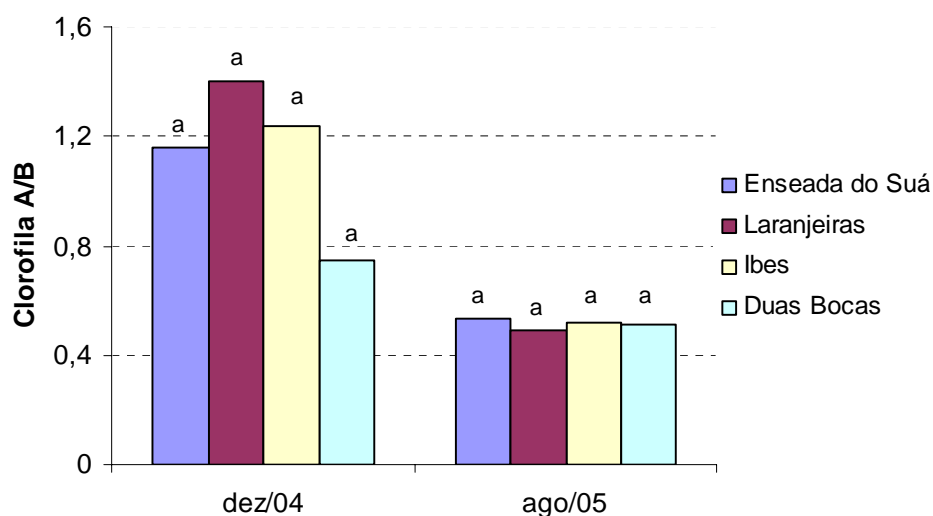


Figura 33. Clorofila A/B para a espécie pata-de-vaca em Dez/2004 e Ago/2005. As letras diferentes indicam diferença significativa entre os locais, de acordo com o teste Tukey, ao nível de significância de 10%.

8.4 ANÁLISE DA VARIABILIDADE ANUAL (2003/2004) DOS PARÂMETROS BIOQUÍMICOS

Para a análise da variabilidade anual dos parâmetros bioquímicos, fez-se a comparação entre os parâmetros medidos entre a 1ª campanha (out/nov 2003) e 2ª campanha (dez/2004). Apenas os parâmetros pH, BCI, ácido ascórbico e atividade de peroxidase podem ser analisados, pois foram os únicos analisados nas respectivas campanhas.

A espécie oiti apresentou ligeira variação anual no pH e no BCI, porém não apresentando diferença significativa. Ambos aumentaram da 1ª para a 2ª campanha. A diminuição da acidez do meio celular pode ser consequência de um possível mecanismo de defesa da planta, que resulta no aumento de sua capacidade de tamponamento (BCI). Esta variação destes dois parâmetros no oiti, ao longo do ano de 2003 a 2004, ocorreu para todos os locais.

Para a pata-de-vaca, apenas o pH sofreu alteração anual significativa. De 2003 à 2004 houve considerável aumento de pH nas folhas das patas-de-vaca para todos os locais. Todavia, o BCI não sofreu alteração anual. Os valores de SUM-0 para 1 mês diminuíram para todas as estações.

Ácido ascórbico e atividade de peroxidase não apresentaram alterações significativas para as duas espécies considerando todos os locais. A única alteração ocorreu na atividade de peroxidase da pata-de-vaca na estação de Laranjeiras, onde esta aumentou significativamente. É importante destacar que Laranjeiras foi a única estação que registrou aumento de AOT-40 e SUM-60 de 2003 para 2004. Nota-se também ligeiro decréscimo do ácido ascórbico das patas-de-vaca dos locais entre 2003 e 2004, porém não comprovado estatisticamente.

8.5 ANÁLISE DA VARIABILIDADE SAZONAL (VERÃO/INVERNO) DOS PARÂMETROS BIOQUÍMICOS

Alguns parâmetros bioquímicos levantados neste trabalho apresentaram variabilidade sazonal entre os períodos de verão e inverno. Estas alterações podem ocorrer devido à sensibilidade das espécies às condições atmosféricas características para cada estação do ano. Considerando que a 2ª campanha foi realizada no início de verão e a 3ª Campanha nos meados do inverno, é possível analisar a influência das estações do ano nos parâmetros bioquímicos de cada espécie.

Os parâmetros que se alteraram consideravelmente com as estações do ano para todos os locais foram; BCI, clorofila A, B e clorofila A/B para o oiti e; ácido ascórbico, β -caroteno, clorofila A, clorofila total e clorofila A/B para pata-de-vaca.

O BCI do meio foliar do oiti foi maior no inverno. O aumento da concentração de outros poluentes atmosféricos que ocorre nesta época do ano pode afetar o BCI. O BCI da pata-de-vaca apresentou aumento no inverno apenas para os locais das estações, o que fornece respaldo sobre a hipótese de impacto devido maior concentração de poluentes do ar, principalmente ozônio, no inverno.

A concentração de ácido ascórbico no oiti provavelmente não se altera ao longo das estações do ano. Entretanto, a pata-de-vaca apresentou redução significativa da concentração no inverno. Este mesmo comportamento foi observado para as clorofilas. Sendo assim no inverno, a pata-de-vaca tem sua ação anti-oxidante reduzida podendo ficar mais susceptível aos poluentes atmosféricos no inverno. A clorofila deixaria de ter importância na ação anti-oxidante contra os poluentes atmosféricos, dando lugar ao β -caroteno ou ao ácido ascórbico.

Os teores de clorofilas A e B têm comportamento diferente para cada espécie. Na pata-de-vaca, estes teores de clorofila A decrescem consideravelmente e não se alteram para clorofila B no inverno. No oiti aumentam para a clorofila B e diminuem para a clorofila A neste período. A relação clorofila A/B diminui no inverno, para todas as espécies. Há mais clorofila B do que clorofila A nas espécies durante o inverno, enquanto que há mais clorofila A do que B durante o verão. Este comportamento é explicado por haver necessidade de substituição da clorofila A destruída no inverno por outros pigmentos absorvedores de radiação. Dentre estas substâncias estão o β -caroteno e a clorofila B. Para substituir a perda de clorofila A no inverno, o oiti produz clorofila B, enquanto que a pata-de-vaca produz β -caroteno.

O β -caroteno da pata-de-vaca foi maior no inverno que no verão. Para esta espécie, o β -caroteno é formado em maior quantidade no inverno para suprir a perda da clorofila. A planta passa a utilizar o β -caroteno como pigmento para absorção de energia do sol. Ainda assim, é importante mencionar que a redução da ação anti-oxidante causada pela diminuição da clorofila e do ácido ascórbico observada nesta época do ano também pode ser um dos motivos da produção de β -caroteno no inverno.

8.6 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE OZÔNIO NAS ALTERAÇÕES BIOQUÍMICAS

8.6.1 Comparações utilizando valores acumulativos das concentrações de ozônio

Os parâmetros bioquímicos de cada espécie foram correlacionados com os valores de SUM-0, AOT-40 e SUM-60, medidos durante os períodos de um (1), três (3), seis (6) e doze (12) meses anteriores ao dia de cada campanha de coleta. Estes parâmetros bioquímicos também foram correlacionados com os parâmetros do solo, porém consideraram-se os valores da análise de solo feita em dezembro de 2003 para todas as campanhas. Para verificar estas correlações foram feitas estimação de curvas de regressão, onde foram considerados valores de F significativos, ao nível de significância de 10%.

Os valores de AOT-40 e SUM-60 para Duas Bocas foram definidos como zero (0), pois se considera que não exista concentração maior que 40 ppb durante uma hora naquela localidade. Para SUM-0, os valores dos parâmetros bioquímicos de Duas Bocas não foram admitidos para as correlações, pois não foram realizadas medições de concentração de ozônio neste local.

Não foram observadas correlações significativas de SUM-0, AOT-40 e SUM-60 com os períodos de um (1) e três (3) meses anteriores às campanhas. Esta observação indica pouca influência das concentrações acumulativas de ozônio em período de curto tempo, não explicando assim as alterações bioquímicas.

Os teores de ácido ascórbico e clorofila total mostraram interessantes correlações com o AOT-40 medidos seis meses antes de todas as campanhas (Figura 34a e 34b). A clorofila total também apresentou correlação com o SUM-60 medidos seis meses antes (Figura 34c).

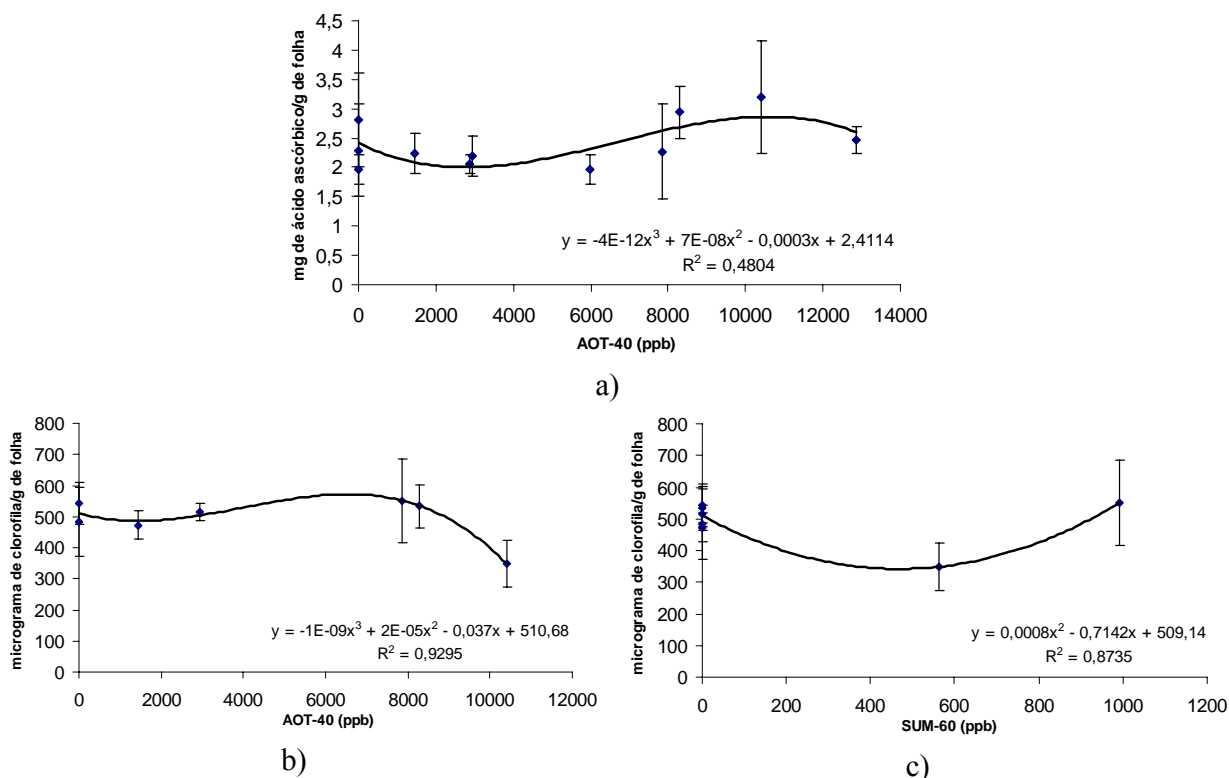


Figura 34. Correlações de parâmetros bioquímicos do oiti com ozônio. a) Influência do AOT-40 nos teores de ácido ascórbico. A) Influência do AOT-40 na clorofila total. c) Influência do SUM-60 na clorofila total.

O ácido ascórbico também mostrou correlação com o Ctc, K, Al, acidez potencial e pH do solo. Além disso, o valor de R^2 para a regressão cúbica foi menor que 0,5, embora estes dados tenham 90% de confiança. Entretanto, o ácido ascórbico do oiti não se altera entre as estações do ano, fator que contribui para sua utilização como parâmetro indicador nesta espécie. A equação da Figura 34a mostra a relação do teor de ácido ascórbico no oiti em função da concentração do ozônio medida em AOT-40.

A clorofila total do oiti apresentou a melhor correlação entre todos os parâmetros bioquímicos com o ozônio. A clorofila total do oiti também não apresenta sazonalidade devido às estações do ano. Além disso, a clorofila total não se relacionou com nenhum parâmetro do solo e apresentou um R^2 para a regressão cúbica que explica 93% da variação através do AOT-40. A clorofila

também pode ser explicada pelo SUM-0, porém apenas dois valores foram maiores que zero para SUM-0, apesar da boa correlação entre eles. As equações dos gráficos 34b e 34c explicam a variação da clorofila total com o ozônio medido em AOT-40 e SUM-60.

A atividade de peroxidase do oiti apresentou correlação significativa com o SUM-0, medidos seis meses antes de todas as campanhas (Figura 35). Entretanto, este parâmetro não é considerado adequado para indicação, pois os desvios padrões em torno das médias são muito grandes, e a regressão exponencial explica apenas 32% da pequena diminuição da atividade enzimática de peroxidase com o aumento de SUM-0 de ozônio. A atividade de peroxidase aumenta com o aumento da concentração de ozônio absorvido pela planta (Klump, 2000), contraditório ao fenômeno observado no oiti. A grande variação deste parâmetro entre os indivíduos dos mesmos locais resulta em grandes desvios padrões que dificultam o fornecimento de respostas confiáveis.

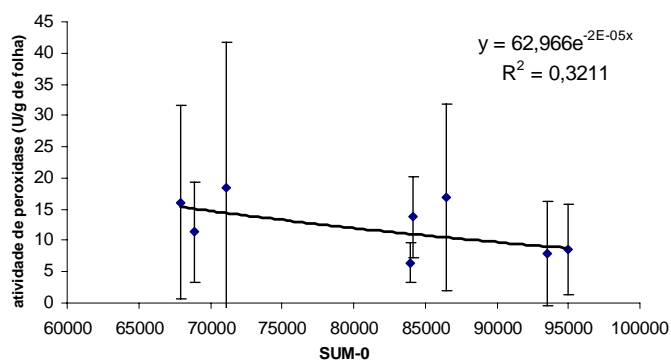


Figura 35. Influência do SUM-0 de ozônio na atividade de peroxidase do oiti.

A pata-de-vaca apresentou correlação significativa do ozônio com BCI, ácido ascórbico, clorofila A, clorofila B e clorofila total. Entretanto, estas correlações não foram bastante confiáveis e na maioria das vezes não explicam mais que 50% da variação do parâmetro com o ozônio.

O BCI pode ser explicado pelo AOT-40 e SUM-0 (Figura 36). O BCI da pata-de-vaca não sofre variação sazonal devido às estações do ano, entretanto mostrou dependência da matéria orgânica do solo. Além disso, foi possível apenas notar uma tendência de crescimento do BCI com o aumento do ozônio medido em SUM-0 e AOT-40, visto que eles explicam cerca de 30% da alteração deste parâmetro. Uma explicação para este aumento do BCI com o aumento de ozônio está em um mecanismo de defesa da planta contra a ação deste poluente, o qual faz com que o meio foliar fique tamponado a fim de evitar variação de acidez causada pela entrada de poluentes ácidos e de ozônio.

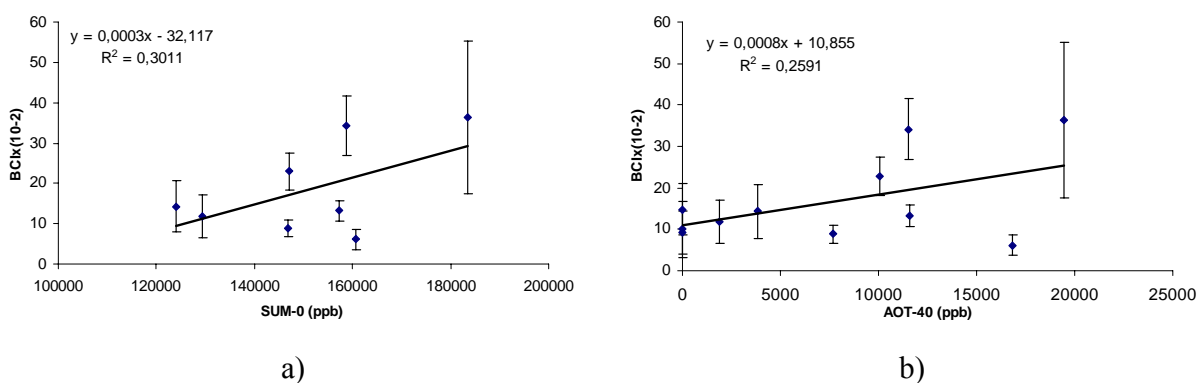


Figura 36. Correlações do BCI da pata-de-vaca com ozônio. a) Influência do SUM-0. b) Influência do AOT-40.

A clorofila total da pata-de-vaca também mostrou correlação significativa com o AOT-40 e SUM-0 (Figura 37a e 37b). Apesar da clorofila total não apresentar correlação com parâmetros do solo, todavia, ela mostrou variação sazonal entre verão e inverno. Separando os valores das duas campanhas e elaborando dois gráficos (Figura 37c e 37d), um para cada estação do ano, pode-se verificar correlação significativa com o AOT-40. Observando os valores das equações e de R^2 , esta correlação linear explica de 66% a 88% da diminuição da clorofila total com o aumento do ozônio medidos em AOT-40. Entretanto, são poucos os pontos para levantamento destes gráficos, o que não permite confiança na regressão estabelecida.

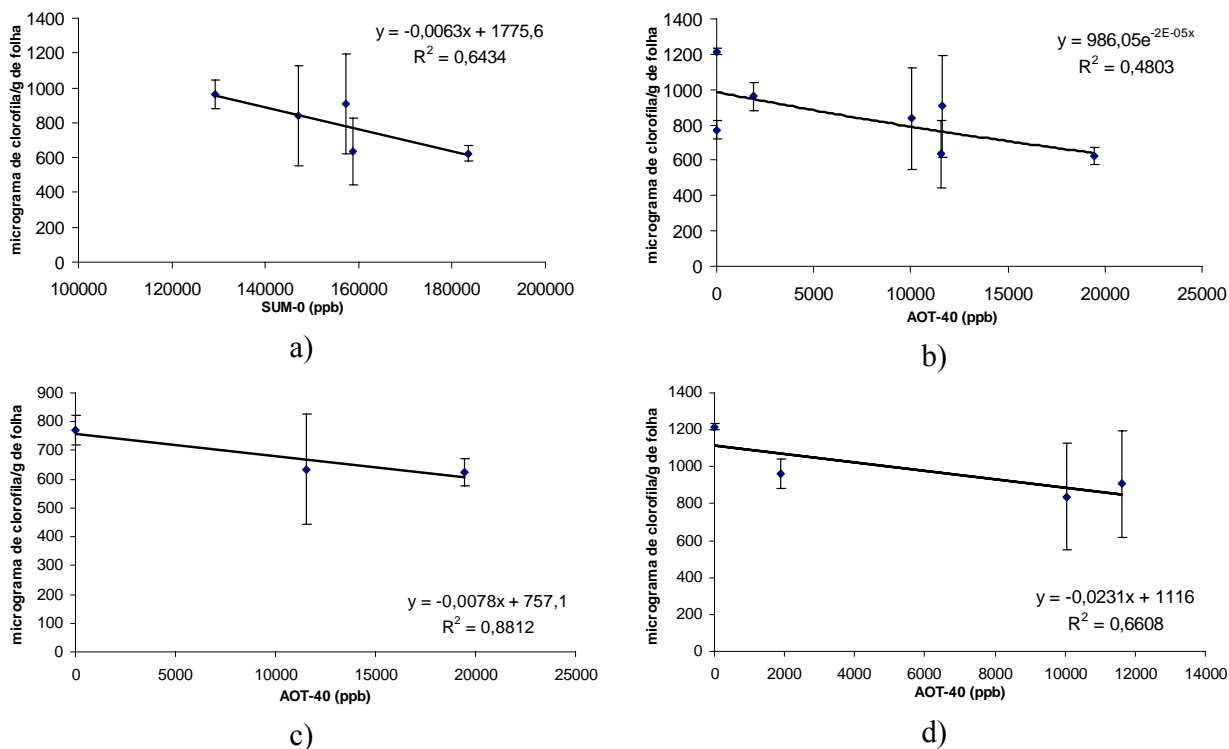


Figura 37. Correlações de clorofila total da pata-de-vaca com ozônio. a) Influência do SUM-0 na clorofila total. b) Influência do AOT-40 na clorofila total. c) Influência do AOT-40 na clorofila total medida no inverno (Ago/2005). d) Influência do AOT-40 na clorofila total medida no verão (Dez/2004).

Apesar das correlações encontradas entre as alterações bioquímicas e as concentrações de ozônio, é importante salientar que a fisiologia dos vegetais é muito dinâmica para os parâmetros analisados. Desse modo, as alterações bioquímicas poderiam ser explicadas a partir de acontecimento recentes, e não tão remotos como os aplicados nesta discussão.

As curvas de tendência, apresentadas neste tópico, consideram número pequeno de observações, o que pode comprometer a análise das correlações, já que as barras de erros são muito grandes. Investigações mais aprofundadas poderão confirmar e esclarecer estas curvas de tendência.

8.6.2 Comparações utilizando médias das concentrações de ozônio

A análise da influência do ozônio nas alterações bioquímicas através de comparações utilizando médias das concentrações de ozônio, é realizada de forma discursiva neste tópico.

As médias diárias em Laranjeiras apresentaram elevados valores em períodos de um mês anteriores à 2ª campanha, freqüentemente entre 60 e 90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cerca de dois meses antes da 2ª campanha, a estação de Laranjeiras registrou picos de médias diárias entre 7:30h e 18:30h que variaram entre 80 e 110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Nesta campanha, a mesma estação apresentou elevados picos para média móvel para 4 horas de exposição, alcançando valores acima de 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Estas altas concentrações médias verificadas em Laranjeiras na 2ª campanha podem justificar o grande número de alterações bioquímicas ocorridas nas espécies deste local, especialmente para a pata-de-vaca. O pH da pata-de-vaca teve um aumento considerável se destacando dos outros locais. Ao mesmo tempo, o BCI também se elevou. A hipótese da formação de um mecanismo de defesa contra a ação de poluentes ácidos e de ozônio é reforçada por estas alterações.

A atividade de peroxidase da pata-de-vaca foi muito maior em Laranjeiras frente aos outros locais na 2ª campanha. Um aumento em torno de 3 vezes na atividade desta enzima neste local pode ser conseqüência dos grandes picos nas médias observadas em Laranjeiras para esta campanha. O estresse devido à alta carga de ozônio pode ter propiciado formação de peróxidos na pata-de-vaca, acarretando demasiada formação da enzima peroxidase. A clorofila B também foi outro parâmetro que se alterou em Laranjeiras na 2ª campanha, tanto para a pata-de-vaca, quanto para o oiti. A pata-de-vaca registrou os menores valores de clorofila B, enquanto o oiti os maiores. Para tanto, a relação clorofila A/B se mostrou menor para o oiti em Laranjeiras diante aos outros locais, enquanto que na pata-de-vaca não foi estatisticamente diferente. Esta diferença de comportamento pode estar na diferente aplicabilidade da clorofila B para cada espécie. Considerando o comportamento das clorofilas A e B em cada espécie (ver tópico 8.5), especula-se que, enquanto o oiti produziria clorofila B para suprimir a ação oxidante do ozônio, a pata-de-vaca poderia permitir que o ozônio destruísse a clorofila B para evitar o ataque à clorofila A, o que danificaria a sua capacidade de realização de fotossíntese.

As médias diárias na estação do Ibes foram altas em períodos anteriores às 1ª e 2ª campanhas. Nesta estação, há maior frequência de médias diárias acima de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No mês anterior à 3ª campanha (Jul/2005), as médias diárias apresentaram os maiores valores no Ibes, variando entre 40 e $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na 1ª campanha, as médias diárias entre 7:30h e 18:30h foram mais críticas no Ibes, enquanto que na 3ª campanha picos acima de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ foram verificados com maior frequência. As maiores excedências à concentração proposta por Stern et al.(1984), ($59\mu\text{g}/\text{m}^3$) para a média móvel para 4 horas de exposição, foram verificadas no Ibes, para todas as campanhas.

A grande frequência de altas médias de ozônio no Ibes pode justificar algumas alterações bioquímicas ocorridas nas espécies deste local, especialmente para o oiti. O ácido ascórbico do oiti do Ibes apresenta as maiores concentrações, para todas as campanhas. Altas concentrações de ozônio podem provocar produção de ácido ascórbico pelas plantas, a qual a utiliza como anti-oxidante contra a ação do ozônio. O teor de clorofila B e de clorofila total no oiti do Ibes foram os menores para a 2ª campanha. Concentrações muito elevadas de ozônio podem consumir a clorofila B das plantas, que ao invés de utilizá-las para a absorção da radiação solar para fotossíntese, também as utiliza como anti-oxidante de poluentes atmosféricos.

A estação da Enseada do Suá apresentou médias diárias entre 40 e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nos períodos anteriores às 1ª e 2ª campanhas. Esta estação é o local que registra as menores médias móveis para tempo de exposição de 4 horas, que poucas vezes ultrapassaram os limites propostos por Stern et al. (1984). Apresenta também as menores médias entre 7:30h e 18:30h, que geralmente se encontram entre 20 e $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dependendo da época do ano. Esta estação também foi a que apresentou menos alterações bioquímicas nas espécies. A alteração mais interessante foi a grande elevação da atividade de peroxidase da pata-de-vaca na 3ª campanha frente aos outros locais. Entretanto, devido à falta de dados de ozônio para esta estação neste período, não é possível explicar o fenômeno ocorrido neste local.

De maneira geral, as médias diárias entre 9:30h e 16:30h apresentam comportamento similar às médias diárias entre 7:30h e 18:30h, todavia o valor das concentrações é cerca de 10% maior entre 9:30h e 16:30h.

A maior concentração de ozônio nas estações, em relação aquela na Reserva Ecológica de Duas Bocas, pode justificar a diferença do β -caroteno da pata-de-vaca entre os locais. A redução do β -caroteno nas estações é justificada pela sua utilização como anti-oxidante de poluentes atmosféricos como ozônio.

As médias mensais das máximas diárias e as médias mensais das médias diárias sempre foram maiores no Ibes e menores na Enseada do Suá, para todas as campanhas. Os maiores valores para as médias mensais foram medidos na 2ª campanha, principalmente em Laranjeiras. A 3ª campanha mostrou as menores médias mensais, justificando o menor número de alterações bioquímicas neste período, especialmente para o oiti. Um maior número de alterações bioquímicas foram observadas na 2ª campanha principalmente para a pata-de-vaca.

8.7 ANÁLISE DA VARIABILIDADE DOS PARÂMETROS ENTRE AS ESPÉCIES

As espécies oiti e pata-de-vaca apresentam diferenças bioquímicas em suas folhagens. De maneira geral, as folhas do oiti são levemente mais ácidas que as folhas da pata-de-vaca. A pata-de-vaca apresenta melhor capacidade de tamponamento de acidez frente o oiti. A atividade de peroxidase é ligeiramente maior em patas-de-vaca. O teor de ácido ascórbico nas folhas do oiti é praticamente o dobro do teor de ácido ascórbico apresentado em patas-de-vaca. No verão, o teor de clorofila total na pata-de-vaca é o dobro do teor em oiti. Entretanto, no inverno, o teor de clorofila total na pata-de-vaca diminui, se aproximando do teor de clorofila do oiti, que não se altera neste período do ano. As espécies apresentam mesmos teores de β -caroteno no verão. Porém, a pata-de-vaca triplica sua concentração no inverno, enquanto no oiti o β -caroteno não se altera.

9 CONCLUSÕES

As análises feitas neste trabalho mostraram que parâmetros bioquímicos como; pH, BCI, ácido ascórbico, atividade de peroxidase e clorofilas totais na espécie *Licania tomentosa* (oiti) e; pH, BCI, ácido ascórbico, clorofilas totais e β -caroteno na espécie *Bauhinia forficata* (pata-de-vaca) avaliadas nas estações da Enseada do Suá, Laranjeiras, Ibes e na Reserva Ecológica de Duas Bocas, durante as campanhas de Out/Nov/2003, Dez/2004 e Ago/2005, constituem potenciais indicadores de estresse causado pela poluição do ar, especialmente por ozônio.

O pH e o BCI do meio celular das espécies estudadas tendem a ser maior em locais potencialmente poluídos, demonstrando a existência de um possível mecanismo de defesa destas plantas contra os poluentes atmosféricos, que podem ser neutralizados pela maior alcalinidade das folhas. Correlações significantes entre o BCI da pata-de-vaca com AOT-40 e SUM-0 foram observadas. O ácido ascórbico apresenta maiores concentrações no oiti do Ibes, enquanto a pata-de-vaca tende a apresentar mais ácido ascórbico nas folhagens de Duas Bocas. O oiti parece utilizar o ácido ascórbico como mecanismo de defesa contra a ação de poluentes oxidantes como ozônio, pois produz mais ácido ascórbico em condições de estresse por poluição atmosférica. Entretanto, correlações entre ácido ascórbico do oiti e AOT-40 mostram a dependência das concentrações de ácido ascórbico com as concentrações de ozônio na troposfera. Na pata-de-vaca, o teor de ácido ascórbico tende a apresentar menores concentrações nas folhagens de locais mais poluídos por ozônio. A atividade de peroxidase apresenta grandes variações entre indivíduos de mesmos locais, implicando em grandes faixas de incertezas em torno das médias, dificultando o fornecimento de respostas acerca das alterações deste parâmetro. Ainda assim, foi possível observar tendência de diminuição da atividade de peroxidase do oiti com o aumento da concentração de ozônio medidos em SUM-0. Clorofilas totais mostraram correlações significantes com as concentrações acumulativas de ozônio. É perceptível a diminuição dos teores de clorofilas totais em locais sujeitos a maiores concentrações de ozônio, especialmente quando medidos em AOT-40. Também foram observadas correlações para o oiti, as quais mostram dependência das clorofilas com AOT-40 e SUM-60. O teor de β -caroteno da pata-de-vaca pode ser influenciado pela concentração do ozônio no ar, diminuindo na presença de altas concentrações de ozônio. Clorofila B e β -caroteno atuam como pigmentos fotoprotetores,

portanto uma alteração no seu conteúdo pode constituir-se em uma resposta das plantas aos fatores de estresse por poluentes atmosféricos.

Apesar de todas as alterações bioquímicas percebidas, tem sido importante um aprofundamento do papel fisiológico das clorofilas, peroxidases e ácido ascórbico, e da relação destes parâmetros com o ozônio para melhor discussão.

O pH, BCI, ácido ascórbico e clorofilas totais são apontados como os parâmetros bioquímicos mais adequados para auxiliar no monitoramento da concentração de ozônio no ar, visto que se apresentaram susceptíveis ao ozônio nas duas espécies estudadas.

Verificou-se, também, que algumas alterações nos parâmetros bioquímicos podem ser proporcionadas pela qualidade do solo e sua concentração de nutrientes. Porém, estas alterações na qualidade do solo podem ser influenciadas pela poluição atmosférica. Ainda assim, o efeito sinérgico dos fatores solo e ar, podem ser ainda mais agressivos nas alterações bioquímicas nas espécies em estudo. Variações sazonais no clima devido às estações do ano também influenciaram algumas alterações bioquímicas, especialmente na pata-de-vaca, a qual é considerada uma espécie decídua.

Ibes e Laranjeiras são as estações analisadas que registram as maiores concentrações de ozônio da Região da Grande Vitória. Laranjeiras apresenta os maiores picos de médias diárias enquanto o Ibes tem os maiores valores para concentrações acumulativas e para médias mensais. As concentrações horárias de ozônio nas estações estudadas raramente ultrapassam o padrão secundário. Entretanto, as médias móveis para 4 horas de exposição geralmente ultrapassam o limite proposto por STERN et al., (1984) para o limiar de efeitos em legumes, orquídeas e tabaco. O AOT-40 apresenta valores elevados, principalmente no Ibes, onde os valores, na 1ª e 2ª campanha, ultrapassaram 10000 ppb para 6 meses (valor proposto pela WHO, 2000 como padrão de concentração para ozônio). As concentrações de ozônio são maiores nos períodos de transição do inverno para o verão nas estações da RGV, pois ocorre um aumento da radiação solar com índices pluviométricos menores que no verão. A média móvel para 4 horas de exposição e o AOT-40 parecem ser as metodologias de cálculo da concentração de ozônio mais adequada para este estudo, pois explica a maior parte das alterações bioquímicas das folhas devido ao ozônio.

Apesar dos resultados contribuírem para melhor entendimento da influência das variações ambientais sobre as espécies vegetais nativas da Região da Grande Vitória, são necessários estudos sob condições controladas que acondicionem os efeitos específicos do ozônio sobre as espécies estudadas, ou seja, realização de experimentos com as espécies em laboratório.

As alterações bioquímicas identificadas nas espécies localizadas nas estações da Enseada do Suá, Laranjeiras e Ibes servem de alerta para o controle da concentração de poluentes atmosféricos. Este controle visaria principalmente a proteção das espécies vegetais nativas da Região da Grande Vitória e passaria pela adoção de padrões secundários de concentrações de poluentes mais adequados, especialmente para o ozônio. Os atuais níveis de ozônio causam impacto nas espécies vegetais, e, portanto, o padrão secundário deve ser reavaliado. Além disso, estas medidas podem ser confirmadas através do estabelecimento de um programa de biomonitoramento para a Região da Grande Vitória, onde as espécies *Licania tomentosa* e *Bauhinia forficata* poderiam ser usadas em conjunto com outras espécies para um biomonitoramento passivo e ativo.

10 RECOMENDAÇÕES

Estudar os efeitos específicos do ozônio sobre as espécies estudadas em condições controladas, realizando experimentos em laboratório com as espécies vegetais.

Elaborar um programa de biomonitoramento passivo e ativo para a Região da Grande Vitória. As espécies *Licania tomentosa* e *Bauhinia forficata* seriam utilizadas no biomonitoramento passivo. O biomonitoramento ativo seria realizado com outras espécies, referenciadas como bioindicadores de ozônio como o tabaco, ou bioindicadores de outros poluentes. Neste programa, realizar também a medição de ozônio na Reserva Biológica de Duas Bocas.

Selecionar os parâmetros bioquímicos pH, BCI, ácido ascórbico e clorofilas totais para bioindicação no controle do ozônio troposférico. Incluir também parâmetros como área foliar e biomassa. Antes de definir estes parâmetros, é importante fazer uma revisão bibliográfica mais detalhada sobre eles.

Utilizar maior número de indivíduos por espécie, o que implicaria na diminuição dos intervalos de confiança. Este procedimento possibilita melhor exatidão nas respostas das alterações bioquímicas, que seriam medidas com maior confiabilidade.

11 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEBI, H. **Einführung in die praktische Biochemie**. Basel, New York: Karger. 1965.

AGRIOS, G. M. **Environmental effects on infections plant disease development**. In: Plant Pathology, 3ª ed. London Academic Press, 1988. 147-155p.

ASHMORE, M. R.; BELL, J. N.; MIMMACK, A. **Crop growth along a gradient of ambient air pollution**. Environmental Pollution 53, 1998. 99-121p.

BARGAGLI, R. **Trace Elements in Terrestrial Plants: Na Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery**. Springer, Berlin, 1998. 324p.

BARROSO, G. M. et al. **Sistemática das Angiospermas do Brasil**. Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, Volume 1, 1978.

BARROSO, G. M. et al. **Sistemática das Angiospermas do Brasil**. Viçosa – UFV, Impr. Univ., Volume 3, 1986.

BENDER, J., JAGER, H. J., SEUFERT, G. & ARNDT, U. **Untersuchungen zur Einzelund Kombinationswirkung von SO₂ und O₃ auf den Stoffwechsel von Waldbäumen in Open top Kammern**. Augew, Bot., 60, 1986. 461-79p.

BLACET, F. E ; BASSIN, S.; KOLLIKER, R.; CRETTON, C.; BERTOSSA, M.; WINDER, F.; BUNGENER, P.; **Photochemistry in the Lower Atmosphere**. Ind. Eng. Chem 1952. 44, 1339-1342p.

BRASIL, CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 003, de 28 de junho de 1990. Padrões de qualidade do ar para os poluentes regulamentados**. Diário Oficial da União. Seção I, Brasília, 22 de agosto de 1990. 15.937-15.939p.

BRAUER, M.; HOEK, G.; VAN VLIET, P.; MELIEFSTE, K.; FISCHER, P.H.; WIJGA, A.; KOOPMAN, L.P.; NEIJENS, HJ.; GERRITSEN, J.; KERKHOF, M.; HEINRICH, J.; BELLANDER, T.; BRUNEKEEF, B. **Air pollution from traffic and the development of respiratory infections and asthmatic and allergic symptoms in children.** Am J Respr. Crit. Care Med. 166, 2002. 10921098p.

BRUNEKREEF, B.;HOLGATE, S.T. **Air pollution and health.** Lancet. 360 (9341), 2002. 1233-1242p.

BUSSOTI, F.; FERRETI, M. **Air pollution, forest condition and decline in Southern Europe: an overview.** Environmental Pollution 101, 1998. 49-65p.

CARNEIRO, R. M. A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade.** Dissertação de mestrado em Enfermagem em Saúde Pública. Departamento de Enfermagem Materno-Infantil e Saúde Pública da Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, 2004.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Legislação Estadual, Controle de Poluição Ambiental,** Estado de São Paulo-SP, 1994, atualizado em novembro de 2000.

COUTO, J. A.; ABOAL, J. R.; FERNANDEZ, J. A.; CARBALLEIRA, A. **A new method for testing the sensitivity of active biomonitoring: na example of its application to a terrestrial moss.** Chemosphere 57, 2004. 303-308p.

DASSLER, H. J.; BORTITZ, S. **Air pollution and its influence on vegetation.** Dr W Jung Publishers, Dordrecht, 1988.

DAVISON, A. W.; BARNES, J. D. **Effects of ozone on wild plants.** New Phytologist 139, 1998. 299-318p.

DETRAN-ES. Departamento de Trânsito do Estado do Espírito Santo. **Anuário Estatístico 2004.** Disponível em: <http://www.detran.es.gov.br/default.asp> Acesso em 11/12/2005.

DOMINGOS, M.; SANT'ANNA, S. M. R.; SOUZA, S. R.; SANT'ANNA, E. T.G.; ALVES, E. S.; SALDIVA, P. H. N. **Bioindicação na cidade de São Paulo e aplicações em saúde pública.** In: Anais do 55º Congresso Nacional de Botânica. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.

EL-KHATIB, A. A. **The response of some common Egyptian plants to ozone and their use as biomonitors.** Environmental Pollution 124, 2003. 419-428p.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solos.** 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

FIELDS, R. D.; St CLAIR, L. L. **A comparison of methods for evaluating SO₂ impact on selected lichen species: *Parmelia chlorochroa*, *Collema polycarpon* and *Lecanora muralis*.** Bryologist, 87, 1984. 297-301p.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere.** Academic Press, San Diego. Califórnia, USA, 2000. 01p.

FISHBEIN, L. **Industrial mutagens and potential mutagens. I. Halogenated aliphatic derivatives.** Mutation Research. Reviews in Genetic Toxicology. 32, 1976. 267-308p.

FONSECA, A. **Biologia.** Instituto Brasileiro de Edições Pedagógicas, 2000. 192p.

FONTES, P.C.R. **Diagnóstico do estado nutricional das plantas.** 20 ed. Viçosa. Universidade Federal de Viçosa, 2001. 33-38p.

FREEBAIRN, H. T. **Determination and stabilization of reduced ascorbic acid in extracts from plant material.** Analyt. Chem. 31, 1959. 1850-1851p.

FUMAGALLI, I.; MIGNANEGO, L.; MILLS, G. **Ozone biomonitoring with clover clones: yield loss and carryover effect under high ambient ozone levels in northern Italy.** Agriculture, Ecosystems and Environment 95, 2003. 119-128p.

GODZIK, B. **The measurement to tropospheric ozone concentration in southern Poland using passive samplers and plant bioindicators.** Archives of Environmental Protection, v.26, 2000. 7-19p.

GONÇALVES, J. F.; MARENCO, R. A.; VIEIRA, G. **Concentration of photosynthetic pigments and chlorophyll fluorescence of mahogany and tonka bean under two light environments.** Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal, v.13, n.2, 2001. 149-151p.

GRÜNHAGE, L.; JAGER, H. J. **Kombinationswirkungen von SO₂ und Cadmium auf *Pisum sativum* L.2. Enzyme, freie Aminosäuren und Zucker.** Andew. Bot., 56, 1982. 167-178p.

GUDERIAN, R.; BALLACH, H.J.; KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; KÜPPERS, K.; VOGELS, I. M. K. **Reactions of Norway Spruce to air pollution in fumigation experiments and in damaged Forest Stands.** Proceedings of the US/FRG Research Symposium: effects of atmospheric pollutants on the spruce-fir forests of the Eastern United States and the Federal Republic of Germany. Burlington-Vermont. 1987. 389-405p.

HEATH, R. L. **Ozone. In Responses of plants to air pollution.** J. B. Mudd e T. T. Kozlowski, eds. Academic Press, New York, 1975. 23-55p.

HENDRY, G. A. F; PRICE, A. H. **Stress indicator: chlorophylls and carotenoids. In Methods of Comparative Study,** HENDRY, G. A. F., GRIME, J. P., eds.; Chapman and Hall. London, U. K., 1993. 148-152p.

HUBER, D. M. **The role of mineral nutrition in defense.** In: HORSFALL, L.; COWLING, E. B. **Plant Pathology; An Advanced Treatise.** New York, Academic Press, v.5, 1980. 381-406p.

HUBER, D. M. **Relationship between mineral nutrition of plants and disease incidence.** In: Workshop. Piracicaba: Potafôs, 08 e 09/05/2002, Anais e vídeo, CD-ROM Vídeo 01, 2002.

HUTTUNEM, S. **Interactions of disease and other stress factors with atmospheric pollution.** In: Air pollution and plant life. TRESHOW, M. John Wiley & Sons, 1984. 321-356p.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. CENSO 2000.** Disponível em:<
www.ibge.gov.br/censo/default.php> Acesso em 11/12/2005.

IPES. **Instituto de apoio à pesquisa e ao desenvolvimento Jones dos Santos Neves.** Disponível em: http://www.ipes.es.gov.br/follow.asp?urlframe=cartografia/mapas_download.htm Acesso em 13/07/2005.

JEFFREY, S. W.; HUMPHREY, G. F. **New Spectrophotometric Equations for the Determining Chlorophylls a, b, c1 and c2 of Higher Plants, Algae and Natural Phytoplankton.** Bioch. Physiol. Pflanzen 167, 1975. 191-194p.

JOLY, A. B. **Botânica: Introdução à Taxonomia Vegetal.** 8ª ed. São Paulo Editora Nacional, 1987. 1924-1975p.

JOLY, A. B. **Conheça a vegetação brasileira.** 1ª ed. São Paulo Editora Polígono, 1970. 47-113p.

JONES, C. G.; COLEMAN, J. S. **Plant stress and insect herbivory: toward an integrated perspective.** In: Responses of plant to multiple stresses (Mooney et al., eds). Academic Press, London, 1991. 249-282p.

KELLER, T.; SCHWAGER, H. **Der Nachweis unsichtbarer ('physiologischer') Fluor-Immissionschädigungen an Waldbäumen durch eine einfache kolorimetrische Bestimmung der Peroxidase-Aktivität.** Eur. J. For. Path., 1971. 1, 6-18p.

KELLER, T.; SCHWAGER, H. **Air pollution and ascorbate.** Eur. J. Path. 7, 1977. 338-350p.

KHAN, A. A.; MALHOTRA, S. S. **Peroxidase activity as an indicator of SO₂ injury in Jack pine and White birch.** Biochem. Physiol. 177, 1984. 613-650p.

KIM, Y. H, YOO, J.Y. **Peroxidase production from carrot hairy root cell culture.** Enzyme and Microbial Technology 18, 1996. 531-535p.

KIRK, J. T. O., ALLEN, R. L. **Dependence of chloroplast pigments synthesis on protein synthesis: effect of actidione**. Biochem. Biophys. Res. Commun 21, 1965. 523-530p.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. **Bioindication of air pollution in the tropics – The active monitoring programme near Cubatão (Brazil)**. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft. V. 56, 1996. 27-31p.

KLUMPP, G.; FURLAN, C. M.; DOMINGOS, M.; KLUMPP, A. **Response of stress indicators and growth parameters of *Tibouchina pulchra* Cogn. Exposed to air pollution near the industrial complex of Cubatão, Brazil**. The Science of the Total Environment 246, 2000. 79-91p.

LAMAUD, E.; CARRARA, A.; BRUNET, Y.; LOPEZ, A.; DRUILHET, A. **Ozone fluxes above and within a pine Forest canopy in dry and wet conditions**. Atmospheric Environment 36, 2002. 77-88p.

LEWIN, S. **Vitamin C: Its Molecular Biology and Medical Potential**. London, New York, San Francisco: Academic Press, 1976.

LIMA, J.S. **Bioindicação, biomonitoramento: aspectos bioquímicos e morfológicos**. Techoje. Instituto de Educação Tecnológica – IETEC, Belo Horizonte/MG, 2000. 11p.
<http://www.ietec.com.br/techoje/meioambiente/ab0007-2.htm>.

LIMA, J. S. **O biomonitoramento como ferramenta complementar na avaliação de impactos ambientais – discutindo conceitos**. Techoje. IETEC, Belo Horizonte/MG, 2003. 10 p.
<http://www.ietec.com.br/techoje/meioambiente/ab0006-1.htm>

LOPES, A. S.; GUIDOLIN, J. A. **Interpretação de Análise de Solo, Conceitos e Aplicações**. 3º Edição. Comitê de Pesquisa/ Técnico/ Associação Nacional para Difusão de Abubos. São Paulo-SP, 1989. 20p.

LOPPI, S.; NASCIMBENE, J. **Lichen Bioindication of air quality in the Mt. Amiata Geothermal Area (Tuscany, Italy)**. Geothermics Vol. 27, No 3, 1997. 295-304p.

LORA, E. E. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. 2ª ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2002.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas no Brasil**. Vol. 1. 3ª ed. Instituto Plantarum. Nova Odessa, SP, 2000.

MA, T.H. **Tradescantia (Spiderwort) plants as biomonitors of de genotoxicity of environmental pollutants. In: Biomonitors and biomarkers as indicators of environmental change**. Ed. F.M. Butterworth et al. Plenum Press, New York, 1995.

MACHADO, M. D. **Seleção de espécies arbóreas para biomonitoramento da fitotoxicidade aérea na região da Grande Vitória, ES/ Brasil**. Dissertação de mestrado em Engenharia Ambiental. Programa de Mestrado em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

MANNING, W. J. FEDER, W. A. **Biomonitoring air pollutants with plants**. Appied Science Publishers, London, 1980.

MANNING, W. J.; KRUPA, S. V. **Experimental methodology for studying the effects of ozone on crops and trees**. In: Lefohn, A. S. (Ed.), Surface Level Ozone Exposures and their Effects on Plants. Lewis Publisher, Chelsead, MI, 1992. 93-156p.

MANNING, W. J.; GODZIK, B.; MUSSELMAN, R. **Potential bioindicator plant species for ambient ozone in forest mountain areas of Central Europe**. Environmental Pollution, 2002. 283-290p.

MANNING, W. J.; GODZIK, B. **Bioindicator plants for ambient ozone in Central and Eastern Europe**. Environmental Pollution 130, 2003. 33-39p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2ª ed. San Diego, Academic Press, 1995. 889p.

MENZEL, D. B. **The role of free radicals in the toxicity of air pollutants (nitrogen oxides and ozone)**. In Free Radicals in Biology, ed. W. A. Pryor. Academic Press, New York, Vol 2, 1976. 181-203p.

MORRIS, W.; VERSTEEG, J.; BRYANT, D.; LEGZDINS, A.; McCARRY, B.; MARVIN, C. **Preliminary comparisons between mutagenicity and magnetic susceptibility of respirable airborne particule**. Atmospheric Environmental 29, 1995. 3441-3450p.

NIMER, E. **Climatologia do Brasil**. Rio de Janeiro, IBGE, 1989. 421p.

ORSINI, C. **Problemas de poluição do ar. In: A questão ambiental**. MAGALHÃES, L. E. Terragraph. São Paulo, 1994. 109-158p.

PANDEY, J.; AGRAWAL, M. **Evaluation of air pollution phytotoxicity in a seasonally dry tropical urban environment using three woody perennials**. The New Phytologist 126, 1994. 53-61p.

PEARSON, L. C.; HENRIKSSON, E. **Air pollution damage to cell membranes in lichens II**. Laboratory experiments. Bryologist, 4, 1981. 515-520p.

PEARSON, L. C.; RODGERS, G. A. **Air pollution damage to cell membranes in lichens III**. Fields experiments. Phytion (Austria), 22, 1982. 329-327p.

PELL, E. F. **Secondary metabolism and air pollutants**. In: Air pollution and plant metabolism SCHULTE-HOSTEDE et al. Elsevier Applied Science, London, New York, 1987. 222-237p.

PEREIRA F; H.K; JEDRYCHOWSKY W ;WHYATT R ; CAMPBELL U; HSU Y; SANTELLA R; ALBERTINI R; O`NEIL JP. **In utero damage from environmental pollution is associated with somatic gene mutation in newborns**. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev. 11 (10), 2002. 1134-1137p.

PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G.; **Soil Biol**. Biochem. 1992. 24, 373p.

POBORSKI, P. S. **Pollutant penetration through the cuticle**. IN: Air pollution and plant metabolism SCHULTE-HOSTEDE et al. Elsevier Applied Science, London, New York, 1987. 91-135p.

PROGRAMA DE BIOMONITORAMENTO DE OZÔNIO. **Ozone Exposure Definitions**. Disponível em: <http://www.fiaozone.net/exposuredescrip.htm> . Acesso em 19/01/2005.

PUCKETT, K. J.; TOMASSINI, F. D.; NIEBOER, E.; RICHARDSON, D. H. S. **Potassium efflux by lichen thalli following exposure to aqueous sulfur dioxide**. New Phytol, 79, 1977. 135-145p.

PYLYPEC, B.; REDMANN, R. **Acid Buffering capacity of foliage from boreal species**. Canadian Journal of Botany 62, 1984. 2650-2653p.

RAUTIO, P.; HUTTUNEN, S.; LAMPPU, J. **Element concentrations in Scots pine needles on radial transects across a subarctic area**. Water, Air and Soil Pollution 102, 1998. 2393-2400.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 6ª Ed. Editora Guanabara-RJ, 2001.

ROWLAND, A.J.; DREW, M.C.; WELLBURN, A. R. **Foliar entry and incorporation of atmospheric nitrogen dioxide into barley plants of different nitrogen status**. New Phytologist 107, 1987. 357-371p.

REIMANN, C.; NISKAVAARA, H.; KASHULINA, G.; FILZMOSER, P.; BOYD, R.; VOLDEN, T.; TOMILINA, O.; BOGATYREV; I. **Critical remarks on the use of terrestrial moss (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for monitoring of airborne pollution**. Environ. Pollut. 113, 2001. 41-57p.

SALES, H. B. **Efeito do equilíbrio nutricional na severidade de doenças de plantas**. Divulgação técnica Ano XXIII, 168, 2005.

SCHMIEDEN, U.; WILD, A. **The contribution of ozone to forest decline**. Physiologia Plantarum 94, 1995. 371-378p.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. SEAMA. **Relatório Anual de monitoramento da Qualidade do ar 2000/2001**. Disponível em: <http://www.seama.es.gov.br/> Acesso em 22/05/2003.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. SEAMA. **Relatório Anual de monitoramento da Qualidade do ar 2002**. Disponível em: <http://www.seama.es.gov.br/> Acesso em 24/12/2003.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. SEAMA. **Relatório Anual de monitoramento da Qualidade do ar 2003**. Disponível em: <http://www.seama.es.gov.br/> Acesso em 30/09/2004.

SECRETARIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. SEAMA. **Relatório Anual de monitoramento da Qualidade do ar 2004**. Disponível em: <http://www.seama.es.gov.br/> Acesso em 08/08/2005.

SEIDMAN, G.; HINDAWI, I. J.; HEEK, W. W. **Environmental conditions affecting the use of plants as indicators of air pollution**. J. Air Pollution Control Association 15, 1965. 168-170p.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change**, Wiley Interscience, USA, 1998.

SESA-ES. Secretaria Estadual de Saúde-ES. **Relatório de Gestão 2003**. Disponível em: http://www.saude.es.gov.br/download/relatorio_de_gestao_2003.pdf. Acesso em 15/11/2005.

SHARMA, Y. K.; DAVIS, K. R. **The effects of ozone on antioxidant responses in plants**. Free Radical Biology & Medicine, Vol 23, 1997. 480-488p.

SHOWMAN, R. E. **A comparison of ozone injury to vegetation during moist and drought years**. Journal of Air and Waste Management Association 41, 1991. 63-64p.

SILVEIRA, A. B.; SANTOS, J. M.; REIS Jr., N. C.; PEREIRA, M. M. R. **Modelagem Matemática da Dispersão de Poluentes em Ambientes Urbanos de Topografia Complexa** In: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

SIMONICH, S.; HITES, R. **Organic pollutant accumulation in vegetation**. Environmental Science and Technology 29, 1995. 2905-2914.

STEINNES, E. **A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals**. Sci. Total Environ. 160/161, 1995. 243-249p.

STEINNES, E.; LUKINA, N.; NIKONOV, V.; AAMLID, D.; ROYSET, O. **A gradient study of 34 elements in the vicinity of a copper-nickel smelter in the Kola peninsula**. Environmental Monitoring and Assessment 60, 2000. 71-80p.

STERN, A C; BOUBEL, R.W.; TURNER, D.B.; FOX, D.L. **Fundamentals of air pollution**, 2ª ed. New York, Academic Press, 1984. 530p.

TYLER, G. In: ENGLUND H. M.; BERRY, W. T. (Eds) **Proceeding of the 2nd International Clean Air Congress**. Academic Press, New York. (cf. Rhling, 1994).

VEIJALAINEN, H. **The applicability of peat and needle analysis in heavy metal deposition surveys**. Water, Air and Soil Pollution 107, 1998. 367-391p.

YAMADA, T. **Resistência de plantas a pragas e doenças**. Informações Agronômicas, 108 2004. 1-7p.

WHO, Regional Office for Europ. **Air Quality Guidelines**. Second Edition Copenhagen, Denmark, 2000 .

WITTIG, R. **General aspects of biomonitoring heavy metals by plants**. In: MARKERT, B. **Plants as Biomonitors. Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment**. VCH, Wheinheim, 1993. 3-27p.

WOLTERBEEK, H. T.; BODE, P. **Strategies in sampling and sample handling in the context of large-scale plant biomonitoring surveys of trace element air pollution.** Environmental Pollution 176, 1995. 33-43p.

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

ZAMBOLIM, L. VENTURA, J. A. **Resistência a doenças induzida pela nutrição mineral das plantas.** RAAP, I, 1993. 275-318p.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Informações e localização das árvores.

As Tabelas 9 e 10 apresentam altura perímetro e localização dos indivíduos arbóreos estudados neste trabalho. Para determinar a localização das árvores foi utilizado um GPS.

Tabela 9. Informações sobre os indivíduos da espécie *Licania tomentosa*.

Local	Árvore	Altura (m)	Perímetro (cm)	Localização (utm)
Enseada do Suá	1	8,0	30	24K 0365448 utm 7753120
	2	10,0	26	24K 0365456 utm 7753111
	3	10,0	40	24K 0365446 utm 7753120
Laranjeiras	1	8,0	50	24K 0369561 utm 7766408
	2	8,5	47	24K 0369538 utm 7766405
	3	9,0	47	24K 0369528 utm 7766389
Ibes	1	9,0	35	24K 0362509 utm 7749401
	2	8,0	37	24K 0362500 utm 7749487
	3	9,0	30	24K 0362493 utm 7749496
Duas Bocas	1	15,0	30	*
	2	15,0	27	*
	3	15,0	31	*

Tabela 10. Informações sobre os indivíduos da espécie *Bauhinia forficata*.

Local	Árvore	Altura (m)	Perímetro (cm)	Localização (utm)
Enseada do Suá	1	6,0	30	24K 0365255 utm 7753145
	2	7,0	34	24K 0365249 utm 7753149
	3	9,0	40	24K 0365239 utm 7753003
Laranjeiras	1	5,5	29	24K 0369916 utm 7766321
	2	5,0	24	24K 0369268 utm 7766429
	3	7,0	31	24K 0369050 utm 7766364
Ibes	1	6,0	29	24K 0362668 utm 7749165
	2	9,0	24	24K 0362652 utm 7749152
	3	9,0	31	24K 0362493 utm 7749130
Duas Bocas	1	9,0	36	24K 0344516 utm 7756156
	2	9,0	40	*
	3	8,5	41	24K 0344579 utm 7756384

*O GPS não registrou a localização, pois a copa das árvores impediu comunicação com o satélite.

APÊNDICE B - Programa para determinação das concentrações de ozônio.

A Figura 38 apresenta a interface do programa elaborado para execução dos cálculos das concentrações de ozônio descritos no item 7.4 deste trabalho. Este programa captura dos dados fornecidos pelo IEMA através de arquivos de entrada, determina as médias das concentrações de ozônio e também converte unidades de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ppb. As médias calculadas são copiadas manualmente para o programa Microsoft Excel onde são feitos os gráficos. Além disso, ele realiza automaticamente as somatórias em SUM-0, AOT-40 e SUM-60.

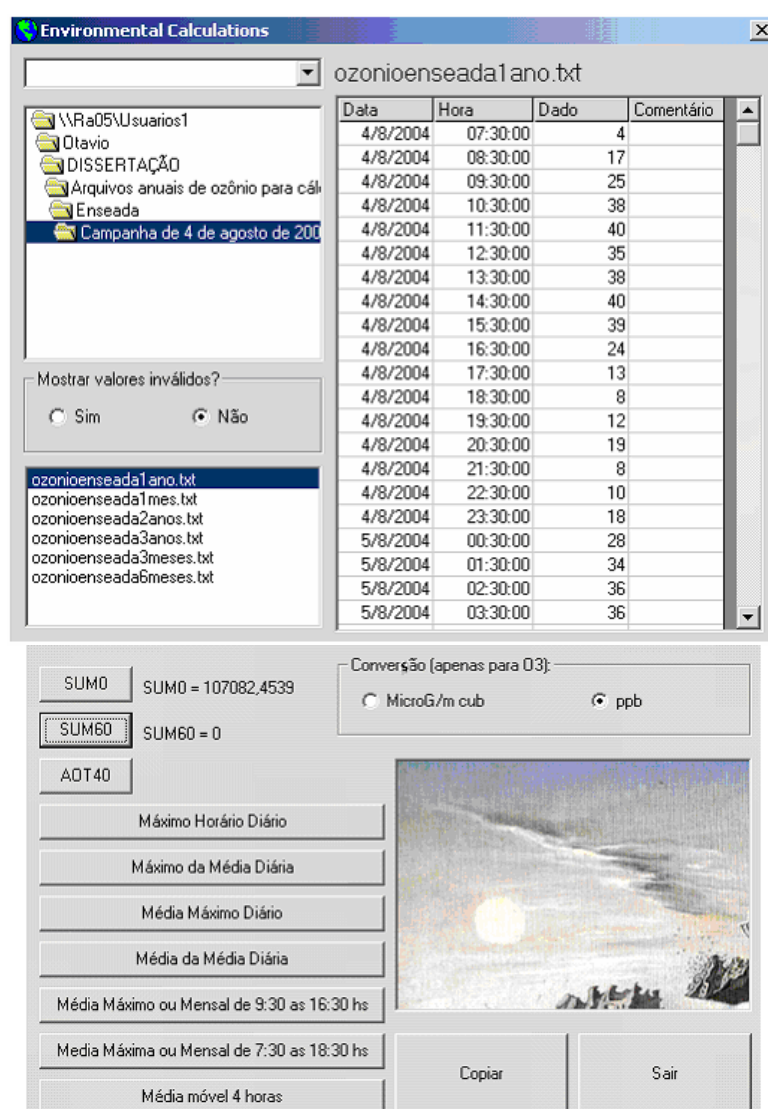


Figura 38. Interface do programa para o cálculo da concentração de ozônio, denominado de “Environmental Calculations”.

APÊNDICE C – Materiais e Reagentes

Para realização das análises indicadas no item 7.6 foram utilizadas as vidrarias, aparelhos e reagentes descritos a seguir.

a) Vidrarias e Aparelhos

- Pipetas graduadas de 5 e 10mL
 - Pipetas volumétricas de 1, 5, 10 e 20mL
 - Micropipeta
 - Balões volumétricos de 25, 50, 100, 250, 500 e 1000mL
 - Tubos de ensaios de 10mL com rolhas
 - Tubos de 25mL para centrifugação
 - Conta-gotas
 - Cubetas
 - Caixa de isopor
 - Lenços de papel
 - Funil de filtração
 - Buretas de 25 e 50mL
 - Almofariz e Pistilo
 - Suporte Universal
 - Termômetro e Pêra
 - Béqueres de 50 e 100mL
 - Erlenmeyers de 250mL
 - Agitador Magnético
 - Aquecedor
 - Espectrofotômetro
 - Centrifugador
 - Phmetro
-

b) Reagentes

- KH_2PO_4 (sólido), K_2HPO_4 (sólido), NH_4Cl (sólido), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sólido), NaH_2PO_4 (sólido), H_3PO_4 (solução), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (sólido), Ácido cítrico monohidratado(sólido),
 - HCl (solução)
 - H_2O_2 (solução)
 - Ácido ascórbico(sólido)
 - Na_2EDTA (sólido)
 - Ácido oxálico(sólido) e Guaiacol(líquido puro)
 - 2,6-diclorofenol-indofenol de sódio(sólido)
 - Água destilada, gelo e álcool etílico
 - Nitrogênio líquido
 - Unidades de peroxidase
 - Acetona
-

APÊNDICE D – Parâmetros para o solo

A qualidade do solo dos locais de estudo foi determinada utilizando diretrizes estabelecidas pela EMPRAPA, apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros para o solo

Parâmetro	Baixo	Médio	Alto			
P (mg/dm ³)	Até 10	10,1 à 20,0	>20			
Ca (mg/dm ³)	Até 1,5	1,6 à 4,0	>4,0			
K (mg/dm ³)	Até 45	45,1 à 80	>80			
Mg (cmolc/ dm ³)	Até 0,5	0,6 à 1,0	>1,0			
Al (cmolc/ dm ³)	Até 0,3	0,4 à 0,9	>0,9			
H + Al (cmolc/ dm ³)	Até 2,5	2,6 à 5,0	>5,0			
S (cmolc/ dm ³)	Até 2,0	2,1 à 5,0	>5,0			
Ctc (cmolc*/ dm ³)	Até 4,5	4,6 à 10,0	>10,0			
Matéria orgânica (dag*/ dm ³)	Até 1,5	2,6 à 5,0	>5,0			
Parâmetro	Acidez alta	Acidez média	Acidez Neutra	Neutro	Alcalino fraco	Alcalino forte
pH	Até 5,0	5,1 à 5,9	6,0 à 6,9	Igual a 7	7,0 à 7,8	>7,8
Parâmetro	Muito baixo	Baixo	Médio	Alto		Muito baixo
V (%)	Até 25,9	26,0 à 50,0	51,0 à 70,0	71,0 à 90,0		>90

*cmolc = 1.10⁻² mol.

**1 dag = 1.10⁴ mg.

Fonte: (EMBRAPA, 1997)

APÊNDICE E – Resultados das análises foliares

Os valores dos parâmetros bioquímicos são apresentados nas tabelas a seguir. Estes valores consistem nas médias e nos respectivos desvios padrões de cada indivíduo investigado.

Tabela 12. Resultados das análises foliares para oiti na 1ª Campanha.

Local	pH	BCI.(10 ⁻²)	Ácido Ascórbico (mg de AA/g de folha)	Peroxidase (U de enzima/g de folha)
Enseada	5,63±0,23	2,74±0,73	2,06±0,16	16,11±15,53
Laranjeiras	5,44±0,06	2,09±0,40	1,97±0,25	13,76±6,49
Ibes	5,53±0,14	2,22±0,39	2,47±0,23	7,86±8,36
<i>Duas Bocas</i>	5,29±0,08	1,95±0,61	1,97±0,25	15,84±11,31

Tabela 13. Resultados das análises foliares para pata-de-vaca na 1ª Campanha.

Local	pH	BCI.(10 ⁻²)	Ácido Ascórbico (mg de AA/g de folha)	Peroxidase (U de enzima/g de folha)
Enseada	5,66±0,02	14,31±6,41	1,03±0,18	50,14±24,65
Laranjeiras	5,74±0,07	8,86±2,14	0,99±0,15	49,47±38,85
Ibes	5,46±0,02	6,06±2,45	0,98±0,11	55,10±14,44
<i>Duas Bocas</i>	5,53±0,11	9,17±5,20	1,30±0,50	76,38±7,31

Tabela 14. Resultados das análises foliares para oiti na 2ª Campanha.

Local	pH	BCI.(10 ⁻²)	Ácido Ascórbico (mg de AA/g de folha)	Peroxidase (U de enzima/g de folha)
Enseada	5,87±0,01	4,17±0,89	2,24±0,32	18,45±23,21
Laranjeiras	5,82±0,14	4,41±1,60	2,27±0,81	16,89±14,90
Ibes	5,87±0,08	4,89±1,23	3,20±0,96	8,56±7,29
<i>Duas Bocas</i>	5,91±0,18	6,10±1,28	2,81±0,79	50,97±42,46

Tabela 15. Resultados das análises foliares de B-caroteno e clorofila para oiti na 2ª Campanha.

Local	B-caroteno	Clorofila A	Clorofila B	Clorofila A/B	Clorofila Total (A+B)
Enseada	185,80±10,37	310,43±28,18	162,65±16,93	1,91±0,05	473,08±44,90
Laranjeiras	184,43±11,98	350,42±74,62	200,36±60,32	1,78±0,14	550,79±134,92
Ibes	163,14±20,15	231,62±47,74	117,03±26,04	1,98±0,05	348,66±73,67
Duas Bocas	170,49±18,37	312,87±65,76	170,31±43,25	1,85±0,09	483,18±108,93

*Valores em µg/g de folha

Tabela 16. Resultados das análises foliares para pata-de-vaca na 2ª Campanha.

Local	pH	BCI.(10 ⁻²)	Ácido Ascórbico (mg de AA/g de folha)	Peroxidase (U de enzima/g de folha)
Enseada	5,99±0,12	11,78±5,28	0,88±0,45	50,77±30,91
Laranjeiras	6,27±0,23	22,91±4,60	0,68±0,02	130,96±40,14
Ibes	5,96±0,06	13,17±2,62	0,72±0,38	40,04±30,50
Duas Bocas	6,06±0,16	10,01±6,80	1,08±0,21	50,99±10,88

Tabela 17. Resultados das análises foliares para B-caroteno e clorofila para pata-de-vaca na 2ª Campanha.

Local	B-caroteno	Clorofila A	Clorofila B	Clorofila A/B	Clorofila Total (A+B)
Enseada	204,04±2,96	512,97±7,60	448,47±73,86	1,16±0,16	961,44±81,45
Laranjeiras	195,02±23,49	464,43±80,77	373,81±206,69	1,40±0,56	837,99±287,10
Ibes	208,45±16,17	471,24±86,97	434,77±200,62	1,24±0,50	906,02±287,42
Duas Bocas	234,68±7,44	519,99±0,71	694,92±17,48	0,75±0,02	1214,91±16,82

*Valores em µg/g de folha

Tabela 18. Resultados das análises foliares para oiti na 3ª Campanha.

Local	pH	BCI.(10 ⁻²)	Ácido Ascórbico (mg de AA/g de folha)	Peroxidase (U de enzima/g de folha)
Enseada	5,86±0,13	6,37±0,99	2,84±0,17	6,14±2,89
Laranjeiras	6,15±0,14	19,03±9,61	2,20±0,34	11,35±8,02
Ibes	5,95±0,32	14,97±16,85	2,94±0,44	6,41±3,22
<i>Duas Bocas</i>	6,02±0,10	11,84±6,32	2,29±0,79	9,47±0,34

Tabela 19. Resultados das análises foliares de B-caroteno e clorofila para oiti na 3ª Campanha.

Local	B-caroteno	Clorofila A	Clorofila B	Clorofila A/B	Clorofila Total (A+B)
Enseada	173,97±2,35	298,03±40,51	341,47±55,69	0,88±0,03	499,32±57,42
Laranjeiras	177,67±5,71	291,60±83,91	343,39±107,57	0,86±0,03	513,81±27,71
Ibes	172,82±2,77	290,92±20,42	333,44±25,70	0,87±0,01	532,78±70,86
<i>Duas Bocas</i>	178,77±8,16	350,57±23,01	419,65±28,44	0,83±0,01	542,83±68,19

*Valores em µg/g de folha

Tabela 20. Resultados das análises foliares para pata-de-vaca na 3ª Campanha.

Local	pH	BCI.(10 ⁻²)	Ácido Ascórbico (mg de AA/g de folha)	Peroxidase (U de enzima/g de folha)
Enseada	6,15±0,07	30,05±3,29	0,30±0,03	479,21±138,17
Laranjeiras	6,15±0,10	34,15±7,38	0,30±0,13	180,17±221,78
Ibes	6,19±0,10	36,33±18,82	0,36±0,19	42,16±9,54
<i>Duas Bocas</i>	5,80±0,09	14,83±6,19	0,52±0,12	27,46±22,42

Tabela 21. Resultados das análises foliares para B-caroteno e clorofila para pata-de-vaca na 3ª Campanha.

Local	B-caroteno	Clorofila A	Clorofila B	Clorofila A/B	Clorofila Total (A+B)
Enseada	486,88±147,24	169,84±3,74	329,48±57,86	0,53±0,09	639,49±96,20
Laranjeiras	508,97±65,53	165,97±3,35	347,84±25,04	0,49±0,03	634,99±191,48
Ibes	561,72±194,83	179,14±4,48	353,63±66,51	0,52±0,10	624,36±46,08
Duas Bocas	584,91±168,88	179,73±12,66	363,10±55,56	0,51±0,06	770,22±51,41

*Valores em µg/g de folha

APÊNDICE F - Comparações múltiplas pelo teste TUKEY

Os valores de significância obtidos nas comparações múltiplas, realizadas através do teste TUKEY, são apresentadas nas tabelas a seguir.

Tabela 22. Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para oiti na 1ª Campanha

Parâmetro	Local (i)	Local (j)	Significância
pH	Duas Bocas	Enseada	,01
		Ibes	,04
	Enseada	Laranjeiras	,10
BCI	Duas Bocas	Enseada	,10
Ácido Ascórbico	Ibes	Enseada	,02
		Laranjeiras	,01
		Duas Bocas	,01

Tabela 23. Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para pata-de-vaca na 1ª Campanha.

Parâmetro	Local (i)	Local (j)	Significância
pH	Enseada	Duas Bocas	,10
		Ibes	,02
	Laranjeiras	Duas Bocas	,01
		Ibes	,00
BCI	Enseada	Ibes	,10

Tabela 24. Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para oiti na 2ª Campanha.

Parâmetro	Local (i)	Local (j)	Significância
Clorofila A	Ibes	Laranjeiras	,10
Clorofila B			,10
Clorofila A/B			,09
Clorofila Total			,10

Tabela 25. Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para pata-de-vaca na 2ª Campanha.

Parâmetro	Local (i)	Local (j)	Significância	
pH	Laranjeiras	Enseada	,10	
		Ibes	,07	
Enseada		,10		
BCI		Duas Bocas	,10	
Atividade de Peroxidase		Enseada	,10	
		Ibes	,05	
		Duas Bocas	,10	
Clorofila B		Duas Bocas	Ibes	,10
			Laranjeiras	,10
Beta-Caroteno	Ibes		,10	
	Enseada		,09	
	Laranjeiras		,05	

Tabela 26. Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para oiti na 2ª Campanha.

Parâmetro	Local (i)	Local (j)	Significância
Clorofila A	Laranjeiras	Ibes	,10
		Duas Bocas	,10

Tabela 27. Comparações múltiplas pelo teste TUKEY para pata-de-vaca na 3ª Campanha.

Parâmetro	Local (i)	Local (j)	Significância
pH	Duas Bocas	Enseada	,01
		Laranjeiras	,01
		Ibes	,01
BCI		Enseada	,07
		Laranjeiras	,02
Atividade de Peroxidase		Enseada	Laranjeiras
	Ibes		,01
	Duas Bocas		,01

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)