

# COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SOLO DA SERRA DA CANTAREIRA REGIÃO DA PEDRA GRANDE (SÃO PAULO), POR ICP-AES\*

Maria Isabel VALLILO\*\*  
Elisabeth de OLIVEIRA\*\*\*

## RESUMO

Dezesseis elementos inorgânicos (Ba, Ca, Mg, Fe, Al, Ti, V, Ni, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, B e P) foram determinados no solo da Serra da Cantareira, região da Pedra Grande, São Paulo. As amostras de solo foram coletadas durante um ano, nas distâncias de 1 e 2 m da espécie *Croton floribundus* Spreng., tomada como referência, nas profundidades de 0 a 20 cm e de 20 a 40 cm. A solubilização ácida das amostras foi feita usando como fonte de aquecimento a radiação de microondas e os elementos inorgânicos foram determinados por ICP-AES. Os resultados mostraram que o solo é ácido e a presença de metais pesados, como Pb, Ni e Cd, evidenciou a possibilidade de contaminação antrópica em área considerada não poluída. A análise hierárquica dos "clusters" aplicada aos dados obtidos mostrou a influência de fatores climáticos nos teores dos elementos presentes no solo.

Palavras-chave: solo; elementos inorgânicos; forno de microondas; ICP-AES.

## 1 INTRODUÇÃO

O Parque Estadual da Cantareira, São Paulo, é um dos poucos ecossistemas florestais ainda preservados no Estado de São Paulo. Engloba uma rica flora e fauna, constituindo-se em um patrimônio de valor inestimável sob o ponto de vista químico, botânico e ecológico, a ser explorado cientificamente. Como parte do cinturão verde da cidade de São Paulo, desempenha um papel importante no clima desta metrópole, impedindo o avanço das ilhas de calor em direção à periferia e filtrando o ar poluído oriundo da área central da cidade de São Paulo (LOMBARDO, 1985) e abrigando parte dos mananciais hídricos que abastecem a cidade (SARTORI & PEREIRA, 1995). Esta área, antigamente conhecida como Reserva Estadual da Cantareira, localiza-se ao norte da cidade de São Paulo, onde ocupa uma área

## ABSTRACT

Sixteen inorganic elements (Ba, Ca, Mg, Fe, Al, Ti, V, Ni, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, B and P) of the soil of Serra da Cantareira (SP) were determined. The samples of soil were collected during one year, in different sites at a depth of 0-20 cm and 20-40 cm and distance of 1 and 2 m of a *Croton floribundus* Spreng species. The acid decomposition of the soil was done using microwave radiation and the inorganic elements were determined by ICP-AES. The soil studied is acid and the presence of heavy metals such as Pb, Ni and Cd, showed the possibility of anthropic contamination in an area primely considered unpolluted. The hierarchical clusters analysis showed the influence of climate factors in the concentration of elements in the soil.

Key words: soils; inorganic elements; microwave oven; ICP-AES.

de 7900 ha a 23°22' de latitude Sul e 46°26' de longitude Oeste (BAITELLO *et al.*, 1993). Os solos são classificados como do tipo Podzólico Vermelho-Amarelo "Integrado" para Latosolo Vermelho-Amarelo (PVL I e II), com profundidades médias de 1 m e textura argilo-arenosa; Latosolo Vermelho-Amarelo "Integrado" para Podzólico Vermelho-Amarelo (LVP) e solos Aluviais (A), conforme estudos feitos por PFEIFER *et al.* (1981/82).

A queda das folhas ou a formação do manto de serapilheira sobre o solo exerce, no entanto, um papel preponderante na sua composição química, influenciando na ciclagem de nutrientes, na umidade do solo, no desenvolvimento do sub-bosque e, em última análise, na formação e desenvolvimento do solo florestal. Este comportamento enriquece a camada superior do solo com elementos químicos e matéria orgânica (BATISTA *et al.*, 1996).

(\*) Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor, apresentada em 25/09/1995 ao Instituto de Química da USP e aceita para publicação em maio de 1999.

(\*\*) Instituto Florestal, Caixa Postal 1322, 01059-970, São Paulo, SP, Brasil.

(\*\*\*) Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Caixa Postal 26077, 05599-970, São Paulo, SP, Brasil.

Por outro lado, a variabilidade espacial das características dos solos pode estar relacionadas a diversos fatores como: material de origem, clima, relevo, organismos e tempo e, por último, aos processos genéticos de formação do solo (JENNY, 1941).

A análise química e o histórico da área em estudo constituem os principais critérios para o diagnóstico da disponibilidade de elementos inorgânicos, cuja avaliação tem se mostrado difícil devido aos baixos teores em que alguns elementos são encontrados no solo (ABREU *et al.*, 1995). Nesse sentido, com a utilização de técnicas mais sensíveis e multielementares de espectrometria de emissão em plasma (ICP-AES) exige métodos de solubilização que sejam capazes de extrair vários elementos, principalmente para análises de metais pesados em amostras ambientais. RAIJ (1994), cita aqueles contendo soluções extratoras de acetato de amônio (Morgan, Mehlich - 1, Mehlich - 3, DTPA - TEA e DTPA - AB) como os mais usuais em análises de rotinas de solo.

Métodos de extração seqüencial também têm sido indicados na investigação de metais tóxicos (Cd, Pb, Cr, Ni) em solos contaminados. Vários procedimentos envolvendo concentrações e tipos de reagentes têm sido utilizados nessas extrações (ABREU *et al.*, 1995; POMBO, 1996; AMARAL SOBRINHO *et al.*, 1997).

Por outro lado, as aberturas clássicas além de demoradas (4 a 8 horas), muitas vezes utilizam aquecimento das amostras por chapa elétrica ou mufla em altas temperaturas acarretando, na maioria das vezes, perda de elementos voláteis (Zn, Cd, Pb), além de contaminação e/ou solubilização incompleta das amostras, VALLILO (1995).

Recentemente, novas fontes de energia estão sendo utilizadas para a decomposição ácida de diferentes tipos de amostras. Dentre elas, destaca-se a radiação de microondas que, a partir do trabalho de ABU-SAMRA *et al.* (1975), teve um grande desenvolvimento e aplicação.

Este trabalho visa, portanto, estudar inicialmente o solo com vistas a sua composição química e possível contaminação antrópica, em quatro diferentes épocas climáticas dos anos de 1992 e 1993. Os resultados obtidos, somados a novos estudos nessa área, formarão um banco de dados químicos que contribuirá para o conhecimento, a recuperação e a conservação desse ecossistema.

## 2 MATERIAIS E MÉTODO

### 2.1 Amostragem do Solo

As coletas de solos (FIGURA 1) foram realizadas com o auxílio de trado construído em aço inox, com a ponta em aço carbono e coletadas em duas profundidades de 0 a 20 cm e de 20 a 40 cm, após a retirada da serapilheira. Este procedimento foi feito em oito pontos diferentes, sendo 4 pontos à distância de 1 m e 4 pontos à distância de 2 m do tronco do exemplar de *Croton floribundus* Spreng (capexingui), de porte arbóreo, tomado como referência, e coletada e estudada em paralelo (VALLILO, 1998) com as amostras de solo, perfazendo um total de 16 amostras por coleta. As amostragens foram realizadas em diferentes períodos climáticos com diferentes índices pluviométricos e temperaturas médias conforme descritas na TABELA 1 com exceção para o mês de março de 1992, não medidos. No entanto, dados médios mensais compilados no período de 1968/1974 para o mês de março indicam uma precipitação de 167 mm e uma temperatura de 21,2°C (PFEIFER *et al.*, 1977/78).

As amostras foram reunidas e acondicionadas em sacos de polietileno, totalizando quatro amostras por coleta. Em seguida, foram secas à temperatura ambiente e trituradas manualmente na própria embalagem, até que os torrões de solo fossem destruídos, obtendo-se dessa maneira, amostras uniformes, para as quais determinaram-se a umidade e o pH.

### 2.2 Determinação da Umidade

As amostras foram pesadas em balança analítica (3,0 g) em cápsulas de porcelana previamente taradas e levadas à estufa na temperatura de 105°C, até peso constante. As determinações foram feitas em duplicatas.

### 2.3 Determinação da Acidez Livre, Ativa ou Atual do Solo

A determinação da acidez livre na solução do solo foi feita na relação solo-água 1:2,5 (m/v), através de um pH-metro da Metrohm, com eletrodo de vidro combinado, modelo E-532, conforme técnicas descritas por SOARES *et al.* (1980) e CAMARGO *et al.* (1986).





TABELA 1 - Dados meteorológicos do Instituto Florestal - Capital em 1992 e 1993.

Parâmetros*	Épocas de Coleta			
	10/03/92**	09/09/92	09/12/92	08/02/93
Temperatura (°C)	—	18,2	22,1	23,5
Umidade relativa (%)	—	76,5	75,2	77,5
Índice de precipitação (mm)	—	30,5	40,0	25,0

(\*) Médias mensais.

(\*\*) Não medidos.

#### 2.4 Solubilização das Amostras

Para a solubilização ácida das amostras, utilizou-se como fonte de aquecimento a radiação de microondas em forno convencional, seguindo o procedimento analítico: pesou-se de 0,5 a 1,0 g da amostra e transferiu-se para o frasco de digestão; adicionou-se 10 mL de HNO<sub>3</sub> conc., colocando-se em seguida no carrossel do forno de microondas. Aplicou-se a potência de 1000W durante 10 minutos, obtendo-se pressão de 58 a 60 psi e temperatura máxima de 180°C. O solubilizado foi filtrado em papel de filtro quantitativo e o filtrado, recolhido em um balão volumétrico de 50 mL. O volume foi completado com água desionizada (HEWITT & REYNOLDS, 1990, e VALLILO, 1995).

#### 2.5 Determinação dos Elementos

Foram determinados 16 elementos (Ba, Ca, Mg, Ti, V, P, Fe, Al, Ni, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb e B) usando a técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES), marca Spectro, com monocromador montagem Roland, operando conforme condições estabelecidas na TABELA 2.

A leitura dos elementos foi feita nos comprimentos de ondas ( $\lambda$ s) descritos na TABELA 3 e escolhidos através de linhas espectrais livres de interferências para os elementos de estudo através do próprio "software" do equipamento e dos espectros traçados da solução contendo somente o analito; da solução multielementar e, da amostra em estudo.

TABELA 2 - Condições de operação do sistema.

Gás refrigerante (Ar)	12 L.min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar (Ar)	1,2 L.min <sup>-1</sup>
Gás de arraste (Ar)	1,0 L.min <sup>-1</sup>
Pressão do nebulizador	2,6 psi
Altura de observação vertical	14 mm*
Potência do plasma	1,2 Kw
Velocidade de introdução da amostra	1,5 mL.min <sup>-1</sup>

(\*) Acima da bobina de indução do ICP-AES.

TABELA 3 - Comprimentos de onda ( $\lambda$ s) e limites de detecção (L.D.) para cada elemento.

Elementos	$\lambda$ (nm)	L.D.( $\mu$ g.mL <sup>-1</sup> )	Elementos	$\lambda$ (nm)	L.D.( $\mu$ g.mL <sup>-1</sup> )
Ba	233,523	0,0048	Fe	239,562	0,0194
Ca	317,940	0,0137	Al	236,902	0,0429
Mg	285,210	0,0810	Ni	232,002	0,0118
Ti	307,864	0,0085	Cd	214,422	0,0117
V	312,522	0,0223	Co	231,161	0,0119
P	214,902	0,0869	Cr	267,717	0,0053
Cu	324,744	0,0040	Mn	257,615	0,0037
Pb	283,307	0,0057	B	249,766	0,0086

Para os testes de otimização do ICP-AES e solubilização das amostras de solo, utilizou-se os seguintes reagentes:

- soluções estoques dos elementos Ba, Ca, Mg, K, P, Ni, Cd, Fe, Mn, Co, Al, Zn, Cu, Ti, V e Pb na concentração de 1000  $\mu\text{g/mL}$ , em meio ácido nítrico a 10% (v/v); a partir de sais e óxidos dos elementos, todos de grau analítico. Para o preparo das soluções foi utilizada água recém destilada e desionizada;
- $\text{HNO}_3$  PA. - 65% (m/v), Merck;
- $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30 % em volume, Merck, e
- solução de  $\text{HNO}_3$  a 1 e 10% (v/v).

Soluções de trabalhos multielementares foram preparadas em concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 50 e 100  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  a 1% de cada elemento constituinte, por diluição das soluções estoques.

## 2.6 Tratamento Estatístico

Os dados obtidos foram tratados estatisticamente através do programa SPSS (Statistical Package for Social Sciences) para Windows.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de umidade e acidez da solução solo-água, para as duas camadas de solo e para as

distâncias consideradas nas diversas épocas de coleta revelaram que o solo é ácido e que a acidez tem uma pequena tendência a diminuir com a profundidade, ficando numa faixa de pH entre 4,20 e 4,70, estando de acordo com as observações feitas por PFEIFER *et al.* (1981/82). A importância de medir o pH, deve-se à influência da acidez na disponibilidade de nutrientes para a absorção das plantas e, no carreamento dos elementos químicos para as outras camadas do solo (MALAVOLTA, 1980).

Observando a TABELA 4, pode-se deduzir que os menores valores de acidez foram obtidos no mês de dezembro, implicando em um solo menos ácido em época de alto índice pluviométrico (40 mm). No entanto, verificou-se pouca influência da chuva nos valores obtidos, deduzindo-se que a acidez encontrada está associada aos elementos do solo como os metais trivalentes,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e, ácidos orgânicos, provenientes da matéria orgânica em decomposição (radicais carboxilas e hidroxilas como os fenóis). A umidade ficou na faixa de 18 a 23%, sendo mais elevada nos meses de março e dezembro de 1992, considerados bastante chuvosos.

Os teores para os macro e microelementos nas distâncias e profundidades estudadas, encontram-se reunidos nas TABELAS 5 e 6. Os resultados revelaram que o solo é rico em Fe e Al, e os elementos Ba, Ca, Mn e Ti tendem a decrescerem com a profundidade (de 160 a 100  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), para todas as épocas de coleta.

TABELA 4 - Teores de umidade ( $\text{g.100g}^{-1}$ ) e pH do solo para a distância de 1 e 2 m do tronco da árvore e profundidade de 0-20 e 20-40 cm da superfície do solo.

Solos	Março - 92		Setembro - 92		Dezembro - 92		Fevereiro - 93	
Distância / Profundidade	Umidade - pH		Umidade - pH		Umidade - pH		Umidade - pH	
1 m (0-20) cm	21,30	4,30	18,70	4,30	22,80	4,45	19,80	4,20
1 m (20-40) cm	19,20	4,55	19,40	4,40	21,00	4,70	18,55	4,10
2 m (0-20) cm	23,42	4,30	19,45	4,20	21,20	4,50	20,60	4,20
2 m (20-40) cm	21,84	4,60	20,60	4,40	19,60	4,70	21,60	4,30

TABELA 5 - Teores de macro e microelementos no solo à distância de 1 m do tronco da árvore, nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm.

Época Elementos	10/03/92		09/09/92		09/12/92		08/02/93	
	g.100g <sup>-1</sup>		g.100g <sup>-1</sup>		g.100g <sup>-1</sup>		g.100g <sup>-1</sup>	
	(0-20)	(20-40)	(0-20)	(20-40)	(0-20)	(20-40)	(0-20)	(20-40)
Fe	9,16	9,99	5,99	7,34	6,04	6,88	5,78	7,62
Al	6,31	6,99	4,50	4,45	3,73	3,89	4,39	5,35
	µg.g <sup>-1</sup>		µg.g <sup>-1</sup>		µg.g <sup>-1</sup>		µg.g <sup>-1</sup>	
Ba	191,36	206,80	154,64	101,07	66,58	47,18	149,68	127,67
Ca	153,79	116,80	205,27	115,90	175,19	130,25	130,67	55,59
Mg	244,38	117,60	299,38	238,17	156,44	101,62	257,07	237,01
Ti	130,73	122,00	122,67	141,91	110,37	106,09	108,94	124,53
V	79,74	85,04	53,51	64,83	51,84	58,12	46,58	63,38
Ni	10,46	11,69	7,35	6,93	4,69	5,71	9,59	9,21
Cd	11,74	14,01	11,06	11,89	9,57	11,48	11,41	14,18
Co	6,03	7,21	6,20	5,79	5,21	5,56	4,94	5,76
Cr	15,35	18,06	14,33	12,30	10,08	10,99	9,55	11,68
Cu	11,13	17,86	2,75	1,78	-	-	7,09	2,75
Mn	150,27	114,35	160,43	93,97	147,71	106,77	91,07	76,29
Pb	88,42	87,82	86,88	79,56	82,20	82,52	82,57	67,77
B	50,56	54,73	34,62	41,99	31,44	32,48	22,84	29,11
P	444,22	437,40	286,56	231,33	267,29	236,26	301,12	256,29

TABELA 6 - Teores de macro e microelementos no solo à distância de 2 m do tronco da árvore, nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm.

Data Elementos	10/03/92		09/09/92		09/12/92		08/02/93	
	g. 100g <sup>-1</sup>		g. 100g <sup>-1</sup>		g. 100g <sup>-1</sup>		g. 100g <sup>-1</sup>	
	(0-20)	(20-40)	(0-20)	(20-40)	(0-20)	(20-40)	(0-20)	(20-40)
Fe	9,22	10,0	4,64	7,22	6,44	6,96	6,10	7,72
Al	6,97	7,18	5,97	5,24	4,08	4,49	4,50	5,54
		µg.g <sup>-1</sup>		µg.g <sup>-1</sup>		µg.g <sup>-1</sup>		µg.g <sup>-1</sup>
Ba	133,02	161,65	191,04	99,75	132,27	147,32	68,43	100,45
Ca	259,34	124,90	112,55	80,74	153,30	93,59	129,91	91,93
Mg	218,07	157,49	312,46	221,93	228,82	105,68	278,21	261,63
Ti	150,36	155,71	115,56	120,99	116,06	97,69	120,92	120,45
V	82,29	35,16	46,64	62,94	56,74	56,29	53,72	66,88
Ni	11,01	11,11	5,93	8,47	6,18	10,65	9,10	10,56
Cd	14,09	14,69	9,05	13,89	11,79	16,92	13,19	16,82
Co	7,78	7,71	2,67	4,29	7,15	5,93	5,53	5,88
Cr	17,45	18,61	10,66	12,23	11,66	12,88	10,73	12,77
Cu	13,87	11,33	2,49	1,12	-	3,85	5,24	3,81
Mn	148,08	101,27	109,70	92,24	168,54	79,20	88,25	78,56
Pb	95,27	105,39	71,00	98,60	79,73	44,89	52,04	44,50
B	52,89	55,69	23,64	29,22	37,92	27,15	23,30	33,63
P	418,22	368,14	322,72	372,38	339,67	305,05	310,31	285,87



A presença de metais pesados como Cd, Co, Ni e Pb, não esperada pela composição geológica do solo conforme estudo feito por KNECHT (1977), mostrou uma possível contaminação antrópica nesta unidade de conservação. No entanto, as concentrações médias desses elementos mantiveram-se, praticamente, constantes nas quatro épocas de coletas para distância de 1 m e profundidade de 0-20 cm. Exceção feita para o Pb, cujos teores diminuíram levemente em épocas de altas precipitações pluviométricas (dezembro de 1992 e fevereiro de 1993), como mostrado na FIGURA 2.

Os altos teores de Cd e Ni encontrados no local amostrado, vêm colaborar com as suspeitas de contaminação da área por metais pesados. Dados citados na literatura, consideram como concentração normal de alguns metais em solo de floresta, os valores: 0,15-0,45  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para Cd, 15 a 45  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para Pb e 1,5 a 4,5  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para Cu, atribuindo ao conteúdo de matéria orgânica e húmus, a fixação e redistribuição desses metais no solo. Para valores acima dos valores médios para os elementos Zn (40  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cd (1,2  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), Pb (120  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) e Cu (12  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ), BOSMANS & PAENHUYS, (1980), consideraram os solos como altamente poluídos. Neste trabalho, obtiveram-se concentrações mais elevadas para o Cd na distância de 2 m do tronco e na camada de 20-40 cm do solo (FIGURA 2).

Com a finalidade de correlacionar os parâmetros: concentrações dos metais, pH e sazonalidade, usou-se como método estatístico a análise multivariada para obter os resultados. Nesse sentido, a análise hierárquica de "clusters" com o corte no ponto 95, permitiu verificar a similaridade dos metais e auxiliar na interpretação dos fatores que possam contribuir na variabilidade dos elementos químicos do solo. Na FIGURA 3(a), pode-se verificar a separação dos 16 elementos químicos em dois grupos com pouca similaridade (75%). O primeiro grupo formado pelos microelementos (Cd, Cr, Ni, Co, Cu, V, B, Pb, Ti, Mn, Ca, Ba, Mg e B), cujas concentrações estão a níveis de  $\mu\text{g.g}^{-1}$  e o segundo grupo formado pelos elementos Fe e Al, de ocorrência elevada nos solos e encontradas nas amostras a níveis de  $\text{g.100g}^{-1}$ . O fator discriminante na separação dos grupos foi a concentração dos elementos.

Analisando a influência do pH e a umidade do solo na concentração dos elementos, verificou-se uma alta correlação entre o pH e a umidade e os

microelementos, o mesmo não sendo observado para os macroelementos Fe e Al, FIGURA 3(a). A importância deste alto grau de correlação com o pH está associado à solubilidade dos metais no solo.

Considerando somente os microelementos, FIGURA 3(c), podemos observar a formação de 3 grupos: grupo 1 constituindo-se dos elementos Co, Ni, Cu, Cd, Cr e B, na faixa de concentração de 4,29 a 55,69  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , tendo forte correlação com o pH e a umidade. O grupo 2 formado dos elementos V, Pb, Ca, Mn, Ti e Ba, na faixa de concentração equivalente a 44,5 a 259,27  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , apresentando elevada correlação entre as concentrações dos seus elementos, apresentando similaridade de 90% com o primeiro grupo. Neste caso, a concentração dos elementos sofre pouca influência do pH e da umidade. O grupo 3 formado pelos elementos Mg e P, com correlação entre 100% e 95% entre si, mas com similaridade de 75% com os elementos dos grupos 1 e 2, não sofrendo, portanto, nenhuma influência do pH e da umidade.

Analisando sob o ponto de vista da sazonalidade, observou-se na FIGURA 3(b), que apenas as amostras coletadas no mês de setembro (distância de 2 m da árvore e profundidade de 0-20 cm), apresentaram baixa similaridade em relação as demais épocas de amostragens (75%). A diferenciação deu-se por conta do comportamento dos elementos microconstituintes, principalmente Cd, cujos teores aumentaram com a profundidade da mesma maneira que o pH e a umidade. O mesmo comportamento foi verificado para os elementos Co, Ni, Cr e B, em relação à distância da árvore (2 m).

Na FIGURA 3(d) estão os resultados da análise hierárquica dos "clusters" para as épocas de coleta, considerando apenas os microelementos. Verificou-se que para as coletas de setembro (2 m de distância e profundidade de 20-40 cm), apresentaram baixa similaridade (75%) em relação às demais coletas de setembro. Isto deve-se à provável diminuição dos teores dos metais alcalinos terrosos, Ti e V e, o aumento do teor de Pb, mostrando um comportamento diferenciado para a lixiviação desses metais e, no acúmulo de Pb oriundo provavelmente de contaminação antropogênica e ambiental como: a presença de material particulado atmosférico, depósito de pilhas, lixões, indústrias de galvanoplastia em áreas vizinhas à área estudada.



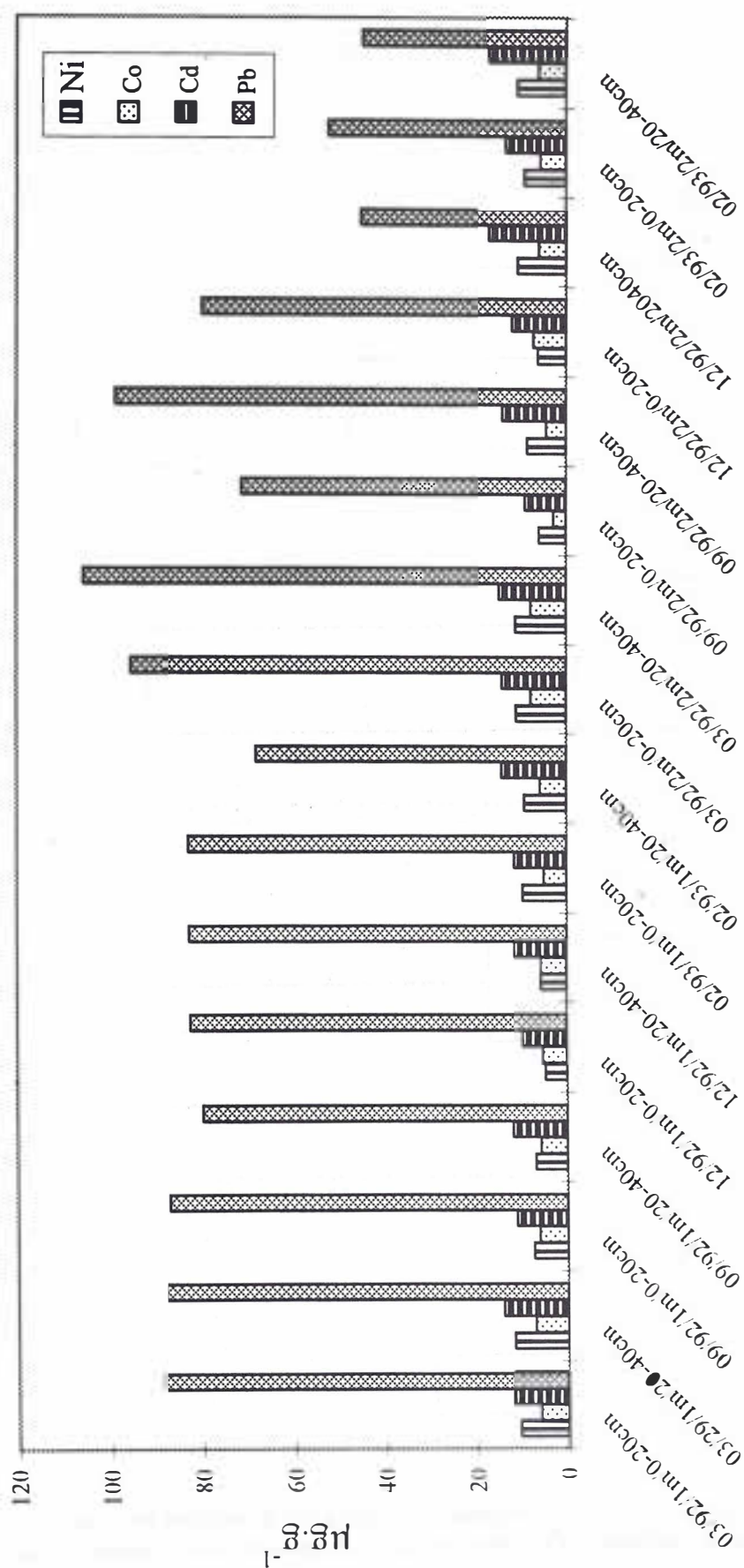


FIGURA 2 - Variação dos teores dos elementos Ni, Co, Cd e Pb com as épocas de coletas para as distâncias de 1 e 2 m e profundidades de 0 a 20 cm e de 20 a 40 cm.

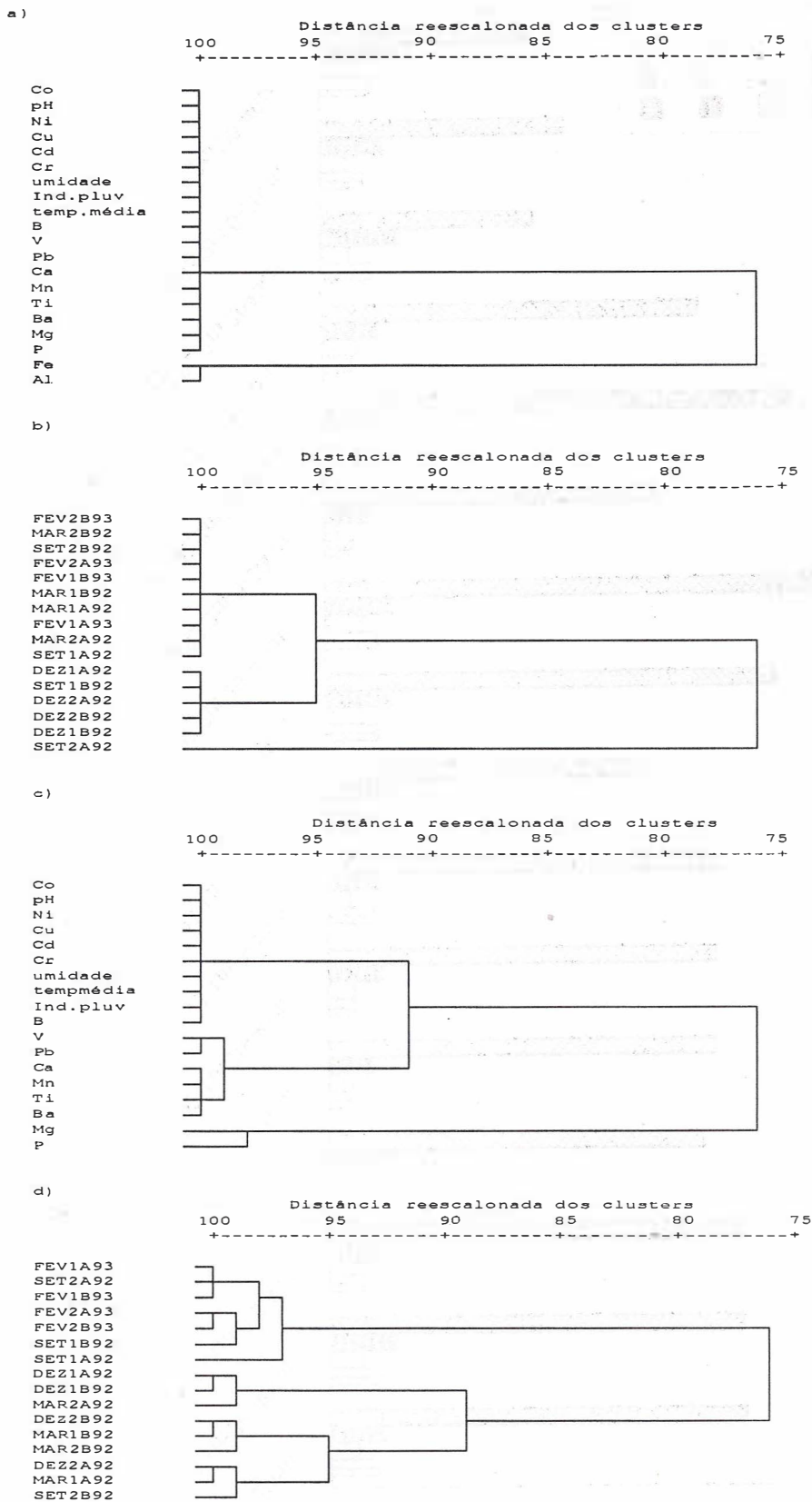


FIGURA 3 - Análise hierárquica dos “clusters” (Método de Ward) para: a) macro e microelementos; b) época de coleta (todos os elementos); c) microelementos, e d) época de coleta (microelementos).

Na mesma FIGURA, pode-se observar que as coletas nos meses chuvosos (março e dezembro) apresentaram 75% de similaridade para com as coletas dos meses de fevereiro e setembro, evidenciando a influência da chuva no conteúdo de metais no solo, e que todos os outros subgrupos do dendrograma apresentaram similaridade entre 100 a 90%, não mostrando diferenças significativas entre os mesmos.

#### 4 CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos pode-se concluir que:

- o solo é ácido e esta acidez diminui levemente com a profundidade, enquanto os teores de umidade foram elevados para os meses de maior índice pluviométrico (março e dezembro de 1992) na profundidade de 0-20 cm, mostrando claramente a influência de fatores de sazonalidade e da serapilheira no aumento e retenção dessa umidade;
- a tendência dos elementos estarem em maior concentração a distâncias maiores em relação ao tronco da espécie considerada, indica aumento da concentração de matéria orgânica à essas distâncias e, uma transferência de nutrientes e/ou contaminantes do solo para a planta, a distâncias menores do tronco;
- a presença de metais pesados como Cd, Ni, Pb evidencia possível contaminação antrópica, comprometendo a qualidade ambiental desta unidade de conservação;
- a análise hierárquica dos "clusters", aplicada aos dados obtidos, confirma a influência de fatores climáticos nos teores de metais presentes no solo, e
- o protocolo analítico utilizado no presente trabalho mostrou-se eficiente para a caracterização inorgânica do solo em termos dos elementos químicos, bem como para o monitoramento da poluição quanto ao aporte de metais pesados.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A. de *et al.* 1995. Comparação de métodos de análises para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 19:463-468.

- ABU-SAMRA, A.; MORRIS, S. J. & KOIRTYOHAN, R. S. 1975. Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. *Anal. Chem*, New York, 47(8):1415-1478.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B. *et al.* 1997. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 21:17-21.
- BAITELLO, J. B. *et al.* 1993. Estrutura da vegetação arbórea da Serra da Cantareira (SP) - Núcleo Pinheirinho. *Rev. Inst. Flor.*, São Paulo, 5(2):133-161.
- BATISTA, E. A. *et al.* 1996. Relação solo-vegetação no desenvolvimento das espécies florestais mais importante da Reserva Estadual de Águas da Prata, SP. *Rev. Inst. Flor.*, São Paulo, 8(2):167-174.
- BOSMANS, H. & PAENHUYS, J. 1980. The distribution of heavy metals in the soils of the Kempen. *Pedologie*, Ghent, 30(2):191-223.
- CAMARGO, O. A. *et al.* 1986. *Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas*. Campinas, Instituto Agrônomo. 94p. (B. Técn., 106)
- HEWITT, A. D. & REYNOLDS, C. M. 1990. Dissolution of metals from soils and sediments with a microwave-nitric acid digestion technique. *At. Spectrosc*, New York, 11(5):187.
- JENNY, H. 1941. *Factors of soil formation*. New York, MacGraw - Hill. 281p.
- KNECHT, T. 1977. *Guia geológico do terreno estadual do Instituto Florestal, na Serra da Cantareira*. São Paulo, Instituto Florestal. 63p. (Bol. Técn., 26)
- LOMBARDO, M. A. 1985. *Ilha de Calor nas metrópoles. O exemplo de São Paulo*. São Paulo, Ed. Hucitec. 244p.
- MALAVOLTA, E. 1980. *Elementos de nutrição mineral de plantas*. São Paulo, Ed. Agronômica Ceres. 251p.
- PFEIFER, R. M.; ESPINDOLA, C. R. & CARVALHO, W. A. 1981/82. Levantamento de solos do Parque Estadual da Capital-SP. *Silvic. S. Paulo*, São Paulo, 15/16:61-89.
- PFEIFER, R. M. *et al.* 1977/78. Características morfológicas, físicas e químicas dos solos da Vila Amália. *Silvic. S. Paulo*, São Paulo, 11/12:1-168.



- POMBO, L. C. A. 1996. Comparação de dois métodos para avaliar, em solos, o cádmio disponível para as plantas. *R. bras. Ci. Solo*, Campinas, 20:423-428.
- RAIJ, B. VAN. 1994. New diagnostic techniques universal soil extractants. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal*, New York, 25(7/8):799-816.
- SARTORI, A. & PEREIRA, R. R. 1995. As águas de São Paulo. *Veja São Paulo*, São Paulo. p. 26-37.
- SOARES, E.; LIMA, L. A. de & BUL, L. T. 1980. *Método de determinação de análises químicas de solo*. Botucatu, Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu, Departamento de Ciências do Solo. 45p. (Apostila)
- VALLILO, M. I. 1995. *Caracterização das folhas e galhos do Croton floribundus Spreng (Euphorbiaceae) e respectivo solo, por espectrometria de emissão com plasma de argônio induzido*. São Paulo, Instituto de Química da USP. 105p. (Dissertação de Mestrado)
- \_\_\_\_\_ 1998. Determinação de nutrientes inorgânicos nas folhas e ramos do *Croton floribundus* Spreng (Euphorbiaceae), por espectrometria de emissão atômica seqüencial acoplada ao plasma de argônio induzido (ICP-AES). *Rev. Inst. Flor.*, São Paulo, 10(2):127-135.