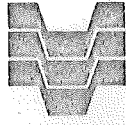


Entrega por Marcos Aides - Ctesb/4ª Avada



CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

R 566

531

20 de março

Sonally

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA
AV. PROF. FREDERICO HERMANN JR., 345 CEP 05489 PINHEIROS
SÃO PAULO - BRA. IL

POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SEUS EFEITOS
SOBRE AS PLANTAS - UMA REVISÃO

P41

CLASS	
	75098

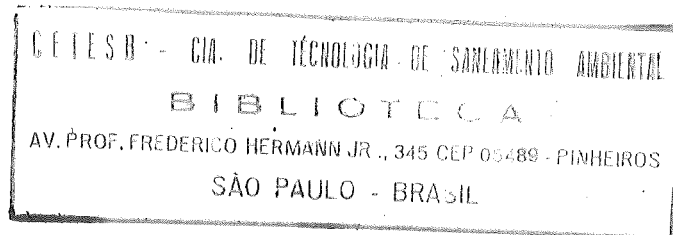
COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE BARRAMENTO

SOLUÇÃO ATMOSFÉRICA E SEUS EFEITOS
SOBRE AS PLANTAS - UMA REVISÃO

DIRETORIA DE PESQUISA

SUPERINTENDÊNCIA DE PESQUISA DE IMPACTOS AMBIENTAIS

GERÊNCIA DE ECODESENVOLVIMENTO



Supervisão - Geog. Rosa Cristina de Itapema Cardoso

Orientação - Arqtº. Volker Reinhold Link

Coordenação e Execução - Biol. Maria Claudia Perazza

Participação Técnica - Estag. Adriana Cipriano

Apoio - Aldair Cintra Ugeda

CETESB - CIA DE TÉCNICA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
 BIBLIOTECA
 AV. PROF. FERREIRO S/N. JARDIM JUIZ, 345 CEP 04789 - PINHEIROS
 SÃO PAULO - BRASIL

SUMÁRIO

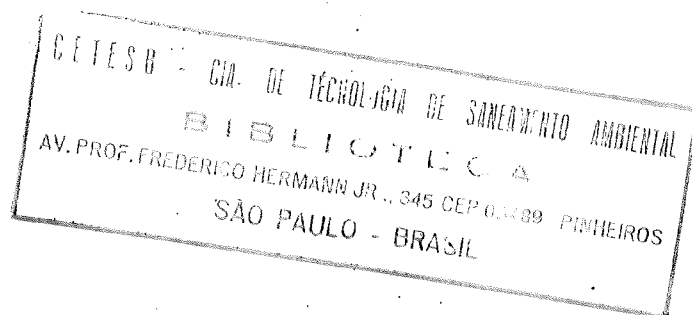
	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO.....	07
1.1 - Perspectiva Histórica.....	07
1.2 - Objetivos.....	08
2. TERMINOLOGIA E CONCEITUAÇÃO GERAL.....	10
3. ABORDAGEM GERAL SOBRE EFEITOS DE POLUENTES ATMOS- FÉRICOS EM PLANTAS.....	14
3.1 - Tipos Gerais de Injúria.....	14
3.1.1. Colapso de tecidos e padrões de ne- crose.....	14
3.1.2. Clorose e outros padrões de cor.....	15
3.1.3. Injúrias invisíveis.....	15
3.1.4. Padrões de injúria por poluentes es- pecíficos.....	17
3.1.5. Problemas de diagnóstico.....	23
3.2 - Sistemas e Modelos em Estudos sobre Injúria por Poluição.....	24
3.3 - Os Movimentos de Poluentes.....	27
3.4 - Ação Química dos Poluentes.....	29
3.4.1. Oxidantes.....	29
3.4.2. Ácidos fracos.....	30
3.4.3. Ácidos fortes.....	31
3.5 - Ação Sobre Processos Fisiológicos e Metabó- licos.....	32
4. FATORES QUE AFETAM A RESPOSTA DA VEGETAÇÃO AOS PO- LUENTES ATMOSFÉRICOS.....	39
4.1 - Fatores Genéticos.....	39
4.2 - Fatores Climáticos.....	41
4.3 - Fatores Edáficos.....	50
4.4 - Outros Fatores.....	51

	<u>Pág.</u>
5. INTERAÇÃO ATMOSFÉRICA DE POLUENTES.....	53
5.1 - Fumaça Fotoquímica.....	54
6. ESTUDO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE.....	58
6.1 - Considerações Químicas.....	58
6.2 - Sintomatologia e Doses Fisiológicas.....	59
6.3 - Efeitos Fisiológicos.....	60
6.3.1. Abertura dos estômatos.....	60
6.3.2. Sinergismo.....	61
6.3.3. Composição de amino-ácidos.....	61
6.3.4. Fossíntese e clorofila.....	62
6.4 - Metabolismo de SO ₂	64
6.5 - Efeitos Bioquímicos.....	65
6.5.1. Aldeídos e Cetonas.....	65
6.5.2. Compostos Olefínicos.....	66
6.5.3. Dissulfetos.....	67
6.5.4. Pirimidinas.....	68
6.5.5. Enzimas.....	68
7. ESTUDO DE OZONA.....	70
7.1 - Considerações Químicas.....	70
7.2 - Sintomatologia e Doses Fisiológicas.....	71
7.3 - Efeitos Fisiológicos e Bioquímicos nos <u>even</u> tos iniciais de injúria.....	72
7.3.1. Abertura dos estômatos.....	72
7.3.2. Efeitos na arquitetura foliar.....	72
7.3.3. Barreiras citológicas e componentes bioquímicos.....	73
7.3.4. Perda de água e alterações iônicas....	77
7.4 - Reações Secundárias.....	78
7.5 - Interações célula-célula.....	79
8. ESTUDO DO FLUORETO.....	81
8.1 - Absorção, Acumulação e Translocação.....	81

8.2 - Sintomatologia e Doses Fisiológicas.....	83
8.3 - Efeitos Visíveis e Histológicos.....	85
8.4 - Efeitos Metabólicos e Fisiológicos.....	86
8.5 - Efeitos no Crescimento, Desenvolvimento e Pro dução.....	87
8.6 - Efeitos Citogenéticos.....	90
9. OUTROS OXIDANTES - ASPECTOS GERAIS.....	92
9.1 - Nitrato de Peroxiaceta.....	92
9.1.1 - Considerações gerais e químicas.....	92
9.1.2 - Sintomatologia e doses.....	92
9.1.3 - Efeitos bioquímicos.....	93
9.1.4 - Efeitos em reações fotossintéticas....	95
9.1.5 - Fatores que influenciam a sensibili de e predisposição à injúria.....	97
9.2 - Óxidos de Nitrogênio.....	98
9.2.1 - Formação dos óxidos de nitrogênio.....	98
9.2.2 - Sintomatologia e doses.....	98
9.2.3 - Mecanismo de ação e injúria.....	99
9.2.4 - Efeitos combinados de NO ₂ e SO ₂	100
10. MATERIAL PARTICULADO.....	102
10.1- Considerações Gerais.....	102
10.2- Poeira de Fornos de Cimento.....	102
10.2.1 - Efeitos diretos.....	103
10.2.2 - Efeitos indiretos.....	109
10.3- Fluoreto Particulado.....	110
10.4- Outros Tipos de Partículas.....	111
11. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE POLUENTES ATMOS FÉRICOS SOBRE PLANTA.....	113
11.1- Levantamento de Campo.....	113
11.2- Bioensaios para monitoramento de campo.....	114
11.3- Bioensaios com exposições controladas.....	116
11.4- Técnicas e índices para avaliação de injúria..	118

	Pág.
12. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	120
13. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	124

1. INTRODUÇÃO



1.1. PERSPECTIVA HISTÓRICA

As investigações sobre injúria à vegetação, pela poluição do ar, iniciaram em meados do século XIX. Os alemães A. Stöckhart e J. von Schröder estudaram os efeitos de SO_2 e flúor (Ost, 1907) e von Schröder e Reuss (1883) descreveram sintomas de injúria causada por SO_2 e outros poluentes. A injúria por vazamentos de gás de iluminação também foi um problema antigo. O etileno foi identificado como um tóxico em gás de iluminação, por Nelinbov (1901) (in Heggestad & Heck, 1971).

Informações históricas sobre injúria à vegetação causada por poluição atmosférica nos EUA, podem ser encontradas em diversas revisões (Crocker, 1948; Katz, 1949). Os primeiros registros referem-se a injúrias por ação de SO_2 , que citam destruição completa de vegetação em vastas áreas, como por exemplo em Ducktown no Tennessee, e em Trail no Canadá, na época da guerra. Na década de 50 grandes perdas ocorreram em torno de Sudbury em Ontário.

As pesquisas sobre fluoreto como poluente atmosférico foram iniciadas, nos EUA, por volta de 1940 (Zimmerman e Hitchcock, 1946). O fluoreto se acumula nas folhas e causa injúria a muitas plantas. Outras espécies como a alfafa e várias gramíneas, podem acumular grandes quantidades de fluoreto a partir de concentrações muito baixas na atmosfera, causando graves injúrias a animais que ingerem a forragem (Heck & Brandt, 1976).

A injúria por oxidantes fotoquímicos foi observada a primeira vez em 1944, em uma pequena área de Los Angeles. A injúria foi caracterizada por "vitrificação", prateamento e

bronzamento da superfície inferior das folhas de dicotiledôneas. Estudos de laboratório produziram efeitos semelhantes, expondo as plantas a produtos de reação entre ozona e hidrocarbonetos insaturados. Mais tarde verificou-se que PAN era a principal causa desse tipo de injúria. (Stephens et. al., 1961 in Heggstad e Heck, 1971).

A ozona foi tida como fitotóxica a partir de estudos com correntes elétricas em 1914. Porém os primeiros experimentos de laboratório envolvendo ozona e plantas foram conduzidos 20 anos depois (Homan, 1937), e apenas em 1958 as injúrias por ozona, em plantas cultivadas no campo, foram identificadas. Na região de Los Angeles identificou-se pontuações ("stipple") nas folhas de uvas, subsequentemente ozona foi implicada como causadora de pintas ("weather fleck") do fumo e das "pontas queimadas" em pinheiro branco e pintas cloróticas das acículas de *Pinus ponderosa*. Na década de 60, a injúria por O_3 em vegetação passou a ser mais importante, na América do Norte, que os danos provocados por outros poluentes.

Outros poluentes fitotóxicos considerados importantes são pesticidas, cloro, metais pesados, aerossóis, ácidos, amônia, aldeídos, HCl, H_2S e material particulado. São liberados principalmente de fontes industriais ou de aplicações agrícolas, mas são menos dispersas ou menos concentradas que os poluentes principais. Por isso tem sido objeto de menos estudos e seus efeitos são menos conhecidos.

1.2 OBJETIVOS

No Brasil, o exemplo mais evidente dos efeitos de emissões fitotóxicas sobre áreas vegetadas é a visível degradação da floresta atlântica da Serra do Mar, na região de influência do complexo industrial de Cubatão São Paulo, mas inúmeras

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

ras evidências menores podem ser constatadas em áreas densamente urbanizadas e em torno de indústrias poluidoras. Entretanto não tem havido um real interesse, científico e político, em se estudar profundamente os efeitos da poluição atmosférica sobre as plantas e principalmente em se avaliar os prejuízos advindos desses efeitos, tanto a nível ecológico quanto econômico.

As injúrias visíveis nas plantas são um resultado de alterações em processos fisiológicos e metabólicos das plantas, que precisam ser adequadamente entendidos e equacionados, para ser possível uma avaliação mais real do problema da poluição atmosférica e melhor interpretar as observações de degradação da vegetação.

Assim, com o intuito de contribuir para preencher esta lacuna na avaliação dos impactos da poluição atmosférica, foi desenvolvido este estudo teórico, onde se procurou sintetizar o conhecimento atual sobre o problema da poluição química atmosférica sobre as plantas: os principais poluentes, sua toxicocinética (vias de intoxicação) e toxicodinâmica (sintomatologia). Com base nesse conhecimento estabeleceu-se os objetivos que fundamentam a linha de pesquisa na GECCO. Além disso, o estudo incluiu uma análise de algumas metodologias de avaliação da poluição atmosférica sobre plantas, principalmente os equipamentos envolvidos.

Tendo-se em vista ser um campo de conhecimento ainda novo na CETESB, procurou-se da melhor forma possível conceituar e definir os termos aqui empregados, apresentando em seguida uma abordagem mais geral do problema das injúrias causadas por poluição, para então se apresentar uma revisão mais detalhada dos efeitos de cada poluente - ozona e outros oxidantes, dióxido de enxofre, fluoretos e material particulado.

2. TERMINOLOGIA E CONCEITUAÇÃO GERAL

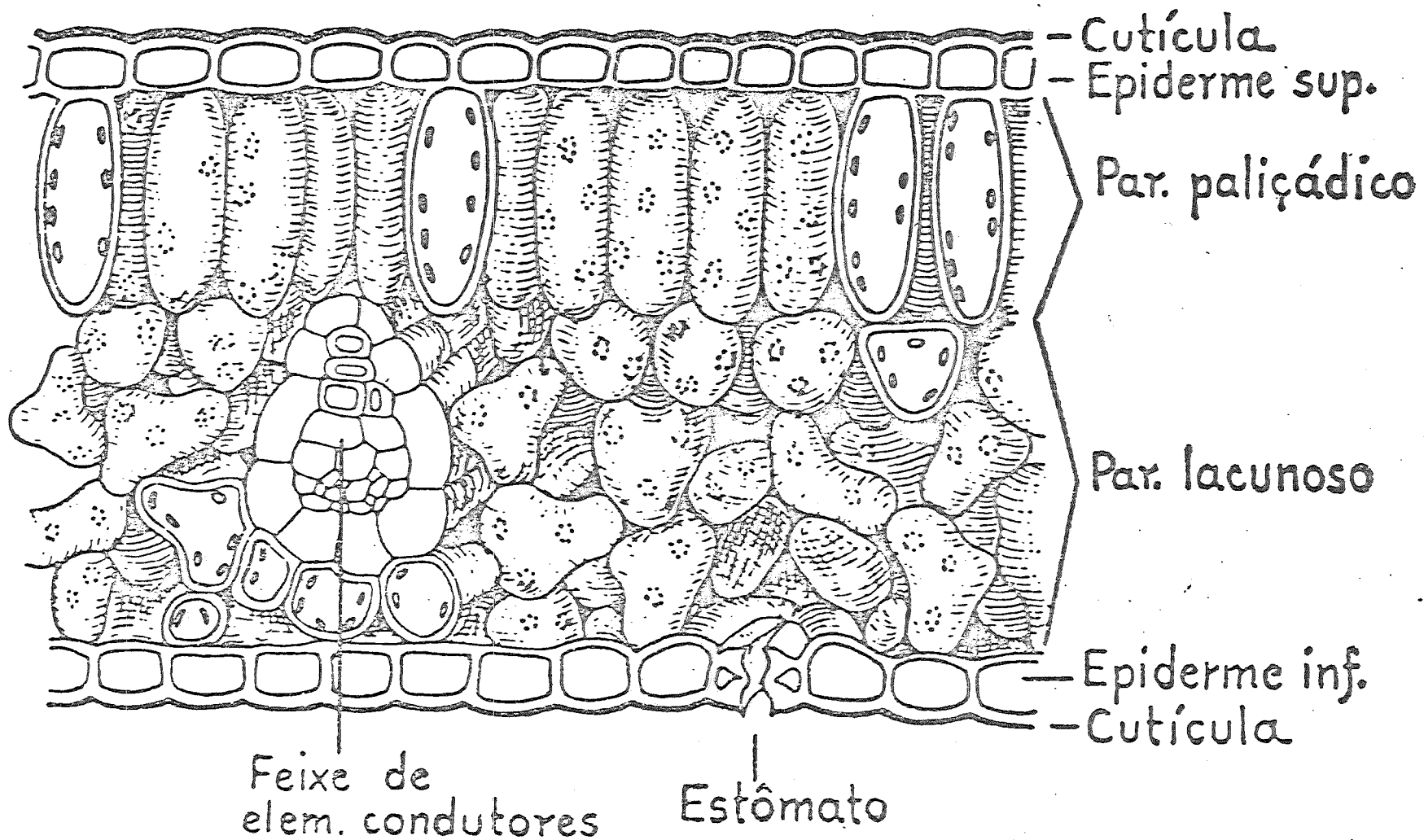
Será de grande ajuda aos cientistas da área não biológica, a compreensão da estrutura de uma folha, para entender os efeitos dos poluentes sobre as plantas. A figura 1 mostra, em corte, a estrutura de uma folha "normal". Se você segura uma folha contra a luz, geralmente nota uma rede de estruturas mais densas - veias ou nervuras - todas interligadas em direção à base do cabo da folha (o pecíolo). Células especializadas dentro das nervuras constituem o sistema de transporte de material da folha. Nas áreas intervenosas normalmente existem três camadas diferenciadas de células. Sobre as faces inferior e superior existe uma camada unicelular com paredes espessas, que é a epiderme, ou a "pele" da folha.

A epiderme é revestida por uma camada de quitina, um material ceroso de espessura variável, que é a cutícula. Diretamente abaixo da epiderme superior está o parênquima paliçádico - uma ou mais camadas de células clorofiladas, alongadas e uniformes, dispostas verticalmente e bem próximas uma das outras. Abaixo deste tecido encontra-se o parênquima lacunoso, uma área de células também clorofiladas, pouco compactadas, de formas irregulares, que deixam muito espaço intersticial. Algumas plantas, a maioria gramíneas, não têm a camada paliçádica, outras têm mais de uma camada.

Nas camadas epidérmicas, especialmente na inferior, encontram-se pares de células especializadas - células-guarda - que divisam uma abertura ou estômato. Tais aberturas proporcionam o mecanismo necessário para as trocas gasosas entre os tecidos vegetais e a atmosfera. As células-guarda mudam de forma, de modo a regular a abertura e fechamento dos estômatos.

Em toxicologia vegetal discute-se a injúria ou dano, por poluentes atmosféricos, sob três temas principais: o receptor, o poluente e o ambiente, sendo que o efeito, ou o evento, é resultado de interações entre esses três elementos.

FIG. 1 - SECÇÃO TRANSVERSAL DE UMA FOLHA, SEGUNDO COUTINHO (1984)



CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

A seguir procurou-se definir e descrever os termos aqui introduzidos.

A injúria inclui todas as respostas da planta, desde necrose e queda de folhas, até a redução de fotossíntese e interferência com outros processos bioquímicos.

O dano inclui aquelas injúrias ou perturbações funcionais que interferem com o uso desejado da planta. Assim, necrose em folhas de nabo é injúria, e necrose em folhas de espinafre é dano. (Parker, 1978).

O receptor é o objeto que pode entrar em contacto com o poluente, e sobre o qual são feitas as observações. O objeto pode ser individual, uma população ou ainda uma unidade em algum ponto da escala de organização biológica.

Assim, como as folhas quase sempre são o primeiro órgão vegetal a mostrar as injúrias por poluição atmosférica, frequentemente elas constituem o receptor típico nos estudos realizados. Porém outros níveis da organização biológica, como plantas, comunidades e ecossistemas, de um lado, e tecidos, células e organelas de outro, tem sido alvo de estudos em campo e em condições experimentais. (Parker, op.cit.; Mc Cune, 1973)

O poluente pode ser definido como uma substância que se aproxima do receptor através da atmosfera. O poluente pode estar na forma de gás, aerosol ou particulado e pode ser caracterizado quanto à concentração, a duração em que ocorre uma dada concentração, ou ainda a distribuição de frequência para uma concentração conhecida.

O poluente é sempre bem definido em situações experimentais controladas, porém é mais difícil descrevê-lo em estudos de campo. Isso se deve ao fato de que muitas vezes o poluente é formado de várias substâncias de composição desconhecida, tanto na emissão, como após processos atmosféricos que transportam e transformam as substâncias. Por isso, é muito importante a distinção entre as emissões na fonte e os poluentes

próximos ao receptor.

O ambiente, aqui definido como o conjunto de condições e influências externas que afetam o receptor, engloba fatores climáticos, edáficos e bióticos. Também podem ser classificados de acordo com sua natureza física, química ou biológica.

Em relação aos efeitos de poluentes em vegetais, o ambiente influencia a susceptibilidade das plantas, podendo alterar a sua resposta frente ao poluente atmosférico. Fatores climáticos (temperatura, umidade relativa e radiação solar) e edáficos (nutrientes, temperatura e umidade do solo) parecem afetar a sensibilidade de muitas espécies. Além disso, a presença de organismos patogênicos e insetos, no solo e no ar, são fatores ambientais cujo significado, na problemática da poluição do ar, vem sendo mais bem conhecidos.

Quando então um poluente entra em contato com o receptor sob determinadas condições ambientais, tem-se um evento, ou uma mudança de caráter do receptor. O evento é determinado através de um sistema de observação, de acordo com alguma escala de medida, após um certo período da exposição ao poluente. Os eventos podem ser de diversos tipos de acordo com os níveis de observação e do receptor. Assim, as mudanças observadas podem ser a nível de injúria foliar visível, alterações bioquímicas, ou redução de crescimento. Porém no global, o evento é uma diferença significativa em um ou mais parâmetros estatísticos que caracterizam a amostra, quando se compara o receptor submetido e não submetido ao poluente.

3. ABORDAGEM GERAL SOBRE EFEITOS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS EM PLANTAS

Apresentamos aqui um panorama geral sobre os padrões de injúria nas plantas, as semelhanças e diferenças em relação aos vários poluentes e uma análise geral sobre os eventos, a nível fisiológico e bioquímico, que ocorrem logo após a exposição aos gases tóxicos. Mais adiante serão discutidos os efeitos causados pelos poluentes principais em detalhe, separadamente.

3.1. TIPOS GERAIS DE INJÚRIA

A literatura frequentemente utiliza os termos injúria visível e invisível, para distinguir aqueles detectáveis ao nível da folha ou outra estrutura, daqueles efeitos associados à depressão de produtividade, sem sinais visíveis de dano.

A injúria visível é estimada a partir da área foliar notadamente alterada, e geralmente é expressa como porcentagem da área foliar afetada por necrose ou clorose.

Alguns termos usados são sinônimos como "water logging" (água concentrada) "bronzing" (bronzamento) e "flecking" (manchamento variegado); todos referem-se a um escurecimento geral da folha, embora cada termo represente processos ligeiramente diferentes na folha. Em situações de exposição rigidamente controlada espera-se que a planta exiba um sintoma puro, enquanto que em situações reais, a exposição à poluição do ar mais provavelmente é expressa como uma combinação de sintomas. (Heath, 1980).

3.1.1 - Colapso de tecido e padrões de necrose

A injúria aguda devido a poluentes causa prasmólise de células e conseqüente colapso do tecido. A injúria pode ocorrer no parênquima lacunoso, quando exposta ao PAN, no parênquima paliçádico, quando exposta à ozona, ou em ambos os te

cidos, como ocorre sob ação de fluoretos e dióxido de enxôfre. A necrose, bronzeamento e manchas variegadas são resultados da morte localizada de tecido foliar; o bronzeamento e as manchas variegadas são reconhecidas como manchas de coloração marrom ou bronzeadas que necrosam após alguns dias. O "silve ring" (prateamento) e/ou "glazing" (vitrificação) são padrões necróticos que resultam de um aumento anormal do espaço aéreo sub-epidérmico, e podem derivar da exposição a qualquer poluente em concentração suficiente. (Heath, 1980, Stern, 1976).

A plasmólise e perda de conteúdo celular é seguida de efeitos sobre segmentos adjacentes da folha, dependendo da natureza do tóxico, sua concentração, a espécie vegetal e muitos outros fatores. Na maioria dos casos o primeiro sinal visível na folha intacta é a aparência ligeiramente " molhada" ou machucada. Áreas afetadas em geral secam produzindo o padrão necrótico característico do tóxico. Frequentemente as nervuras da folha são os últimos a serem afetados.

O colapso de tecido e padrões de necrose podem estar associados à injúria crônica e talvez o exemplo mais distinto seja a fitotoxicidade de fluoretos, que em baixas concentrações provoca injúrias visuais confinadas às margens e pontas das folhas.

O "water logging" - altas concentrações localizadas de água extracelular - aparece mais ou menos rapidamente após a exposição de plantas à maioria dos poluentes atmosféricos. A não ser o efeito de água concentrada, nenhum outro padrão necrótico de injúria ocorre imediatamente após a exposição. A maioria aparece 24 horas depois. (Dugger & Ting, 1970 a,b).

3.1.2 - Clorose e outros padrões de cor

A clorose - a perda ou redução do pigmento verde, ou clorofila, das folhas - é um sintoma bastante comum e inespecífico em plantas. A perda de clorofila resulta em um padrão de cor verde pálido ou amarelo. Em geral, a clorose indica de

ficiência de algum nutriente essencial à planta. Em muitos aspectos e análoga à anemia em animais (Stern, 1976).

Às vezes aparecem outras cores de pigmentos que normalmente são mascarados pela clorofila, ou de novos pigmentos que são produzidos como resultado de um estresse causado pela redução da clorofila. Com o tempo aprendeu-se a reconhecer certos padrões de clorose característicos de certas deficiências nutricionais. Existem outras alterações de cor associadas à maturidade e senescência, como as mudanças que ocorrem no outono, principalmente em regiões temperadas. Alterações similares nas folhas podem ocorrer no verão na presença de poluentes atmosféricos.

Frequentemente os tecidos muito injuriados por poluição atmosférica têm uma coloração característica, de modo que relaciona-se branqueamento com SO_2 , amarelecimento com amônia e escurecimento com fluoretos. Uma faixa escura delineando tecidos necrosados em geral indica injúria por fluoreto. A pigmentação de pequenos pontos ("stipple") necrosados de tecido paliçádico é causado por polimerização celular de o-quinonas com amino-ácidos e proteínas (Hocwell & Kremer, in Stern, 1976), e parece ser característica da ação de ozona em certas plantas.

A clorose pode estar associada a tecido necrosado após a exposição a oxidantes e SO_2 . A injúria crônica por SO_2 pode ser expressa por uma clorose difusa em folhas mais velhas, possivelmente como resultado de excessivo acúmulo de sulfato, e frequentemente lembra a clorose associada à senescência. Em milho e cítricos os fluoretos produzem uma clorose característica antes de ocorrer a típica queimadura de pontas e margens das folhas.

3.1.3 - Injúrias invisíveis

Alguns pesquisadores têm demonstrado que a produtividade e o crescimento das plantas podem ser comprometidos sem

a observação de injúrias visíveis, o que Stoklasa chamou de injúria invisível (McCune et al, 1967).

Segundo o pesquisador, a injúria invisível envolve: 1- redução da atividade fotossintética; 2-acumulação de poluentes ou sub-produtos em tecidos foliares; 3-aparência pouco saudável sem lesões necrosadas; 4-crescimento e produção reduzidos por um tempo considerável; 5-aumento da susceptibilidade a doenças parasitárias e infestação por insetos. Em resumo, a injúria invisível envolve alterações bioquímicas ou fisiológicas que resultam na diminuição da produtividade da planta, sem injúria visível. Tais injúrias podem ser avaliadas por medidas comparativas de produtividade real, embora isto seja difícil de se obter, dado o tempo necessário para testar as plantas. (Heath, 1980). De fato, embora saiba-se que os poluentes atmosféricos causam redução no crescimento, poucas situações podem ser atribuídas à poluição, como em estudos usando câmaras e estufas. No campo, parece ser impossível a identificação desses efeitos, sem um rígido controle de plantações protegidas da poluição atmosférica (Stern, 1976).

3.1.4 - Padrões de injúria por poluentes específicos

Uma das descrições mais completas das injúrias à vegetação encontra-se no Atlas Pictórico de Jacobson e Hill(1970), do qual resumiremos aqui os pontos mais significantes da sintomatologia dos principais poluentes na vegetação. (Stern, op.cit. Heggstad & Heck, 1971; Mudd & Kozlowski, 1975, Taylor, 1973).

A) Ozona

- a) Marcas foliares: são divididas em três categorias de acordo com o grupo vegetal; folhas largas: superfície superior com pontuações pigmentadas marrom-avermelhadas ("stipple"); bronzamento descolorido e manchas variegadas; pequenas áreas irregulares bifaciais colapsadas (necrose) que podem, por coalescência, formar manchas necrosadas maiores; podem

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
 BIBLIOTECA

ocorrer senescência prematura e clorose.

gramíneas: áreas bifaciais necrosadas dispersas ("fleck"); às vezes lesões maiores ou faixas necrosadas.

coníferas: queimadura, bronzeamento ou necrose das pontas de acículas, sem distinção de tecido vivo e morto.

- b) Marcas similares: certas aranhas e insetos podem causar manchas variegadas na superfície superior; alguns fungos manchadores em folha podem produzir marcas similares a lesões por ozona; lesões graves induzidas por ozona podem se assemelhar àquelas produzidas por SO₂. A coloração sombreada causada por O₃ entretanto é bastante específica.
- c) Espécies sensíveis: aveia, petúnia, feijão, batata, rabanete, soja, plátano, fumo, tomate, pinho branco.
- d) Plantas resistentes: beterraba, gerânio, gladiolo, menta, bordo ("maple"), pimenta, arroz.

B) Dióxido de Enxofre

- a) Marcas foliares: folhas largas: áreas necrosadas bifaciais irregulares, marginais e intervenenosas; branqueados, bronzeados ou escuros; pode ocorrer clorose associada às áreas necrosadas, ou clorose generalizada em folhas velhas; cores difusas pontilhadas variando de branco a marrom-avermelhado.

gramíneas - faixas ou listas necrosadas, irregulares, bifaciais, entre as nervuras maiores, que são descoloridas ou brancas; geralmente não há clorose acentuada.

coníferas: pontas de acículas escuras necrosadas, frequentemente com uma aparência de listas; em geral há clorose dos tecidos adjacentes, e as acículas de mesma idade são afetadas uniformemente.

- b) Marcas similares: "mancha branca" da alfafa, injúria por inseto, escaravelho, vários vírus de mosaicos, mancha de folha de cerejeira e outras doenças por fungos que produzem manchas; queimaduras e ressecamento por alta temperatura em "maple" e castanheiro; ferrugem Victoria em aveia, ferrugem bacteriana em cevada e outros grãos; branqueamento terminal em cereais, inverno, seca e injúria por ácaros em coníferas.
- c) plantas sensíveis: alfafa, maçã, cevada, algodão, pinheiro, trigo, erva de Santiago, abóbora, espinafre, pepino.
- d) plantas resistentes: aipo, melão cantalupo, milho, carvalho, rododendro e espécies cítricas.

C) Dióxido de nitrogênio

Os sintomas são similares aos de SO_2 , porém são necessárias concentrações muito maiores para produzir injúria aguda. Concentrações mais baixas podem produzir o aumento dos níveis de clorofila, e exposições muito longas podem causar senescência e queda precoce das folhas.

D) Fluoretos

- a) Marcas foliares: folhas largas - necrose nas pontas e/ou margens das folhas, com manchas intervenenosas ocasionais; a área entre o tecido morto e vivo é acentuada por uma faixa estreita marrom avermelhada mais escura; também pode-se encontrar

faixa clorótica estreita adjacente à área necrosada. Em certas espécies a área necrosada pode cair, deixando uma extremidade "mordida" em folhas aparentemente saudáveis; citrus, cereja doce e algumas outras espécies apresentam manchas cloróticas intervenenosas.

gramíneas: queimadura apical escura necrótica estendendo-se em listas irregulares pela folha; demarcação acentuada entre tecido vivo e morto; algumas plantas desenvolvem manchas cloróticas.

coníferas: necrose nas pontas de acículas, marrom ou marrom-avermelhada, necrose pode afetar toda a folha. Acículas de mesma idade não são uniformemente afetadas.

- b) Efeitos no crescimento e produção - Tem sido relatadas alterações de padrão de crescimento como alongamento de acículas (em "Douglas fir") diminuição do tamanho de folhas (em citrus), redução do crescimento de árvores (várias espécies), e maior desenvolvimento de ramos (citrus). Fluoretos também provocam malformação em frutas, como pêssegos (sutura frouxa) e pode induzir baixa frutificação ou queda prematura de fruto em cerejas.
- c) Marcas similares: vários fungos manchadores de folhas, mas que em geral não provocam a injúria marginal e apical típica de fluoretos. O vento, temperaturas elevadas, pulverização de sal, e secas podem provocar sintomas parecidos. Amarelecimentos, manchas e faixas induzidas por bactérias, podem ser confundidas com ação de fluoreto, como a ferrugem *Botrytis* e *Verticillium*, em gladiolos. A injúria de inverno ou por SO₂ em coníferas, podem se parecer com queima por fluoretos.

- d) plantas sensíveis: abricot chinês, gladiolos (de cores claras são mais sensíveis que as mais escuras), videira, ameixa italiana e pinho.
- e) plantas resistentes: alfafa, algodão, olmo, pera, fumo e tomate.

E) Nitrato de Peroxi-Acetila (PAN)

Marcas foliares: folhas largas: colapso do parênquima lacunoso, dando uma aparência vitrificada, prateada ou bronzeada na superfície inferior da folha. Algumas folhas apresentam colapso bifacial, geralmente num padrão em faixas; também é comum a senescência e queda precoce de folhas.

gramíneas: bandas irregulares colapsadas, descoloradas em amarelo a bronzeado, às vezes parecendo mais uma banda clorótica, do que necrosada.

coníferas: inespecífico, ferrugem de acículas com certa clorose ou descoloração.

- b) Marcas similares: "queimadura de sol", vários fungos, bactérias e vírus, que provocam manchas em dicotiledôneas ou faixas em gramíneas. Raramente o prateamento típico é promovido por outro agente. Ácaros, secas e excesso de sais causam confusão de sintomas em coníferas.
- c) plantas sensíveis: petúnia, feijão, alface romana, capim do campo("bluegrass") anual.
- d) plantas resistentes: brócoles, crisântemos, milho, algodão, sorgo.

F) Etileno

- a) Marcas foliares: folhas largas: epinastia e/ou que

da de folhas sem marcas; clorose generalizada em folhas velhas, às vezes resultando em necrose e queda; estímulo de brotos laterais e raízes adventícias; queda de botões de flor e/ou falha de floração; crescimento reduzido e perda da dominância apical em plantas mais resistentes.

gramíneas: retardamento no crescimento com aumento de "lavragem", sem injúria visível, mesmo a altas concentrações.

coníferas: queda de acículas, retardamento do crescimento de novas acículas, queda de pinhas novas ou mal desenvolvimento das mesmas.

- b) Marcas similares: deficiência de água, doenças bacterianas, estresse de raízes, injúria por nemátodos, senescência precoce produzida por outros poluentes.
- c) plantas sensíveis: algodão, orquídeas em flor, tomate, "cowpea".
- d) plantas resistentes: gramíneas e alface.

G) Outros Poluentes

- a) exaustão de automóveis: a exposição a atmosferas com oxidantes fotoquímicos simulados, produz sintomas de injúria por PAN e O_3 . Também ocorrem tipos de "vitrificação" diferentes da injúria por PAN e manchas variegadas diferentes da injúria por O_3 .
- b) Cloro: a injúria aguda pode lembrar a causada por SO_2 ou O_3 . Pode ocorrer queda de folhas sem marcas visíveis.

- c) gás sulfídrico (H_2S): exposição aguda causa necrose de tecidos imaturos antes de tecidos mais velhos. Essa sensibilidade de tecidos jovens difere daquela de outros poluentes. Os pontos germinativos podem ser afetados.
- d) Ácido clorídrico (HCL): a injúria é similar àquela causada por SO_2 . Pode ocorrer queima por ácido a concentrações mais elevadas.
- e) Amônia: a injúria aguda é semelhante aos sintomas de SO_2 , mas as áreas necrosadas são amareladas. Altas concentrações podem provocar morte de tecidos sem a quebra completa da clorofila.
- f) Mercúrio: clorose e queda de folhas mais velhas, redução de crescimento e do vigor.
- g) herbicidas: mal formação de crescimento, necrose, e clorose em plantas sensíveis.

3.1.5 - Problemas no diagnóstico

A planta é um produto de sua carga genética e o ambiente, podendo responder de modos diferentes às tensões criadas pelo ambiente. Assim, a poluição atmosférica é apenas um componente anormal do ambiente, que inclui clima, solo, insetos e doenças, além de cuidados e abusos do homem. Muitos fatores ambientais mascaram a injúria provocada por poluição, principalmente condições externas. Além disso, mudanças na carga genética também devem ser consideradas. Por exemplo, uma variedade de gladiolo pode ter 50% de suas folhas destruídas por fluoreto, enquanto outra variedade, crescendo próxima à primeira, pode ter apenas as pontas das folhas danificadas.

Fatores edáficos como solo, nutrição e manejo podem duplicar os efeitos de clorose, senescência e crescimento, por poluição. Seria portanto tolice diagnosticar padrões de clorose em plantas por ação de poluentes, sem considerar cuidadosamente a fertilidade do solo e outras práticas de manejo. A maioria das plantas ornamentais nas áreas urbanas, são estranhas ao ambiente e sintomas anormais e baixo crescimento podem ser devidos à poluição ou a solos pobres e mau trato.

Uma série de danos causados por bactérias, vírus, fungos, nemátodos e insetos, pode produzir injúrias semelhantes àquelas causadas por poluentes atmosféricos, o que dificulta ainda mais o diagnóstico dos efeitos da poluição sobre a vegetação. O diagnóstico deve ser feito em campo, auxiliado por dados de concentrações na atmosfera, do(s) poluente(s) suspeito(s).

3.2. SISTEMAS E MODELOS EM ESTUDOS SOBRE INJÚRIA POR POLUIÇÃO.

A injúria por poluentes atmosféricos é em verdade uma série complexa de eventos fisiológicos envolvendo toda a planta. O sistema global de injúria por poluição atmosférica é melhor compreendido se for separado em uma série de subsistemas relacionados, como se faz em análise de sistemas.

Assim, tem sido propostos três tipos de análises: a) modelo matemático que se relaciona com injúria visível (Larsen & Heck, 1976); b) modelo conceitual de estresse (Taylor, 1978); c) modelos experimentais testáveis (Heck, 1973).

Modelos matemáticos incluem definição de relações como a relação linear existente entre a quantidade de folha destruída e o produto tempo x concentração de SO_2 (dose), relação esta que se segue a um limiar abaixo do qual não ocorre injúria visível, ou seja, a folha simplesmente parece absorver esse SO_2 antes de ocorrer injúria. (Larsen & Heck, 1984).

Em termos de modelos conceituais, Taylor (1978), discutiu as formas que a planta reage a um estresse. A ação de poluentes produz o estresse à planta; a tensão sofrida pode ser fisiológica (elástica), ou aguda (plástica). A tensão plástica é permanente e o caso extremo é a morte. A tensão elástica é a transição a um novo estado fisiológico temporário. Após a cessação do estresse a planta retorna às condições originais, por exemplo, o fechamento de estômatos durante a exposição a SO_2 .

Heck (1973) por sua vez desenvolveu um diagrama que relaciona a injúria com várias condições fisiológicas e ecológicas cuja sequência de eventos pode ser resumida assim:

- a) o poluente gasoso entra na planta pelos estômatos; esse movimento está sujeito às mesmas condições físicas que a água e CO_2 que entram na folha. O fechamento dos estômatos resulta portanto em injúria pequena ou inexistente, a menos que o gás passe através da epiderme. O gás pode reagir com a água dentro da cavidade estomática, e então ser transformado em outras substâncias dentro desse ambiente.

- b) o gás reage com a célula: alguns gases reagem com o plasmalema, e podem alterar sítios de ligação de vários patógenos das plantas, e alterar as propriedades de permeabilidade da membrana. As mudanças de permeabilidade têm consequências sobre o movimento de ions através das membranas, e sobre as relações químicas entre lipídeos e proteínas, que por sua vez afetam o caráter fluido da membrana. Por outro lado, alguns gases não reagem com o plasmalema, e, se permanecem externamente à célula, essas substâncias osmoticamente ativas decrescem o potencial osmótico através da membrana, enquanto que atravessando a membrana, os gases promovem o aumento do potencial osmótico dentro da célula.

- c) os mecanismos reguladores do metabolismo celular normal começam a falhar. Tais falhas são fatais se não forem contidas, sendo a célula incapaz de restabelecer as barreiras de permeabilidade e balanços iônicos.

De acordo com esse modelo conceitual, há dois processos fundamentais que afetam a produtividade da planta - a fotossíntese e a transpiração - e ambos têm suas taxas de reação alteradas por mudanças na permeabilidade de membranas e por níveis alterados de metabólitos.

A resposta aguda de plantas a poluentes atmosféricos deve resultar de uma dose maciça (o suficiente para saturar os sítios sensíveis e superar os mecanismos de reparo), que causa perturbações na membrana celular, pelo ataque a moléculas da membrana e a consequente perda de sua permeabilidade seletiva. Com isso, a água e os solutos celulares podem ser liberados e a célula plasmolizar, ou a água pode entrar na célula, causando sua ruptura, resultando a morte em ambos os casos. No entanto, se as condições de exposição não são severas e as doses mais baixas, pode haver certa recuperação da planta. O grau de recuperação depende da extensão do estresse e da habilidade da célula em iniciar seus mecanismos de reparo. Estes são inerentes à planta, mas dependem da idade e das condições de saúde do tecido exposto. Sob condições que maximizam a sensibilidade da planta a um poluente, o grau de injúria é função da resistência inerente da planta.

Assim, pode-se supor, como realmente ocorre com muitas plantas, que haja uma resposta sigmoideal para exposições agudas, à medida que a concentração aumenta. De outro lado, uma dose mantida por longo tempo resulta em uma curva sigmóide modificada em função do mecanis

mo de reparo de planta.

Desse modo, os efeitos de dose-resposta para injúria aguda podem ser explicados por um ataque maciço às membranas celulares. Injúrias crônicas e efeitos "invisíveis" resultam principalmente de reações secundárias, tanto como consequência de efeitos agudos sobre membranas celulares, como de exposições contínuas e/ou intermitentes de concentrações baixas de poluentes atmosféricos. Qualquer injúria, a nível de membrana, induz a reações secundárias, que podem perturbar organelas ou alterar processos metabólicos, que por sua vez induzem efeitos adversos adicionais nas células.

O fluxograma apresentado na figura 2 resume o conceito de injúria por poluição atmosférica em plantas. A química, bioquímica e fisiologia são áreas da ciência que podem contribuir em estudos sobre injúria por poluição. Do se, receptor vegetal e mecanismo de ação são categorias gerais de pesquisa.

O termo dose inclui as variáveis de concentração de poluente, duração da exposição e o número de tratamentos. O receptor vegetal ou "sítio primário" pode ser considerado como a coleção de substâncias bioquímicas e estruturas com as quais os compostos poluentes reagem para destruir a homeostase vegetal. O mecanismo de ação é a categoria relacionada, com a caracterização das reações iniciadas, direta ou indiretamente, pelos poluentes.

3.3. OS MOVIMENTOS DE POLUENTES

Os estômatos constituem a principal avenida de acesso dos poluentes às folhas. Os poucos dados existentes parecem indicar que os gases poluentes se movem para dentro e para fora da folha aproximadamente do mesmo modo que o vapor d'água e o CO₂. Entretanto, tais movimentos são difíceis de seguir, já que muitos gases são instáveis ou facilmente hidratados, sendo impossível traçar a espécie original (Heath, 1980).

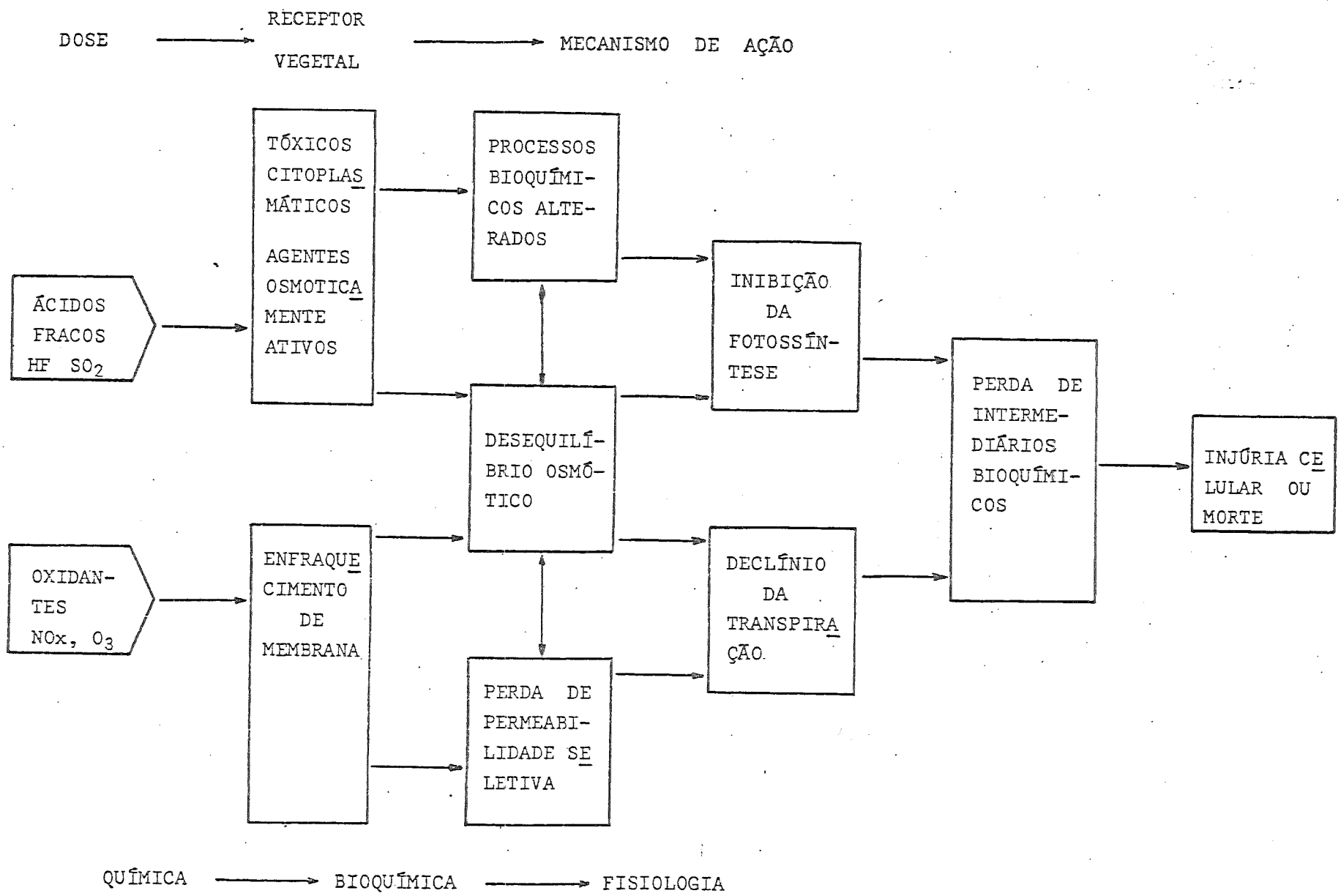


Fig. 3 - Modelo de eventos relativos à injúria por poluentes em plantas (adaptado de Heath, 1980).

Visto que a maioria dos poluentes, exceto NOx e CO, são relativamente solúveis em água, a epiderme da folha, sendo impermeável, constitui caminho desprezível para os gases, se os estômatos estão totalmente abertos. O fechamento dos estômatos efetivamente protege as plantas da injúria, visto que o fluxo total de gás decresce muito, embora não cesse completamente.

Aparentemente, nenhum dos gases poluentes ou seus derivados é transportado ativamente da cavidade estomática para o parênquima. A maioria dos autores acredita que os gases seguem um curso de difusão passiva, com algumas complicações em função de hidratação e solubilidade na água dentro da folha.

Uma vez dentro da folha, gases como dióxido de enxofre e fluoretos são translocados rapidamente para outras folhas e raízes.

Alguns gases são adsorvidos intensamente na superfície das folhas (30 a 80%). Para fluoretos, até 80%, pode ser removido da superfície foliar pela água, e portanto a chuva, logo após uma exposição, pode amenizar os problemas de injúria.

3.4. AÇÃO QUÍMICA DOS POLUENTES

Para entender o que ocorre dentro da célula, em termos de reações químicas, é necessário se conhecer as reações nas quais os poluentes são capazes de participar.

3.4.1 - Oxidantes

A ozona (O_3) reage com muitos compostos biologicamente importantes, como ácidos graxos insaturados, sulfidrilas e compostos aromáticos. Na reação inicial as duas formas iônicas geradas são altamente reativas, podendo produzir posteriormente, e na presença de água, peróxido de hidrogênio, cetonas e aldeídos.

A ozona também decompõe o NAD(P)H e oxida prontamente amino-ácidos e grupos sulfidríla.

Em solução aquosa a ozona se decompõe espontaneamente, formando oxigênio molecular e água. Na decomposição pelo mecanismo de Weiss, acredita-se que são formadas grandes quantidades de íons hidroxila, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e outros radicais. A hidroxila é uma das formas mais reativas de oxigênio e não se conhece nenhum mecanismo de proteção dentro da célula, a não ser possivelmente o radical livre interceptador tocoferol (vit.E) (Bailey, 1958, in Heath, 1980).

As reações com NO e NO_2 já não são tão bem caracterizadas como para outros oxidantes. É possível que o NO_2 se ligue diretamente a duplas ligações e outros radicais livres gerados pelo ataque da ozona. Na presença de ozona e NO_2 tem-se encontrado derivados de ácidos graxos eletricamente neutros, e colesterol, em soluções químicas. O ozona pode ao mesmo tempo atacar coninas, eletricamente neutras e gerar H_2O_2 . Na presença de NO_2 essas reações podem formar compostos N-nitrosos que são carcinogênicos e mutagênicos. O PAN também se decompõe em solução aquosa, para produzir o íon NO_2^- - um ácido fraco - e uma molécula de O_2 . Possivelmente os sítios primários da ação de O_3 e PAN, sejam os componentes lipídicos insaturados das membranas celulares. (Stephens, 1969, in Stern, 1976).

3.4.2 - Ácidos fracos

Em altas concentrações e pH extremos, o dióxido de enxofre (SO_2) atua tanto como oxidante como redutor (Ziegler, 1975, Mudd & Kozlowski, 1975). Em condições menos extremas é mais provável que o SO_2 exerça seu efeito tóxico de modo mais direto. Na presença de água SO_2 é rapidamente hidratado para formar H_2SO_3 , um ácido fraco com pK de 6,9; em pH fisiológico normal ele estará presente como HSO_3^- .

De modo similar, o gás fluorídrico (HF) é um ácido

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

fraco, com pK de 3,45, que existe em duas formas sob pH fisiológico: íon fluoreto (F^-) e HF. O fluoreto é tóxico à célula em concentrações milimolares.

Parece que SO_2 e HF atuam como tóxicos em sítios metabólicos específicos, e que os efeitos iniciais se traduzem posteriormente em desequilíbrios metabólicos ulteriores. A questão básica então é como essas substâncias têm acesso à célula.

A literatura têm caracterizado o desacoplamento da fosforilação em cloroplastos e mitocôndrias por ação de ácidos ou bases fracas, com conseqüente inchamento e murchamento dessas organelas, sob determinadas condições.

Em pH normal, ácidos eletricamente neutros penetram na célula e nas organelas; uma vez dentro da organela, o ácido ioniza-se produzindo prótons e o ânion. Para manter o equilíbrio, já que a quantidade de ácido neutro cai, mais dessa espécie penetra a célula, levando a um acúmulo do ânion e do ácido fraco dentro da célula. Se o pH dentro e fora da organela é diferente, o ânion irá distribuir-se de acordo. Assim, se fora é mais ácido, o ânion se acumula mais dentro da organela. Como esse acúmulo é osmoticamente ativo, vai induzir a entrada de água na célula.

É evidente que tanto ácidos como bases fracos perturbam atividades celulares normais. O fluoreto e os compostos derivados de SO_2 são encontrados nas células a concentração de 10 mM (Ziegler, 1975). De fato, a concentração de fluoreto pode aumentar para até 100-500 mM nas margens das folhas. Mesmo que esses poluentes não reajam quimicamente com outros produtos, ou não modifiquem o pH intracelular, o potencial ainda existe, para alterações osmóticas do metabolismo ou de inibições específicas de passos metabólicos básicos.

3.4.3 - Ácidos fortes

O movimento de ácidos fortes na região da parede celu

lar apresenta uma circunstância completamente diferente para o desenvolvimento da injúria por poluição. Os ácidos fortes ionizam-se imediatamente e por completo, formando ânions. No caso de HCl e H₂SO₄ (chuvas ácidas) os ânions são Cl⁻ e SO₄²⁻. O interior da maioria das células é impermeável a ambos. De fato, para muitos sistemas o sulfato e cloreto precisam ser transportados ativamente, utilizando moléculas transportadoras ou permeases. Assim, uma condição anormal se estabelece onde a região da parede celular torna-se muito ácida, e uma pressão aniônica relativamente alta se forma fora da célula. Sabe-se que a acidificação da parede celular altera o balanço de cálcio e resulta numa reação de "enfraquecimento" da parede celular, durante a qual suas fibras podem afastar-se umas das outras mais facilmente. (Cleland, 1966 in Heath, 1980). A combinação de acidificação e alto potencial osmótico externo, pode levar a uma queda na pressão de turgor, sendo entretanto difícil a medida da concentração desses ânions a nível de parede celular.

3.5. AÇÃO SOBRE PROCESSOS FISIOLÓGICOS E METABÓLICOS

Dada a variedade de reações iniciais, o tratamento com poluentes tais como O₃, NO₂, NO, HF, SO₂, H₂SO₄ e HCl, leva rapidamente a um desequilíbrio de água na célula. Assim, o estado de balanço hídrico da célula determina em parte a sua tolerância a um estresse por poluente. De fato, é provável que a maioria dos sintomas de injúria por poluição atmosférica seja atribuída à perda de água pela célula e os efeitos de alteração de potencial de água sobre o metabolismo celular.

A fotossíntese está intimamente ligada à produtividade primária, e tem lugar nas células parenquimáticas, que são as primeiras células expostas aos poluentes. Assim, a fotossíntese é crucial em qualquer discussão de efeitos da poluição atmosférica sobre plantas.

Estudos com cloroplastos, sítio da fotossíntese, têm de

monstrado alterações na permeabilidade das membranas após exposição a oxidantes, inibindo processos fotossintéticos. O aumento de permeabilidade pode levar à perda de intermediários do ciclo de Calvin, e a um retardamento na taxa de fixação de CO_2 , e o resultado é uma inibição na evolução de O_2 e na fosforilação endógena (Heath, 1980).

A fotossíntese nas plantas tem dependência direta com a abertura dos estômatos, e a correta interpretação dos efeitos de poluentes sobre a fotossíntese deve considerar a resistência real dos estômatos. Isto é especialmente crítico em estudos com ozona, visto que ocorre inibição quase simultânea da fotossíntese e transpiração. Desse modo, a queda na taxa fotossintética registrada num experimento, pode ser devida ao fechamento dos estômatos (queda na transpiração), quando exposta a um poluente.

Experimentos com oxidantes mostram que a respiração é estimulada e as taxas fotossintéticas deprimem, seguindo-se a injúria visível. Entretanto os efeitos sobre a fotossíntese são mais variáveis havendo autores que citam recuperação da fotossíntese após 20 horas da exposição (Mc Dowall, 1965; Heath, 1980).

Óxidos de nitrogênio também inibem a fotossíntese aparentemente (Mudd & Kozlowski, 1975). A inibição não é severa e pode ser devida ao fechamento dos estômatos.

Plantas expostas a baixas concentrações de SO_2 por longo tempo, mostraram um aumento na quantidade total de ^{14}C retido pela planta. Entretanto, a abertura estomática não foi determinada e não ficou claro se houve entrada de mais CO_2 extra nas plantas fumigadas (Kozioł & Cowling, 1978 in Heath, 1980).

Embora os mecanismos fotossintéticos possam ser inibidos por oxidantes em organelas e células isoladas, nas plantas inteiras é provável que o fator que limita as taxas fotossintéticas seja o fechamento do estômato. Com certeza sabe-se apenas que SO_2 ou seus produtos inibem inicialmente a fo

tossíntese, tanto em sistemas celulares, quanto em plantas inteiras.

A transpiração é tão crítica para a economia de água da planta, que a maior parte da água perdida de uma planta é devida a esse processo. Os estômatos proporcionam um controle sensível para minimizar as perdas de água.

Em geral, a transpiração é caracterizada pela condutância ou a resistência dos estômatos, e a fixação do carbono depende dos valores de resistência estomática. Assim, com certeza, qualquer exposição a poluente que provoque aumento da resistência estomática irá promover uma queda na produtividade líquida pela efetiva queda na fotossíntese (Nobel, 1974 in Heath, 1980).

Os poluentes atmosféricos tem efeitos diretos sobre a transpiração. Vários experimentos têm demonstrado, por exemplo, que plantas submetidas a baixas concentrações de ozona, por longo tempo, provocam um ligeiro fechamento estomático, que resulta em menor injúria visível quando as plantas são expostas a altas concentrações de O_3 após o pré-tratamento. Comparando-se plantas cultivadas em ar filtrado e em baixas concentrações de O_3 , verificou-se que as primeiras fecham mais rapidamente seus estômatos quando expostas a altas doses de ozona (Runeckles, & Rosen, 1974, 1977).

O oposto ocorreu com plantas de cebola, onde a resistência aumentada à ozona é devida a aumento da sensibilidade das células-guarda, ao poluente (Heath, 1980). Os resultados apresentam ambiguidades com relação à ozona, mas sabe-se que a resposta dose/injúria não é linear, e que o fechamento estomático reduz a injúria.

Os efeitos de SO_2 sobre a transpiração no geral demonstram que, a baixas concentrações, os estômatos de muitas espécies se abrem, e a transpiração aumenta. Em altas concentrações ou em doses prolongadas, os estômatos se fecham. A inibição da fotossíntese pelo SO_2 é mais pronunciada que a inibição devida à ozona, provavelmente por reações, no cloroplasto,

envolvendo produtos de hidratação de SO_2 (Ziegler, 1975;).

Unsworth et al., (1972) investigaram efeitos de baixas concentrações de SO_2 na resposta estomática, e verificaram que leva menos de 10 minutos para os estômatos abrirem sob ação de baixo SO_2 , e que as plantas já estressadas (ex. com deficiência de água) mostram maiores alterações na resistência estomática e na taxa de evapotranspiração. Também verificou-se o efeito de abertura dos estômatos submetendo plantas a SO_2 no escuro, sugerindo que talvez o poluente seja capaz de penetrar a cutícula da folha (Biscoe et al., 1973, in Heath, 1980).

Os efeitos de NO_2 na transpiração e fotossíntese são semelhantes aos causados por SO_2 ; a transpiração pode ser reduzida, assim como a fotossíntese, após exposições a NO_2 .

Pode-se calcular ainda que altas concentrações de ácidos fortes e fracos podem ser gerados dentro da célula, pelo NO_2 , e portanto as perturbações de pH podem ser consideráveis. (Srivastava et al., 1975 in Heath, 1980).

Tendo em vista a importância crucial do controle estomático nos efeitos de poluentes, é conveniente o entendimento das razões do fechamento ou abertura induzidos por poluentes. Tem-se sugerido que o fechamento estomático se dá por um aumento nos níveis de dióxido de carbono na cavidade estomática, causado por uma menor atividade fotossintética e maior respiração. Porém tal hipótese é questionável pois a inibição de fotossíntese e da transpiração são simultâneas, além do que os efeitos de aumento de CO_2 são sempre 5 a 8 vezes mais lentos que qualquer poluente (Todd, 1961; Heath, 1980).

Há evidências de que os poluentes tendem a se localizar onde o fluxo de transpiração é mais rápido. Assim, SO_2 e flúoreto se acumulam nas margens de folhas, em geral próximo à epiderme e em volta das células guarda e células anexas, onde acredita-se que o fluxo de transpiração é mais intenso. A água transpirada parece vir da superfície das células epidér

micas em volta do estômato e não das regiões parenquimáticas, visto que os estômatos respondem ao potencial hídrico da epiderme e não ao potencial hídrico da folha (Meidner, 1976). A figura 3 resume o esquema de fechamento estomático induzido por poluentes. As linhas cheias representam as perdas de água. O efluxo de água não é proporcional à área celular e assim a maior parte da água deve vir das células do parênquima; de fato, uma grande quantidade de água escapa da região epidérmica através das células estomáticas e anexas. A maior parte da água do xilema flue através dos espaços apoplásticos, umedecendo as paredes de todas as células. Os poluentes (linhas pontilhadas) fluem para dentro através dos estômatos e inicialmente seguem o fluxo de CO_2 ; porém ao invés de se localizarem no parênquima (local de fixação do CO_2) eles se movem com a água intersticial em direção aos pontos de maior evaporação - a região epidérmica estomática.

Esse modelo de movimento de água tem sido confirmado por muitos estudos (Aston & Jones, 1976; Delwiche & Cooke, 1977, in Heath, 1980). O modelo propõe que o movimento de água da região epidérmica para fora, empurra o fluxo de transpiração e o poluente que entrou na câmara subestomática, para a região epidérmica, onde os poluentes se concentram. Qualquer mudança no potencial osmótico da célula, atribuída a reações diretas ou indiretas com poluentes, exacerbaria ainda mais o desequilíbrio hídrico, que tenderia a fechar os estômatos.

Tais evidências demonstraram a importância de medidas da abertura estomática e da transpiração em estudos de alterações no metabolismo vegetal induzidas por poluentes.

Podemos concluir que, embora o caráter químico dos diferentes poluentes seja diverso, podendo ocorrer diferentes reações iniciais na planta, o resultado comum é o desequilíbrio osmótico, quer pelo enfraquecimento de membrana, quer por perturbações iônicas. Além disso, a conexão íntima entre o balanço e o movimento de água nos tecidos tem um papel chave no controle da injúria por poluição.

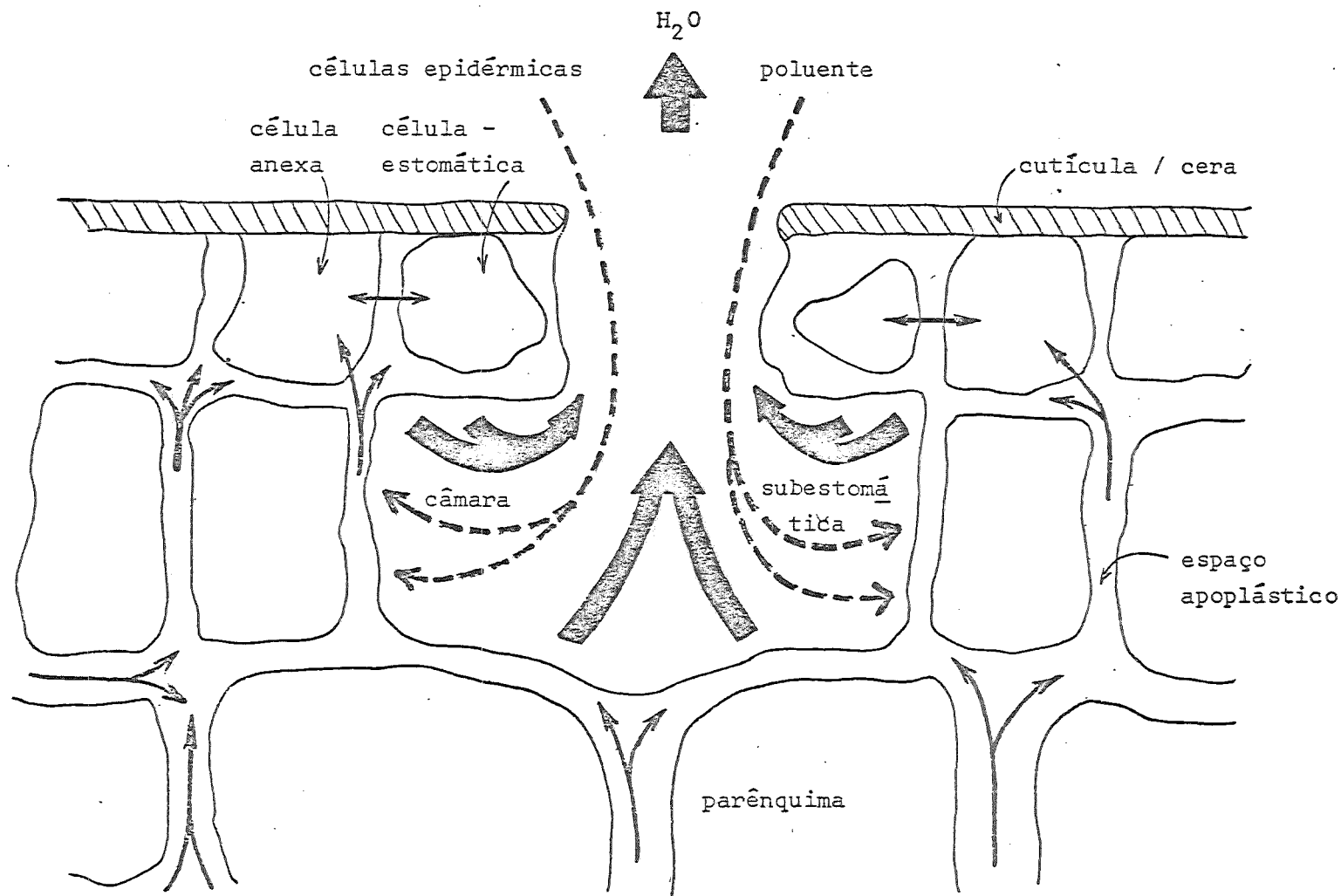


Figura 3 do sistema vascular

do sistema vascular

Secção transversal de uma cavidade sub-estomática de uma folha. O fluxo de H₂O está indicado por linhas sólidas e o fluxo de poluente por linhas pontilhadas.

Tanto ácidos fracos quanto oxidantes causam grandes alterações nas funções de membrana e em processos bioquímicos. A morte da célula resulta do déficit dos recursos celulares e do progressivo transtorno nas relações fisiológicas normais.

Em condições normais, processos como fotossíntese e transpiração são influenciados por fatores intrínsecos (envelhecimento, genética, potencial hídrico e estado nutricional e hormonal), bem como de fatores externos, ambientais. Certamente esses mesmos fatores devem afetar as alterações nesses processos, quando a planta é submetida à exposição de poluentes.

4. FATORES QUE AFETAM A RESPOSTA DA VEGETAÇÃO AOS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

A sensibilidade das plantas aos poluentes, é condicionada por muitos fatores e antes de se prever como uma dada variedade de planta irá responder, é necessário entender os muitos fatores inter-relacionados. Tais fatores incluem a variabilidade genética, aspectos climáticos e edáficos, interação com outros poluentes, interação com organismos patogênicos e insetos, e idade fisiológica do tecido susceptível, sem contar a dose do poluente. A figura 4 resume o modelo conceitual das relações entre fatores envolvidos.

4.1. FATORES GENÉTICOS

A partir das observações de campo e experimentos em câmaras, verificou-se que a resposta aos poluentes varia entre espécies de mesmo gênero e entre variedades de uma espécie. Isso se deve basicamente à variabilidade genética que também influencia características morfológicas, fisiológicas e bioquímicas. Os poluentes podem portanto agir como mecanismos de pressão seletiva em populações naturais. Além disso as plantas não apresentam, necessariamente, sensibilidade similar a vários poluentes: por exemplo, algumas espécies são sensíveis a fluoreto e resistentes a dióxido de enxofre.

Existem registros de variações na resposta de variedades de plantas ornamentais, culturas de hortaliças, batata, tomate, milho, algodão, soja, sorgo, fumo, trigo e espécies de pinheiros (Stern, 1976; Heggstad & Heck, 1971).

São bem conhecidas as variações de efeitos de fluoretos em variedades de gladiolos, e a susceptibilidade diferencial de linhagens de pinheiro branco, frente a ozona, SO₂ e fluoreto. Mais bem estudadas foram as diferenças em variedades de

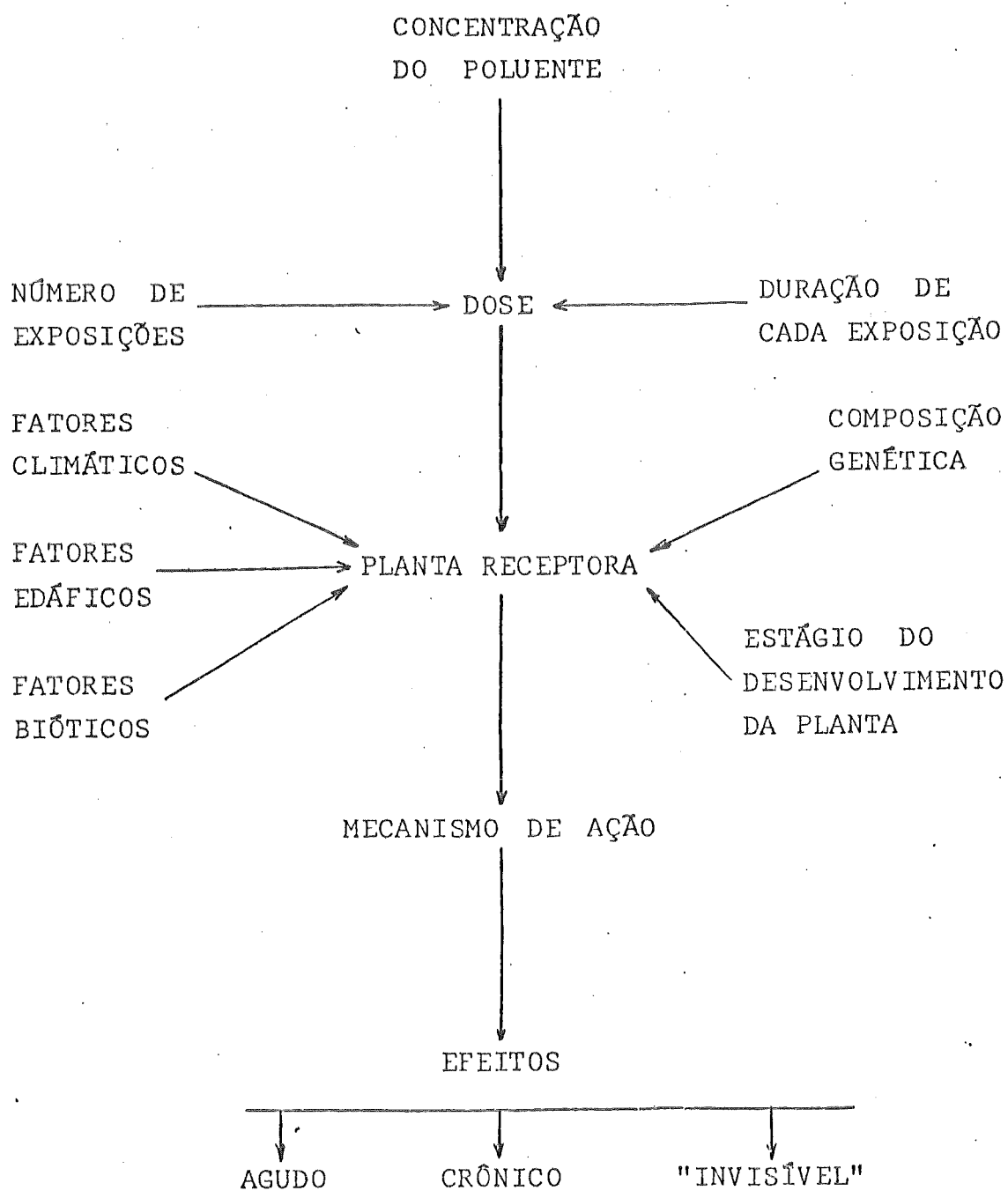


Fig. 04 - Modelo conceitual dos fatores envolvidos nos efeitos da poluição atmosférica sobre a vegetação (in Stern, 1976).

fumo. Em Connecticut, nos EUA, os danos em variedades suscetíveis de plantações de fumo permitiram o desenvolvimento de linhagens mais resistentes para fins comerciais. A variedade Bel W₃ muito sensível, e outras variedades de acabamento de charutos, são amplamente utilizadas como indicadores biológicos de poluição.

Em cebola verificou-se que a sensibilidade à ozona, em duas linhagens, é controlada por um único par de genes: o gene resistente é dominante e promove o fechamento dos estômatos quando exposta à ozona, impedindo assim a injúria de ocorrer, enquanto que na linhagem sensível os estômatos permanecem abertos. Este tipo de mecanismo de resistência deve ser utilizado por outras espécies vegetais.

4.2. FATORES CLIMÁTICOS

Os efeitos do clima sobre a resposta de plantas sensíveis à poluição atmosférica, tem sido estudados, principalmente sob condições de laboratório, envolvendo um fator isoladamente e um ou dois efeitos específicos (injúria em geral). É necessário um melhor entendimento de como os fatores climáticos afetam a resposta das plantas a poluentes específicos, antes que se possa interpretar adequadamente os fatores que afetam a injúria na natureza.

As condições ambientais antes, durante e após a exposição de plantas a poluentes atmosféricos, pode alterar sua resposta. A sensibilidade de plantas pode mudar em função de pré-condições existentes durante o crescimento, principalmente nos três dias que antecedem a exposição. Porém as condições durante a exposição podem ser extremamente críticas.

a. duração de luz - fotoperíodo

O fotoperíodo dentro de um prazo de 24 horas, controla certos aspectos de crescimento e desenvolvimento vegetal. Experimentos realizados sugerem que, para

ozona e outros oxidantes, a sensibilidade das plantas é maior quando são cultivadas num fotoperíodo de 8 horas do que de 16 horas, sem influência da temperatura ou idade da planta, pelo menos para algumas espécies (Stern, 1976).

Experimentos com fluoreto mostram que a acumulação de F^- pelas folhas continua na ausência de luz, quando os estômatos se fecham, embora a uma taxa mais reduzida. Entretanto, observou-se que em plantas expostas no escuro, os primeiros sintomas de injúria aparecem em folhas com apenas metade do F^- acumulado, se comparado com folhas de plantas expostas na luz, quando os primeiros sintomas aparecem (Benedict et al. 1965). Tais resultados sugerem que o F^- acumulado à noite é mais fitotóxico que aquele acumulado durante o dia. Outros experimentos mostram que após exposição ao HF no escuro, a planta desenvolve rápida e intensamente injúrias foliares, quando é transferida para a luz. É possível que ocorra alguma mudança metabólica dentro da folha que a torna mais susceptível ao HF. Esse efeito parece ser inibido no escuro sendo desencadeado ou ativado na luz.

Na situação real de fotoperíodos de 12 horas podem ser úteis os registros separados de concentração de poluentes de dia e à noite, principalmente em modelos para previsão de impacto de exposição, a poluentes, de populações de vegetais (Mac Lean, et al, 1982).

b. intensidade luminosa

A intensidade luminosa parece afetar diferentemente a sensibilidade das plantas, dependendo da espécie e do poluente. Por exemplo, feijão submetido a ozona, parece aumentar a sensibilidade com a diminuição da intensidade luminosa, (4000 a 900 fc) enquanto que a sensibilidade ao PAN aumenta com aumento da intensidade luminosa. Parece haver uma interação entre

luz e umidade relativa na sensibilidade de plantas à ozona: altas intensidades luminosas aumentam a sensibilidade de plantas a baixas umidades (60%), sendo menos importante a luz em condições de alta umidade (>80%). Tais resultados mostram a dificuldade em se delinear generalizações baseadas em poucos estudos (Stern, 1976).

A intensidade luminosa afeta diretamente a resposta das plantas ao O_3 , SO_2 e mesmo à mistura. A resposta foi muito acelerada quando as plantas eram previamente mantidas no escuro e a baixas temperatura e umidade (Yamazoe & Mayumi, 1977).

Em geral, à exceção do dióxido de nitrogênio, as plantas expostas a poluentes no escuro são mais resistentes. A baixas intensidades de luz a resposta da planta está intimamente relacionada com a abertura estomática. Entretanto, a partir de 1000fc de intensidade luminosa, em que os estômatos estão totalmente abertos, a quantidade de luz deve ter outro efeito sobre a resposta da planta ao poluente. O NO_2 parece constituir uma exceção, já que as plantas são mais sensíveis à noite do que de dia. Em situações extremas de umidade do solo e alta intensidade luminosa, o tabaco parece ser mais sensível ao SO_2 sob 50% de sombreamento, do que sob o sol. (Stern, 1976; Heggstad & Heck, 1971).

c. qualidade da luz

Muito pouco foi estudado acerca da sensibilidade de plantas em diferentes faixas de comprimento de onda. Porém, muitos artigos sugerem uma sensibilidade diferencial entre plantas crescendo em estufas, em câmaras de crescimento e ao ar livre. Algumas dessas diferenças podem ser devidas a variações na qualidade da luz (Lewis & Brennan, 1977).

d) Temperatura

Abaixo de 5°C as plantas perdem sensibilidade a poluentes atmosféricos. Em geral, a sensibilidade a oxidantes aumenta com aumento da temperatura, até cerca de 30°C. Entretanto, há registros de que esta relação varia com a idade da planta. O regime de temperatura existente durante o crescimento da planta parece ser mais importante do que a temperatura de exposição ao poluente, embora isso varie com a espécie.

É praticamente impossível separar o efeito da temperatura no momento da exposição, da intensidade luminosa, já que existe uma alta correlação entre os fatores. Alguns trabalhos demonstraram que sob condições controladas de luz e temperatura a sensibilidade de cresce com aumento da temperatura de exposição, entre 17° e 30° C. Para feijão, no entanto, o regime térmico durante o crescimento afeta a resposta da planta a diferentes temperaturas de exposição, assim como as doses em que a planta é sensível. Isso sugere que feijão comum tem sua sensibilidade a ozona bastante influenciada por muitos fatores ambientais. (Stern, 1976).

O regime térmico parece influenciar a resposta de outras espécies, como *Fraxinus pennsylvanica*, à exposição de SO₂, sendo maior a assimilação do poluente quando a planta é mantida a temperaturas mais elevadas. Porém, a variação da temperatura durante o crescimento das plantas tem um efeito mais expressivo nas taxas de crescimento relativo do que a variação das concentrações de SO₂ na exposição, evidenciando a importância das condições ambientais que predominam, sobre as respostas das plantas ao SO₂. (Shanklin & Kozlowski, 1984).

e) umidade

As observações de campo em geral sugerem que as plantas são mais sensíveis a poluentes atmosféricos em altas umidades. Entretanto estas observações não se param os efeitos durante o crescimento daqueles durante a exposição. As pesquisas já feitas suportam a tese de que a sensibilidade a poluentes atmosféricos aumenta à medida que a umidade relativa de exposição aumenta, embora seja necessária uma variação de umidade maior que 20%, antes que se observe alguma diferença de resposta. Por exemplo, pinheiro virgínia tem maior sensibilidade a ozona quando exposta a condições de umidade mais elevada - 85% - do que a 60%. Gladiolo parece ser mais sensível do fluoreto na medida em que a umidade relativa sobe de 50 a 80%, e quando a umidade é reduzida a praticamente zero, há perda de sensibilidade de até 90%, para SO₂. (Stern 1976).

Um estudo experimental foi desenvolvido para se avaliar os efeitos, a nível fisiológico, de exposições de SO₂ e a influência da umidade relativa. Verificou-se que a redução fotossintética induzida pelo SO₂ resulta principalmente do aumento da resistência do mesófilo ao CO₂. Tal efeito é mais evidente em condições de alta umidade. Em baixas umidades, a menor sensibilidade das plantas ao SO₂ deve-se provavelmente à menor assimilação do poluente. (Barton et al., 1980).

Em outro experimento foi avaliada a resposta a nível de estômato, de exposições a O₃ e/ou SO₂ em dois regimes de umidade. Verificou-se respostas mais rápidas em condições de 50% de umidade quando comparado com 90% de umidade (Elkiey & Ormrod, 1979).

As condições de umidade e presença de neblina foram

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

avaliadas em relação à resposta de várias espécies a fluoretos. Verificou-se que unidades elevadas (75 a 85%) não influenciam significativamente a resposta das plantas, tanto ao fluoreto gasoso (HF) como ao fluoreto particulado (criolita).

Entretanto a presença de neblina altera substancialmente a resposta das plantas a ambas as formas de flúor. A criolita, por exemplo, é acumulada nas folhas numa eficiência 4 a 8 vezes maior na presença de neblina, quando comparado com a assimilação de HF. A forma gasosa de fluoreto é 60 vezes mais assimilável (e portanto mais tóxica) que a criolita na ausência de neblina, sendo que esta diferença diminui para 10 a 20 vezes com neblina na exposição. A acumulação de flúor de origem gasosa não é afetada pela presença de neblina, porém a toxicidade do poluente é elevada em até 4 vezes. Esses resultados demonstram a importância da interação entre poluente e o ambiente quando estão presentes formas diferentes de flúor na atmosfera (Mc Cune et al., 1977).

f) dióxido de carbono

A concentração de CO_2 dentro da folha influi na ação dos estômatos, e portanto deve afetar a sensibilidade da planta aos poluentes. Alguns estudos em laboratório demonstram que, de fato, a susceptibilidade a O_3 e SO_2 é reduzida quando as plantas são submetidas a altas concentrações de CO_2 (Heck & Dunning, 1967, Carlson, 1983). A proteção dada pelo CO_2 contra a ação de poluentes parece se dar através da indução ao fechamento estomático (Stern, 1976).

É sabido que concentrações de CO_2 acima dos níveis normais, têm efeito estimulador na fotossíntese. Experimentos de laboratório demonstraram que este efeito estimulador de CO_2 pode amenizar os efeitos de in

júria foliar por poluentes como NO_2 , SO_2 e O_3 , também via indução do fechamento estomático (Carlson, 1983).

Nas matas de San Bernardino (EUA) verificou-se uma correlação positiva entre as concentrações atmosféricas de ozona e CO_2 . O efeito estimulador do CO_2 pode estar compensando, total ou parcialmente, a injúria causada por ozona, embora dependendo de outros fatores ambientais, além da concentração do poluente. Fica claro que esse potencial de melhoria dos efeitos da poluição atmosférica deve ser considerada em qualquer investigação que busque estender e predizer os efeitos de poluentes nas plantas (Coyne & Bingham, 1977).

g) combinação de fatores

Experimentos demonstraram que espécies reagem diferentemente frente às condições ambientais como luz, temperatura e umidade, em relação à ozona.

Tabaco por exemplo, é mais sensível quando cresce sob alta intensidade luminosa e exposta a intensidade média, enquanto feijão é mais sensível quando cresce sob baixa intensidade e então exposta em altas intensidades. Para temperatura, o fumo parece ser mais sensível quando a temperatura de exposição diminui, enquanto feijão é mais sensível com aumento da temperatura de exposição, com reversão abaixo de 21°C . Para umidade, o tabaco não mostrou alteração de sensibilidade até valor de 90%, enquanto feijão em geral foi mais sensível com aumento de umidade durante o crescimento, também com reversão a umidades muito baixas.

Por outro lado, as duas espécies responderam similarmente sob condições de exposição para temperatura e umidade, aumentando a sensibilidade quando au

mentam os parâmetros.

Nesses experimentos a resposta da planta é uma integração das condições ambientais que prevalecem tanto durante o crescimento como na exposição. Durante o crescimento, os fatores parecem afetar a resposta da planta lentamente, através de mudanças na morfologia e fisiologia foliares - condicionamento fisiolôgico. Durante a exposição as condições ambientais provavelmente afetam processos mais rápidos de resposta, tais como abertura estomática e potencial de água na folha.

Acredita-se que as várias interações associadas com ambientes de exposição estão vinculadas primariamente à abertura estomática e com mudanças no potencial hídrico das folhas. É possível que mudanças de relações no "pool" metabólico (como carboidratos solúveis) possam ser engatilhadas por condições de exposição, e assim afetar a resposta.

De outro lado, acredita-se que as várias interações associadas com ambientes no crescimento estão vincu-ladas a mudanças na estrutura de membrana, incluindo componentes lipídicos e ligações sulfidrila das proteínas. Tais mudanças estão relacionadas, na maioria das espécies, a várias tensões negativas e refletem-se em mudanças de constituintes do "pool" metabólico.

As interações entre as condições de crescimento e exposição são difíceis de explicar, porque refletem alterações variáveis em dois mecanismos primários no controle da resposta das plantas, a ozona - (Dunning & Heck, 1977).

h) mistura de poluentes

Um dos grandes obstáculos ao entendimento dos efei

tos de poluentes sobre plantas, é a falta de informações acerca de possíveis interações planta-poluente (adição, antagonismo, sinergismo), quando ocorrem misturas de poluentes na atmosfera (Mudd & Kozlowsky, 1975). Os primeiros estudos indicavam que não havia interações, ou então eram antagônicas. Menser e Heggstad (1966) indicaram pela primeira vez uma interação positiva quando submeteu tabaco Bel W₃ a misturas de ozona e SO₂ em concentrações não danosas em separado. Em seguida muitos outros estudos foram realizados e que confirmam os primeiros resultados. Algumas espécies vegetais mostram interações mais do que aditivas a misturas de ozona e SO₂ em certas proporções, registrando-se redução de crescimento, rendimento e produtividade. Além disso, o tipo de injúria causado pela mistura de gases varia no tempo, ou seja, desenvolve-se injúria do tipo SO₂ quando o experimento é realizado nas primeiras horas da manhã, enquanto mostra sintomas do tipo O₃ se a exposição ocorre mais tarde (Yamazoe & Mayumi, 1977).

Tingey et al., (1971) demonstraram que misturas de NO₂ e SO₂ causam injúria foliar em concentrações não danosas em separado. Os resultados preliminares com misturas de poluentes sugerem que as interações não ocorrem com todas as proporções de gases, e talvez possam explicar as inconsistências entre os resultados obtidos em laboratório, com apenas um poluente, e as observações feitas no ambiente natural (Reinert et.al., 1975).

i) efeitos diurnos

As plantas são, em geral, mais sensíveis do meio ao final da manhã e no início da tarde. Sob certas condições e dependendo da maturidade da folha, pode haver uma perda de sensibilidade no meio dia. Esse efeito do horário do dia tem a haver com todos os

efeitos do ambiente sobre os processos fisiológicos da planta, que afetam diretamente a sensibilidade das plantas aos poluentes atmosféricos (Heggestad & Heck, 1971).

4.3. FATORES EDÁFICOS

O solo, a água e a fertilidade afetam a sensibilidade das plantas aos poluentes atmosféricos, porém poucos trabalhos foram feitos nesse campo. Hoffman, et al., (1973) verificaram que ozona provocou menor injúria em plantas de feijão, quando aumentava-se o déficit de água no solo. Possivelmente o déficit de água durante o crescimento e a exposição da planta aos poluentes constitui o fator ambiental mais significativa na resposta das plantas aos poluentes. A umidade e a disponibilidade de água do solo são os dois fatores primários no controle do estresse hídrico na planta. A importância relativa dos dois fatores é difícil de separar em condições naturais. As secas durante o crescimento causam mudanças fisiológicas que aumentam a resistência das plantas a injúria por poluição, enquanto que seca durante a exposição causa uma redução da abertura estomática, e portanto uma menor assimilação de poluentes. A ozona pode provocar fechamento estomático em algumas plantas apenas quando mantidas em estresse hídrico. Muitos pesquisadores têm recomendado eliminar a água em estufas e campos irrigados durante os períodos de maior potencial de poluição (Stern, 1976).

Não é bem entendida ainda a importância da fertilidade do solo na sensibilidade das plantas aos poluentes atmosféricos, mas a disponibilidade iônica deve ter seu papel. A nutrição de nitrogênio tem recebido a maior atenção, porém os resultados são conflitantes. Muitos estudos sugerem que as plantas crescendo na presença de doses mínimas de nitrogênio são mais sensíveis. Por outro lado, outros estudos mostraram plantas com maior sensibilidade se mantidas em

concentrações ótimas de nitrogênio, sendo menos sensíveis sob baixa ou alta nutrição por nitrogênio. Foram verificadas também interações entre fósforo e potássio, e aumento de sensibilidade em plantas mantidas em altos níveis de fósforo ou potássio (Stern, 1976; Heggstad & Heck, 1971).

Plantas são menos sensíveis quando mantidas em solos de textura densa, possivelmente devido a uma queda na tensão de oxigênio.

4.4. OUTROS FATORES

A interação entre poluentes e vários agentes biológicos e seus efeitos sobre a sensibilidade das plantas tem sido objeto de diversos estudos. As plantas frequentemente sofrem mais de uma doença ao mesmo tempo. Existe um tipo de interação múltipla de patógenos que recentemente têm interessado aos patologistas, que é a interação entre parasitas e poluentes atmosféricos. Atualmente ainda pouco se sabe acerca dos efeitos dos poluentes sobre doenças parasitárias em plantas, tendo-se apenas observações isoladas. Os poluentes podem promover um aumento ou diminuição do parasitismo, através de sua ação direta sobre o parasita. Os efeitos podem ainda ser indiretos, através de alterações no hospedeiro induzidas pela poluição, ou por mudanças em outros aspectos do ambiente.

Heagle (1973) afirma em seu estudo, que a maioria dos organismos patogênicos induz proteção contra injúria por ozônio na planta hospedeira. Em geral, a poluição inibe doenças por fungos, mas aumenta em muito o parasitismo por *Botrytis cinerea* e *Armillaria mellea* em muitas plantas.

Há registros de aumento de parasitismo por fungos em folhas de hortaliças cobertas por poeira calcárea (Manning, 1971).

Dados de efeitos de poluentes sobre doenças causadas por bactérias, nemátodos e vírus são praticamente inexisten

tes.

Atualmente há evidências de que organismos do solo também podem ser afetados por poluição. Ozona pode deprimir a nodulação de *Rhizobium* em raízes de feijão, enquanto que SO_2 e O_3 podem aumentar a densidade de propágulos de fungos na rizosfera. Pode ocorrer queda no número total, mas aumento na variedade de nemátodos em solos onde as árvores foram danificadas por SO_2 . Todos os dados são ainda fragmentários, sendo necessários maiores estudos sobre efeitos de poluentes em organismos edáficos em geral, e em doenças nas raízes e veiculadas pelo solo.

Foi realizado um estudo sobre o problema do declínio do Pinheiro Ponderosa em relação a oxidantes e várias espécies de besouros de cortiça. Parece que os besouros infestam árvores injuriadas por oxidantes aumentando a taxa de declínio. A poluição em árvores sensíveis pode resultar num aumento de predação por percevejos e outros insetos, causando por fim a senescência e queda precoce das folhas (Heggestad & Heck, 1971).

A sensibilidade das plantas também está condicionada à maturidade das folhas. A maioria dos trabalhos publicados sobre ozona e SO_2 indicam que as folhas são mais sensíveis quando encontram-se 70% expandidas. As folhas jovens são mais sensíveis ao PAN e H_2S , enquanto que as folhas maduras são mais sensíveis a outros poluentes. Em pinheiro branco, as acículas de 2 anos parecem ser as mais sensíveis (Stern, 1976).

5. INTERAÇÃO ATMOSFÉRICA DE POLUENTES

Contaminação do ar se inicia com a emissão de certos gases e partículas na atmosfera. As principais fontes de contaminação são provenientes do processo de combustão e seus produtos. A combustão é uma reação de oxidação onde o combustível é um hidrocarboneto e ocorre liberação de energia. Os processos de combustão têm pelo menos três características comuns: liberação de energia; a maioria dos combustíveis utilizados (madeira, carvão, óleo e gás natural) têm como principais produtos de combustão óxidos de carbono e óxidos de hidrogênio (dióxido de carbono e água); a combustão geralmente origina quantidades menores de combustível parcialmente oxidado, tais como monóxido de carbono, olefinas e hidrocarbonetos, que eventualmente não reagiram. A exaustão de gases originada pela combustão pode conter óxidos de enxofre provenientes de pequenas quantidades de compostos de enxofre existentes no combustível. Óxidos de nitrogênio também são produzidos devido às altas temperaturas alcançadas durante a combustão, as quais promovem a oxidação do nitrogênio contido no ar. Material particulado também pode estar presente nos produtos da combustão, também pelos processos químicos.

Curiosamente, a maior preocupação são os produtos secundários da combustão visto que CO_2 e H_2O , dos quais totalizam 95% dos produtos da reação, não são atualmente considerados prejudiciais à saúde. A atmosfera próxima a centros urbanos e industriais contém, pelo menos, maiores concentrações de CO, olefinas e outros hidrocarbonetos, SO_x (principalmente dióxido de enxofre), NO_x e material particulado.

Nos Estados Unidos a maior fonte dos poluentes CO, hidrocarbonetos e NO_x , em áreas urbanas, é o automóvel. A contribuição do automóvel na exaustão de SO_x e material particulado é bastante variável devido às diferenças dos combustíveis utili

zados. (Schuck, 1973).

 CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL

 BIBLIOTECA

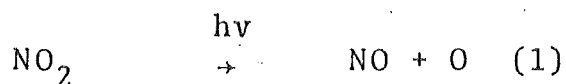
5.1. FUMAÇA FOTOQUÍMICA

Até aqui não foram consideradas as interações entre poluentes, apenas suas fontes de emissão, tais interações acrescentam vários fatores novos ao problema da poluição visto que algumas reações tendem a aumentar substancialmente a toxicidade da mistura atmosférica dos contaminantes. Além dos poluentes CO , SO_x e material particulado com efeitos comprovadamente prejudiciais à saúde, há os óxidos de nitrogênio, emitidos principalmente na forma de óxido nítrico (NO), que inibe a taxa de crescimento da vegetação e provavelmente combina com a hemoglobina humana de maneira similar ao CO , embora não tenham sido provavos efeitos prejudiciais à saúde associados a concentrações ambientes de NO . Reconhecidamente o maior problema é que certas interações atmosféricas rapidamente convertem NO ao dióxido de nitrogênio (NO_2). Atualmente os níveis ambientes de NO_2 em áreas urbanas têm mostrado produzir efeitos adversos à saúde.

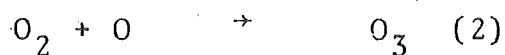
A maioria dos hidrocarbonetos emitidos durante a exaustão da combustão apresentam concentrações ambientais abaixo dos limites considerados prejudiciais ao ecossistema. Como exceção existe o etileno, um produto principal da combustão do automóvel, presente em altas concentrações atmosféricas dentro e próximo a áreas urbanas. É responsável por alterações no processo de maturação de certos tipos de vegetação e resulta em grandes perdas econômicas. O maior problema associado com hidrocarbonetos é novamente relacionado a interações atmosféricas, criando vários derivados tóxicos para o homem.

As interações atmosféricas as quais conduzem à formação de novas espécies tóxicas e que promovem a rápida oxidação do NO ao NO_2 , têm uma base comum; esta base relaciona-se à absorção da energia solar por NO_2 . Apesar da maioria do NO_x ser emitida na forma de óxido nítrico (NO), uma pequena porcentagem desse contaminante existe depois da diluição atmosférica

na forma de NO_2 que é um ávido absorvente de luz ultravioleta que alcança a superfície terrestre. Tal absorção de energia causa uma ruptura das ligações químicas e formação de duas espécies - NO e oxigênio atômico.



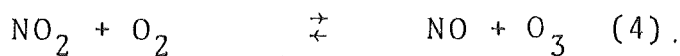
Esta reação é rápida. A reação no sentido inverso é bastante lenta para ser significativa quando a concentração de NO é baixa. Entretanto, quando o NO_2 atmosférico está em concentrações baixas, átomos de oxigênio reagem com O_2 para formar ozona.



A ozona reage instantaneamente com NO para formar novamente O_2 .

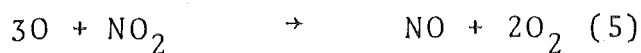


Esta rápida reação fotoquímica cíclica produz um estado de equilíbrio;



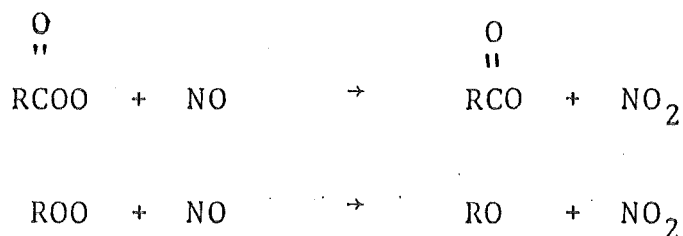
e não há aumento de ozona na camada atmosférica baixa.

Entretanto, se a concentração de NO é maior que o normal, devido à queima de combustíveis, haveria uma diminuição de ozona na atmosfera, e um aumento na concentração de NO_2 ; este último em níveis anormalmente altos, pode reagir com oxigênio atômico para produzir NO novamente.



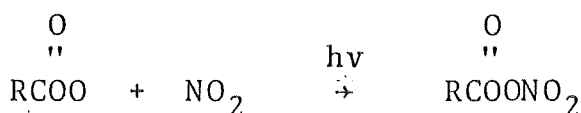
Porém, a situação muda radicalmente se hidrocarbonetos gasosos estão presentes na atmosfera: na reação (4) no sentido inverso, o NO reage com o hidrocarboneto para formar NO_2 , sem

destruir a ozona;



e ocorre a formação de produtos de oxidação de hidrocarbonetos, tais como aldeídos e cetonas, além da acumulação de ozona.

O dióxido de nitrogênio pode reagir com fragmentos de hidrocarbonetos para formar o PAN, assim como outros produtos. (Dugger & Ting, 1970a.).



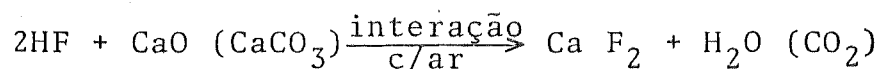
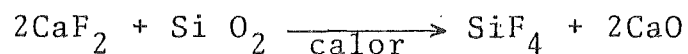
Em uma atmosfera onde são queimados combustíveis contendo enxofre, ocorre a formação de SO_2 , que por interação com hidrocarbonetos, é convertido a SO_3 , que por sua vez reage com o vapor d'água da atmosfera, originando o ácido sulfúrico em aerossol (H_2SO_4) um componente visível do "smog" fotoquímico.

Os hidrocarbonetos aromáticos em interações atmosféricas absorvem pouco a energia solar, insuficiente para romper ligações, mas suficiente para que o composto aromático adquira um alto estado energético, permitindo a transferência de energia para o oxigênio, que por seu lado pode atacar outros hidrocarbonetos da mesma forma que os átomos de oxigênio e ozona. Outra característica dos hidrocarbonetos aromáticos que deve ser considerada é a sua habilidade em formar aerossóis na ausência de SO_x (Schuck, 1973).

Os fluoretos em geral encontram-se em concentrações baixas na atmosfera a não ser em áreas circundantes de fontes de poluição.

As formas gasosas do flúor emitidas no ar incluem flúor (F_2), ácido fluorídrico (HF), tetrafluoreto de sílica (SiF_4) e ácido fluossilícico (H_2SiF_6). As principais fontes de emissão incluem siderúrgicas de alumínio e aço, fábricas de vidro, tijolos, cerâmicas e fertilizantes fosfatados. Quando o fluoreto

mineral tal como fluorita (CaF_2) e criolita ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$) estão presentes mesmo em traços ou como componentes principais das matérias primas dos processos de manufatura, nos quais altas temperaturas são utilizadas, um ou mais dos compostos voláteis são emitidos para a atmosfera. O elemento fluoreto é bastante reativo para permanecer não combinado no ar por longo tempo, podendo algumas vezes ser encontrado nas vizinhanças imediatas de processos de alta energia-alta temperatura, tais como células de redução eletrolítica na manufatura do metal alumínio. Na presença de compostos de sílica, SiF_4 é formado e emitido para a atmosfera. Pode ser subsequentemente hidrolisado para formar fluoreto de hidrogênio, o qual pode agir como gás poluente. Mais adiante pode reagir para formar fluorita (CaF_2), um composto estável e insolúvel que se deposita sobre a vegetação circundante, para ser ingerido por animais herbívoros.



Na manufatura de fertilizantes fosfatados, fluorapatita $3\text{Ca}_3 (\text{PO}_4) \cdot \text{Ca F}_2$ está frequentemente presente. O teor de flúor no minério é geralmente acima de 3%. Quando o minério é tratado com H_2SO_4 libera ácido fosfórico, HF gasoso, SiF_4 , $\text{H}_2 \text{SiF}_6$, e outras substâncias similares são formadas e emitidas para a atmosfera a menos que removidas por algum processo de controle. Esses compostos podem agir diretamente como gases, ou agir através de seu hidrolisado ou produto de reação (Stern, 1976).

6. ESTUDO DO DIÓXIDO DE ENXOFRE

6.1. CONSIDERAÇÕES QUÍMICAS

a) Estudos Laboratoriais

A solubilidade de SO₂ em água é 228 g/l a 0°C. Isto é equivalente a dissolver 80 volumes de SO₂ em um volume de água. SO₂ é bastante solúvel em alguns solventes orgânicos.

Hidratação de SO₂ é bastante rápida:



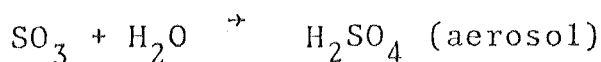
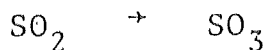
a 20°C e força iônica 0,1M. Na presença de surfactantes a taxa de absorção de SO₂ em água decai porque o SO₂ é aderido na camada surfactante.

Há uma dúvida considerável sobre a existência de H₂SO₃ em solução, assim a espécie de enxofre não ionizada dissolvida em água é SO₂.



b) Estudos Atmosféricos

SO₂ é o principal composto emitido na atmosfera. Pode ser oxidado a SO₃ o qual forma H₂SO₄ quando hidratado.



A relação entre SO_2 e sulfato não é linear: em baixas concentrações de SO_2 , o sulfato aumenta proporcionalmente ao SO_2 , mas em altas concentrações de SO_2 não há um aumento maior de sulfato.

A oxidação de SO_2 a H_2SO_4 aerosol é grandemente aumentada na presença de NO e 2-penteno. Tal aumento é indubitavelmente um ramo do mecanismo para a produção do "smog" fotoquímico, mas o oxidante real envolvido ainda é desconhecido.

A reação de SO_2 ou sulfato com plantas depende de sua atividade em solução. Foi estimado por Thomas et al. (1943) que o sulfato é 30 vezes mais tóxico que SO_2 . Assim, o grau de oxidação de SO_2 a sulfato na atmosfera têm consequências importantes, considerando a planta como receptor (Mudd & Koslowski, 1975).

6.2. SINTOMATOLOGIA E DOSES FISIOLÓGICAS

Como já foi descrito no item 3.1.4, o tipo mais comum de injúria aguda causada por SO_2 é a clorose e algumas vezes o tecido afetado é escuro.

Em geral acredita-se que a injúria por SO_2 depende de sua entrada através dos estômatos os quais deverão estar abertos por tempo suficiente para expor as plantas à injúria.

As folhas recém expandidas são as primeiras a mostrar injúrias, enquanto as mais jovens são menos afetadas.

As espécies sensíveis podem ser afetadas com concentrações de 0,05 a 0,5 ppm de SO_2 , expostas por 8 horas. Para exposições mais curtas (30 minutos) a concentração eleva-se para 1 a 4 ppm. As plantas resistentes requerem 2 ppm por 8 horas ou 10 ppm por 30 minutos. Esses valores valem para exposições a SO_2 puro, porém os efeitos podem ser maiores se SO_2 é administrado em combinação com outros poluentes.

Existem muitos dados na literatura acerca de concentrações "limiares" para SO_2 em plantas. Essencialmente o conceito estabelece que abaixo de uma certa concentração de SO_2 não ocorre dano, possivelmente porque a planta é capaz de metabolizar o SO_2 dissolvido em produtos não tóxicos. Uma vez excedida essa capacidade metabólica, os compostos tóxicos se acumulam e o limiar é atingido. A concepção de "limiar" foi incorporada na equação de O'Gara (1922) usada para descrever as condições para o desenvolvimento da injúria por SO_2 .

$$(C - C_r)_t = K \quad \text{onde:}$$

C = concentração de SO_2

C_r = concentração limiar

t = tempo em horas necessário para início de injúria

K = constante; a dose limiar.

A equação já foi modificada e aperfeiçoada porém os pontos essenciais são: (1) que abaixo de certa concentração não há dano, independente do tempo de exposição e (2) acima de certa concentração a injúria pode ser provocada pela combinação de concentração e tempos de exposição (Mudd e Koslowski, 1975).

6.3. EFEITOS FISIOLÓGICOS

6.3.1 - Abertura dos Estômatos

Segundo Unsworth et al. (1972), concentrações de SO_2 na faixa de 0,1 - 0,5 ppm estimulam a abertura dos estômatos. Isto, foi especialmente verdade em plantas com déficit de água onde estômatos tendiam a ser parcialmente fechados. Os autores relatam que SO_2 poderia mesmo causar abertura parcial dos estômatos no escuro. Esta estimulação da abertura dos estômatos poderia ser particularmente relevante em casos

de sinergismo de outros poluentes com SO_2 : SO_2 mantém aberto o estômato e facilita a entrada de outros poluentes. No sinergismo de SO_2 e O_3 reportado por Menser e Heggstad os sintomas foram principalmente aqueles de O_3 embora um aumento na abertura estomática com os poluentes O_3 e SO_2 não apresentasse consequências sérias, sendo mais visível na superfície foliar superior.

Porém os efeitos de SO_2 no estômato não parecem ser simples. Majernik e Mansfield (1972) têm relatado uma série de estudos dos efeitos de SO_2 e outras variáveis na abertura estomática. Os autores relatam que SO_2 estimulou a abertura estomática em umidades relativas maiores que 80%. (Mudd e Kozlowski, 1975).

6.3.2- Sinergismo

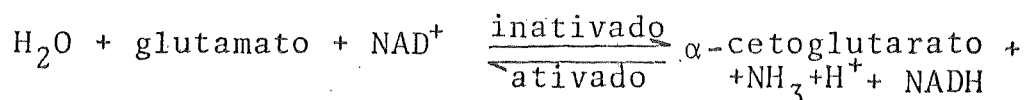
O sinergismo de SO_2 e O_3 causador de injúrias no tabaco foi primeiramente relatado por Menser e Heggstad (1966). Concentrações de gases foram da ordem de 0,03 ppm de O_3 e 0,25 ppm de SO_2 fumigados sob luminosidade, a 24-26° C e 80-100% de umidade relativa, por 2 a 4 horas. Estes resultados foram confirmados por MacDowall e Cole (1971). Os últimos autores determinaram as doses limiaries para os dois gases, sendo 20 pphm/hora para ozona e 300 pphm/hora para SO_2 . O sinergismo foi mais pronunciado nas doses limiaries para os dois gases (Mudd e Kozlowski, op.cit.).

6.3.3- Composição de Amino-Ácidos

Arndt (1970) avaliou o efeito da fumigação de SO_2 (0,24 ppm) nos amino-ácidos livres de *Phaseolus vulgaris* e *Trifolium repens*. Houve uma tendência de aumento do teor de amino ácidos em plantas fumigadas, mas não houve indicação que o aumento pudesse ser devido a apenas um ou dois amino-ácidos. O método de análise foi cromatografia de "papel"

quantitativo e pergunta-se se mais mudanças sutis poderiam ser detectadas por análise automática de amino-ácidos usando a coluna de troca iônica.

Jäger e Pahlich (1972) estudaram os efeitos do SO₂ no ácido glutâmico e glutamina dentre os amino-ácidos de plantas jovens de *Pisum sativum* e também mediram os efeitos na glutamato desidrogenase e glutamina sintetase. O efeito de 1,3 ppm de SO₂ por 24 horas foi diminuir a quantidade de glutamato (40-20% do controle) e aumentar a quantidade de glutamina (130-240% do controle). Glutamato desidrogenase foi ativada no sentido da aminação redutiva e inativada no sentido da deaminação oxidativa:



Não houve efeito aparente na glutamina sintetase. Em geral, o efeito da fumigação de SO₂ é diminuir o teor de proteínas das folhas fumigadas. Pahlich (1973) também estudou a atividade da glutamato oxalacetato transaminase em plantas fumigadas com SO₂ e encontrou que a forma mitocondrial da enzima é mais susceptível que a forma citoplasmática (Mudd e Kozlowski, 1975).

6.3.4- Fotossíntese e Clorofila

A ação do SO₂ no metabolismo da planta pode ser representada por uma drástica redução da assimilação líquida de CO₂, que se intensifica durante o segundo período de luz. A inibição da assimilação fotossintética de CO₂ é mais marcada em dias ensolarados que em dias com condições meteorológicas em alteração (Keller 1957). A habilidade de reaproveitar a atividade fotossintética total depende da intensidade e período de fumigação (Thomas e Hill, 1937; Vogl et al., 1964; Keller 1957, in Ziegler, 1975)

A fotossíntese em líquens é especialmente sensível a SO_2 . Por exemplo, *Parmelia sulcata* mostra fixação de CO_2 à saturação luminosa de 4000 lux, porém após três dias de fumação com SO_2 , mesmo a 9000 lux não se observou nenhuma assimilação líquida de CO_2 . (Pearson e Skye, 1965, in Ziegler, 1975). Ao contrário de cloroplastos isolados, cuja fixação de $^{14}\text{CO}_2$ é estimulada mesmo por mais de 1mM de SO_2 , o poluente abole completamente a fixação de $^{14}\text{CO}_2$ em *Usnea subfloridana* e *Parmelia physodes* a 0,4mM de SO_2 , e em *Lecanora conizaeoides* a 0,8mM de SO_2 . O sulfito somente é tóxico em pH3 a 4, no qual prevalecem os íons HSO_3^- ; em pH maior que 5 quase não são encontrados efeitos (Hill, 1971; Puckett et al., 1973; in Ziegler, 1975).

Em cloroplastos isolados, em concentrações de sulfito maiores que 1mM a fixação de $^{14}\text{CO}_2$ declina rapidamente e a 5mM somente há fixação de 20%. A inibição é competitiva com respeito ao HCO_3^- . Além disso, o modelo de fixação é trocado: as quantidades relativas de fosfoglicerato e açúcar-fosfatos decrescem, se aspartato e malato são aumentados (Libera et al. 1974). Pode-se assumir que esta mudança em relação ao tipo de fixação do ácido C_4 - dicarboxílico é causada pela sensibilidade marcadamente alta da enzima carboxilase ribulose difosfato, do que a da fosfoenolpiruvato carboxilase, ao sulfito. Um aumento no glicolato, tanto em regiões de folhas como em folhas inteiras, indica um aumento da síntese desse composto. Desde que a glicolato oxidase está localizada em peroxissomos* (Jackson e Volk, 1970, in Ziegler, op.cit.), uma

*peroxissomos: estrutura pouco maior do que o lisossomo, apresenta apenas uma única membrana externa e contém muitas proteínas, frequentemente em forma cristalina. Segregadas dentro destas estruturas estão as enzimas que formam e usam o peróxido de hidrogênio, daí o nome peroxissomo (Lehninger, 1984).

inibição da glicolato oxidase não pode ser levada em consideração nos cloroplastos.

Também existem muitas evidências de efeitos de SO_2 sobre a clorofila. Rao e LeBlanc (1966) mostraram que a exposição do líquen *Xanthoria fallax* causou a degradação da clorofila a feofitina. É sabido que o abaixamento de pH causa perda de Mg^{2+} da clorofila, formando feofitina, e portanto o efeito de SO_2 pode ser explicado pela acidificação que provoca. Grill e Haertl (1972) concluíram que a resistência de acículas de coníferas ao SO_2 depende de sua capacidade tampão. Assim, acículas mais velhas têm menor capacidade tampão na faixa ácida e são mais susceptíveis à injúria por SO_2 (Mudd e Kozlowski, 1975). Trabalhos com líquens e briófitas mostram que a clorofila pode ser degradada quando exposta a altas concentrações de SO_2 e alta umidade relativa, e sugerem que o SO_2 estaria agindo como ácido sulfuroso (Syrratt e Wanstall, 1963; Gilbert, 1969; in Mudd e Kozlowski op.cit.).

6.4. METABOLISMO DE SO_2

O enxofre é um nutriente essencial para plantas. Normalmente as plantas absorvem sulfato e usam esta fonte para formação de compostos essenciais, tais como cisteína e metionina em proteínas, glutathione, coenzima A, ácido lipóico, biotina, bases de ác. nucléicos contendo enxofre e "sulfoquinovose" (em sulfo-lipídeos). Na vasta maioria dos casos, o enxofre é requerido em seu estado reduzido. Presume-se que o sulfito seja um intermediário neste processo e que sulfito exógeno deveria se encaixar no esquema de redução do sulfato. Entretanto, há possibilidade de que a forma dos intermediários possa ser tal que, enquanto sulfato pode ser ativo do sulfito não pode. Se este for o caso, sulfito teria de ser convertido a sulfato antes de ser metabolizado. Todavia,

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
 L I B R E T O B I O C I A

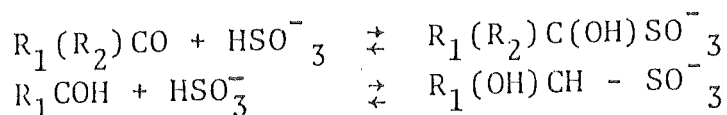
preparações de células livres de tecidos de planta são perfeitamente capazes de reduzir sulfito a sulfato. Na verdade, não existem indicações suficientes para determinar se o processo redutivo usa SO_2 dissolvido diretamente ou passa através do estado intermediário de sulfato.

Guderian (1970) têm feito interessantes comparações do dano por SO_2 , acumulação de enxofre, e capacidade fotossintética em folhas de *Alnus glutinosa* de diferentes idades. Em todos os casos o pico de atividade fotossintética coincidiu com o pico de acumulação de enxofre (a distribuição do enxofre em diferentes compostos não foi determinada). Entretanto, o pico de dano mudou das folhas mais velhas para as mais jovens, quando a concentração de SO_2 variou de 1 ppm para 2 ppm. No último caso, o dano máximo foi observado quando a fotossíntese (e acumulação de enxofre) foi máxima. Tais resultados demonstram que a hipótese da conversão de sulfito a sulfato como um mecanismo de proteção pode ser demasiado simples. Maiores complicações surgem com as descobertas de Guderian (1971), que o estado nutricional desempenha um importante papel na determinação de danos por SO_2 . Um aumento nos níveis nutricionais de Ca^{2+} e K^+ tendem a diminuir os danos, enquanto níveis de fosfato aumentam o dano (Mudd e Kozlowski, 1975).

6.5. EFEITOS BIOQUÍMICOS

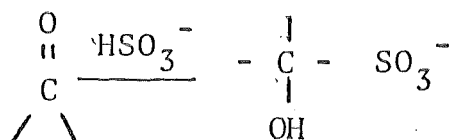
6.5.1. Aldeídos e Cetonas

O íon bissulfito pode reagir com aldeídos e cetonas, como mostramos a seguir:

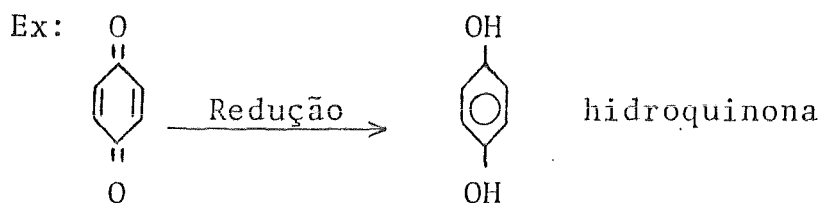


A posição de equilíbrio das reações favorece o sulfato

nato, especialmente no caso do aldeído. Estas reações podem afetar sistemas biológicos em pelo menos dois modos: a) re tirando intermediários metabólicos os quais tenham grupos carbonílicos; b) formando α - hidroxisulfonato, que é um inibidor enzimático. A relevância da reação com aldeídos e cetonas em materiais biológicos depende da taxa de reação de HSO_3^- com compostos carbonílicos em concentrações de HSO_3^- que podem ser encontradas na célula, e na posição de equilíbrio.



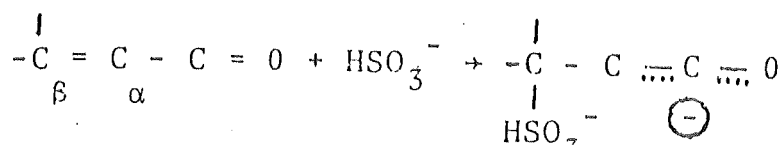
Também reagem com quinonas (diacetonas cíclicas que, em virtude de sua estrutura, podem se transformar, por meio de redução, em hidroquinonas, ou fenóis com dois grupos -OH). (Mudd, 1973 ; Lehninger, (1984).



p - Benzoquinona
(quinona amarela)

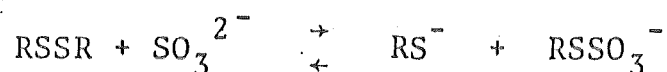
6.5.2. Compostos Olefínicos

A reação de sulfito com compostos olefínicos procede por um mecanismo de radical livre e normalmente produz áci dos sulfônicos. Também reage com compostos α , β insaturados (compostos que contêm uma ligação dupla carbono-carbono e uma ligação dupla carbono-oxigênio).



6.5.3. Dissulfetos

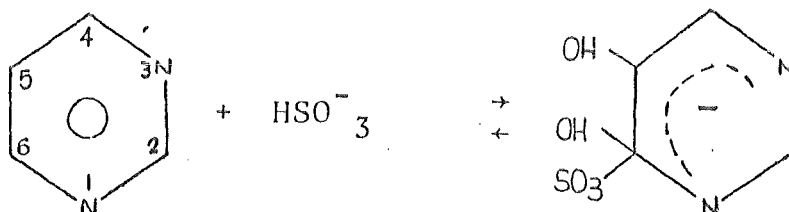
Sulfito reage com dissulfetos tais como cisteína com a produção de tiol e S - sulfonato.



A reação é reversível com compostos de baixo peso molecular tais como a cisteína, e com proteínas. Sulfito têm sido usado frequentemente como reagente necessário para romper as ligações dissulfídicas em proteínas. Tal reação pode participar no esquema de toxicidade do dióxido de enxofre. Têm sido publicado que o teor de sulfidrilas de acículas injuriadas por SO_2 é 2-4 vezes mais alta que em folhas controle (Grill e Esterbauer, 1972), mas ainda não foi determinado quão direto é este efeito. Talvez o metabolismo da folha seja modificado por SO_2 para produzir mais compostos SH (sulfidrilas), (Mudd e Koslowski, 1975).

6.5.4. Pirimidinas

Bissulfito reage com uracila ou citosina por adição na dupla ligação 5-6, formando derivados estáveis 5,6 dihidro - 6 - sulfonato (Shapiro et al., 1970; Hayatsu et al., 1970, in Mudd e Kozlowski, 1975). As reações são reversíveis, sendo favorecidas em pH fracamente ácido e reversas em pH fracamente básico.



Segundo Morrison e Boyd, 1972.

Entretanto, as concentrações de bissulfito utilizados nestes experimentos variaram de 1 a 3 M, e não se sabe se tais efeitos poderiam ser observados em concentrações muito menores que poderiam surgir por exposição da vegetação ao ar poluído por SO₂. Porém, Ma et al. (1973) publicaram que 0,075 ppm de SO₂ causam aberrações nos cromátídeos em "tubos de pólen" de *Traidescantia paludosa*. (Ma e Khan, 1976).

6.5.5. Enzimas

Além da reação de sulfito com ligações dissulfídicas de proteínas, há outros métodos de inativação enzimática. Os mecanismos sugeridos dependem da similaridade do sulfito com alguns outros ânions.

Ziegler (1972, 1973, in Ziegler, 1975) concluiu que a inibição da ribulose-difosfato carboxilase e fosfoenolpiruvato carboxilase pode ser parcialmente atribuídas à inibição competitiva pelo sítio do bicarbonato.

Mukerji e Yang (1974) também estudaram as inibições da fosfoenolpiruvato carboxilase por sulfito e também concluíram que a inibição é competitiva em relação ao bicarbonato. Os autores fizeram uma interessante comparação do sulfito, glioxal bissulfito, glioxilato bissulfito, e ácido α-hidroxipiridina - metanosulfônico. Somente o último não foi inibido talvez porque a inibição dependa do grupo eletronicamente "carregado", mas a parte da piridina é muito grande ou bastante hidrofóbica para entrar no sítio ativo (Mudd & Kozlowski, 1975).

Obs.; glioxalato $\text{OHC} - \text{C} \begin{matrix} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{O} \end{matrix} -$, produto da fotorrespiração.

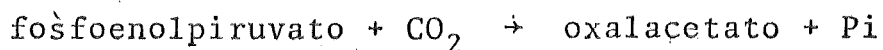
glioxal $\text{OHC} - \text{CHO}$

Ribulose difosfato carboxilase: catalisa a inserção do CO₂ e

a clivagem simultânea do açúcar de cinco carbonos (ciclo de Calvin).

O ciclo de Calvin (via C_3) consiste de reações interconectadas das vias de pentose fosfato e glicolítica onde é sintetizada a glicose.

Fosfoenolpiruvato carboxilase: Enzima responsável pela fixação de CO_2 por fosfoenolpiruvato em oxalacetato, reação que ocorre em células mesofílicas das folhas (via C_4).



A via C_4 é utilizada pela maioria das plantas dos trópicos. A fixação de CO_2 pela via C_4 possui um custo energético maior do que as plantas C_3 . Porém em C_4 a fixação de CO_2 é mais eficiente compensando o menor fluxo de CO_2 causado pelo fechamento dos estômatos em áreas tropicais.

Kamagawa e Fukui (1973) estudaram a inibição da fosforilose da batata e fosforilase do músculo de coelho por bissulfito. Foi descoberto que houve inibição competitiva em relação ao fosfato, glicose 1 - fosfato e arsenato. O efeito foi bastante específico para bissulfito, não ocorrendo efeitos com sulfato, azida e cianeto, porém ocorrendo algum com bicarbonato. Tal efeito foi explicado nos termos da estrutura dos ânions envolvidos (sulfito, arsenato, e carbonato), competindo pelo sítio de fosfato na enzima.

Obs.:

azida: Metal N_3 Ex.: NaN_3

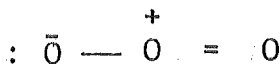
arsenato: AsO_4^{3-}

fosforilose: enzima participante na degradação do glicogênio e glicose 1 - fosfato (Lehninger, 1984).

7. ESTUDO DA OZONA

7.1. CONSIDERAÇÕES QUÍMICAS

A molécula de ozona é bastante reativa com um potencial de oxi-redução de aproximadamente + 2,1 volts^S (Thorp, 1954). Acredita-se que a espécie ativa seja uma forma fracamente iônica de átomos de oxigênio dispostos em sequência tal que sua estrutura de ressonância é:



Visto que a ozona é tão reativa, seria esperado que ocorresse decomposição rapidamente em atmosfera urbana. Realmente, parece que a decomposição e reações inversas podem definitivamente limitar a concentração final de ozona na atmosfera. Entretanto, a decomposição seria bastante dependente das condições atmosféricas globais.

7.2. SINTOMATOLOGIA E DOSES FISIOLÓGICAS

A primeira indicação de que poluentes atmosféricos, de fato, causavam injúrias em tecidos vivos surgiu de observações em plantas verdes. Durante os estudos clássicos por Haagen-Schmidt et.al. (1952), foi encontrado que alguns componentes no ar causavam necrose e manchas no tecido foliar de plantas; entretanto, nem todas as espécies apresentavam injúrias de maneira igual ou uniforme. A maioria dos trabalhos sobre poluição atmosférica em diferentes espécies de plantas têm sido executadas com apenas uma única conclusão sólida: algumas espécies são bem mais sensíveis à ozona que outras.

As modificações mínimas visíveis atribuídas à injúria

por ozona são necrose, clorose e/ou manchas variegadas na superfície superior foliar (vide item 3.1.4). Acredita-se que tais sintomas resultam da seguinte sequência de eventos: interação da ozona com alguns componentes da célula no tecido foliar; colapso da célula e água concentrada na vizinhança da interação; branqueamento da clorofila dentro da célula injuriada; e colapso da estrutura foliar em torno da célula.

De acordo com Taylor (1968) a atmosfera não poluída possui 0,01 a 0,02 ppm de ozona; em dias de ligeiro "smog" em Los Angeles, encontra-se 0,1 - 0,2 ppm, enquanto que os níveis mais elevados em ambientes urbanos atingem 0,5 - 0,8 ppm.

As plantas sensíveis, como tabaco e feijão produzem injúria visível em exposições por 2-3 horas a 0,1 ppm, enquanto que plantas resistentes como beterraba, rabanete e cenouras, apresentam injúria a concentrações acima de 0,35 ppm de ozona (Heck, 1968, in Heath, 1975).

A produção de injúria visível por ozona não tem relação linear com respeito à concentração, tempo de exposição ou a dose do poluente. Segundo Heck et al. (1966) a melhor representação da relação dose-efeito para ozona é uma curva sigmoide, havendo uma concentração ou tempo de exposição de finido, que é necessário antes que a injúria se inicie. A relação dose-efeito também varia no período do dia, ou seja, a injúria pode ser maior em certas horas do dia, decrescendo em outros períodos.

Por outro lado, a exposição crônica a baixas concentrações de ozona tem resposta diversa por parte da planta. Reich e Lassoie (1985) verificaram que, nessas condições, ocorre redução de crescimento, acúmulo de matéria seca e aumento da senescência foliar, sendo que as respostas da planta foram lineares com respeito às concentrações mantidas durante o tratamento.

7.3. EFEITOS FISIOLÓGICOS E BIOQUÍMICOS NOS EVENTOS INICIAIS DA INJÚRIA.

7.3.1 - Abertura dos estômatos

A relação dos estômatos no processo de injúria foliar por ozona embora ainda confusa e não totalmente entendida, estabelece que quando os estômatos se fecham a ozona efetivamente não entra na planta, e não causa injúria. Entretanto os problemas surgem quando o tamanho da abertura estomática varia sob condições experimentais variáveis durante a exposição das folhas. Em geral a altas concentrações de ozona, o efeito de "água concentrada" tem início, seguido de dessecação da folha, o que leva ao fechamento dos estômatos (Mansfield, 1973, in Heath, 1975).

Entretanto há dados controversos de que o controle estomático é influenciado pela espécie vegetal e as condições de crescimento, podendo haver efeitos na planta, mesmo que haja fechamento estomático. Por exemplo, em aveia, Hill e Littlefield(1969; in Heath, op.cit.) encontraram queda na fotossíntese, redução da transpiração, ausência de injúria visível e fechamento dos estômatos. Em pinheiro "ponderosa" verificou-se perdas fotossintéticas acima das reduções da condução estomática, sugerindo que a injúria ao parênquima, afetando os componentes da via de difusão de CO_2 , foi maior que o efeito nos estômatos (Coyne e Bingham, 1981).

7.3.2 - Efeitos na arquitetura foliar

Uma vez dentro do estômato, as moléculas de ozona devem passar para as células do parênquima paliçádico que é a principal área de dano (Dugger e Ting, 1970 a,b). O parênquima lacunoso ou mesófilo apresentam sinais de injúria apenas diante de injúrias severas por ozona. O parênquima

paliçádico possui uma razão superfície/volume mais elevada e que muda com a idade da folha. Se a razão superfície/ volume é crítica para injúria por ozona, essa razão poderia afetar a sensibilidade da planta ao poluente. De fato, muitas plantas apresentam uma variação de sensibilidade à ozona em relação à idade foliar, embora as razões para tal variação ainda não estejam esclarecidas (Mudd e Kozlowski, 1975).

7.3.3 - Barreiras citológicas e componentes bioquímicos

a) Parede Celular

A parede celular exerce a função de manter o potencial de pressão da célula — a força que induz à expansão celular.

Caso a parede celular seja danificada e sua função prejudicada, ocorrerá uma enorme alteração do metabolismo, incluindo perda de água, desequilíbrio iônico e destruição do plasmalema.

Há pouco na parede celular que possa ser facilmente alterado por ozona; principalmente, a parede contém carboidratos como hexoses polimerizadas em celulose. Existe entretanto, uma vasta quantidade de material da parede que ainda não foi pesquisado ou não é conhecido, incluindo amino-ácidos, resíduos de ácido galacturônico, ácido línico, e íons Ca^{2+} , os quais juntos formam um gel dentro da parede. A interação da ozona com esse gel poderia resultar em profundos efeitos em relação às propriedades de troca iônica da parede e permeabilidade da água. Atualmente não existem evidências que a parede celular ou seus componentes reajam com ozona.

Enzimas que estão envolvidas na síntese da parede

de celular, entretanto, são susceptíveis: Ordin et. al., (1964; in Heath, 1975), têm demonstrado que esses sistemas enzimáticos, incluindo sintetase polissacarídica UDP-glicose, são inibidas por exposição à ozona. De qualquer modo esses sistemas são inativados por reagentes sulfidríla.

b) Plasmalema e Permeabilidade

Muitos pesquisadores acreditam que o sítio primário do ataque de ozona nas células é o plasmalema. Tem sido demonstrado que ozona modifica os amino-ácidos (tais como cisteína, metionina, triptofano, tirosina, histidina, e fenilalanina), proteínas, ácidos graxos insaturados e resíduos de sulfidríla, todos os quais estão presentes no plasmalema. Além disso, o plasmalema é a primeira grande barreira com a qual a ozona entra em contato. (Heath, 1980; Mudd e Kozlowski, 1975).

Swanson et al, (1973) demonstraram que injúria extrema por ozona se manifesta por ruptura em larga escala das células paliçádicas formando um aglomerado do citoplasma no centro de células extensamente danificadas.

Este "aglomerado" é mais provavelmente devido à perda extrema de água da célula.

Foi verificada, também, que a introdução de ozona em cultura de algas (*Chlorella sorokiniana*) causa um aumento imediato do efluxo de íons potássio, medido com eletrodo para cátion (Heath 1975, 1980).

Assim, células ozonadas são mais permeáveis a K^+ , ainda que injúria da membrana em primeiro lugar

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

não pareça resultar em falha da capacidade osmo-
reguladora. Pode-se concluir que, pelo menos ini-
cialmente, a injúria da membrana por ozona pode
não significar uma deterioração geral, mas antes
um enfraquecimento dos sítios específicos de per-
meabilidade.

Coulson e Heath (1974) isolaram cloroplastos de
espinafre para estudar a interação de ozona com
membranas vegetais. Ozona borbulhada em uma sus-
pensão de cloroplastos inibe o transporte de elé-
trons em ambos os fotossistemas, sem desacoplar a
produção de ATP. Ozona não pareceu agir como um
inibidor da transferência de energia, visto que
a queda da produção de ATP e intermediários de
alta-energia, consequência da ozona, foi pratica-
mente paralela ao declínio no transporte de elé-
trons (Heath, 1975).

c) Bioquímica citoplasmática

Injúria invisível em plantas induzida por ozona
demonstrou ser dependente da idade de desenvolvi-
mento das folhas, afetando principalmente folhas
de idade intermediária. Há entretanto, evidên-
cias de injúrias sutis ou invisíveis, em folhas
mais jovens (Perchorowicz e Ting, 1974, in Heath
1975). Folhas jovens apresentam um aumento na
permeabilidade à glicose e um aumento no "pool"
de amino-ácidos livres após exposição à ozona.
Glater et al. (1962) concluíram que as células
diferenciadas mais recentemente dentro da folha
de tabaco demonstraram ser mais sensíveis a
"smog" (inespecífico), e que a injúria foi rela-
cionada à atividade metabólica das células. Pos-
teriormente concluíram que folhas mais velhas

(aquelas não particularmente sensíveis ao "smog") foram protegidas por áreas suberificadas que impediram a entrada de material gasoso.

Tomlison e Rich (1967, in Heath, 1975) reportaram que plantas de tabaco aumentaram o teor de γ -aminobutirato e diminuem o glutamato como resultado da exposição à ozona. Eles sugeriram que ozonização causaria a liberação de glutamato e este seria descarboxilado. Mas visto que outros aminoácidos aumentaram, eles concluíram que a síntese de proteínas havia provavelmente declinado. Em contraste, Lee (1966, in Heath, 1975) verificou que a injúria por ozona foi mais proximamente relacionada ao nitrogênio não protéico do que a nitrogênio de origem protéica. Ting e Mukerji (1971, in Heath, 1975) observaram um aumento em aminoácidos protéicos, enquanto que os não associados a proteínas, como precursores de lipídeos, diminuíram imediatamente após a exposição à ozona. Portanto, a ozona pode afetar o metabolismo de proteína, tanto pelo aumento da hidrólise de proteínas, e conseqüente aumento de aminoácidos livres, quanto pela interferência na síntese protéica sem afetar a síntese de aminoácidos.

A diminuição de proteínas e de clorofila, além do aumento da atividade de certas enzimas, como a aspargina transferase e glutamato desidrogenase, tem sido usados como indicadores de baixas concentrações de poluentes que provocam injúria visível em plantas (Rabe e Kreeb, 1979).

Visto que a ozona inibe sensivelmente a fixação de CO_2 mas não a bloqueia totalmente, autores têm pesquisado possíveis efeitos da ozona a nível de cloroplasto. Foi observada a presença de granula

ções dentro do estroma de cloroplastos após a exposição à ozona, detectados a nível de microscopia eletrônica (Dugger e Ting, 1970a). As granações seriam consequência de coagulações de proteínas induzidas por ozona. Dados de Coulson e Heath (1974, in Heath, 1975) sugerem entretanto, que baixas concentrações de ozona não penetram nos cloroplastos devido à sua alta reatividade a nível de membrana. Assim, o material granulado que apareceu nas micrografias não seria resultado de interações primárias entre ozona e proteínas. É mais provável que as granações resultem de alterações iônicas dentro do cloroplasto ou de desidratação do plasto, induzidas por mudanças na permeabilidade celular provocada por ozona em outra parte da célula.

Acredita-se que os sítios primários de injúria por ozona sejam resíduos de ácidos graxos insaturados dos lipídeos da membrana. Uma indicação do ataque da ozona a resíduos de ácidos graxos seria a perda de material graxo dos tecidos, já observada (Heath, op.cit.)

7.3.4 - Perda de Água e Alterações Iônicas

Perda de água de uma célula vegetal devido a um fluxo de íons e metabólitos no espaço intracelular da folha, poderia afetar profundamente o funcionamento normal da planta. Muitos processos enzimáticos são controlados pelo meio iônico.

Declínio no nível de ATP é observado imediatamente e acredita-se ser uma resposta primária. Entretanto, desequilíbrios iônicos dentro da planta poderiam facilmente ter causado esse declínio, visto que a redução dos níveis de ATP-ADP, pode ser observada quando a salinidade da planta aumenta.

Por outro lado, Mudd et al. (1974, in Heath, 1975) demonstraram que a ozona, borbulhada em meio aquoso contendo NADH, cinde o anel de nicotinamida. Visto que as razões NADH/NAD; NADPH/NADP e ATP/adenilato, são cuidadosamente reguladas pela célula, indaga-se qual seria o efeito no metabolismo celular se esses nucleotídeos fossem perdidos. A perda do nucleotídeo reduzido pode ser compensada por operações mais rápidas do ciclo do ácido carboxílico, mas a célula somente pode recompor uma perda líquida de todos os nucleotídeos através de síntese.

7.4. REAÇÕES SECUNDÁRIAS

Muitos trabalhos tem focalizado o estudo das reações secundárias associadas à injúria por ozona. Se a reação primária por ozona é uma mudança na permeabilidade e o consequente colapso da pressão turgor, é de se esperar muitos efeitos subsequentes.

a) sulfidrilas

Há muito as sulfidrilas são consideradas sítio primário de ataque da ozona, devido à sua alta taxa de reação em sistemas químicos, podendo ser oxidadas reversível e irreversivelmente. Além disso, Mudd et al. (1971b, in Heath, 1975) sugeriram que as sulfidrilas protegem os lipídeos da oxidação em sistemas químicos. Em plantas, entretanto, não está clara a relação direta entre o teor de sulfidrilas e a ação direta da ozona, de modo que não há evidência suficiente de que tais elementos químicos tenham papel fundamental no processo de injúria por ozona.

b) Amino-ácidos e proteínas

Como já foi analisado (vide item 7.3.3.c) a sensi

bilidade de plantas à ozona parece estar relacionada ao teor de amino-ácidos livres. Porém os resultados acerca do aumento em amino-ácidos imediatamente ou horas após a exposição por ozona ainda não são claros. Também os níveis de proteína solúvel apresentam resultados confusos tendo-se observado aumento e declínio do conteúdo protéico após exposição à ozona. Porém, parece que a alteração no teor de proteína total, se ocorre, é pequena e detectada apenas decorridas muitas horas da exposição.

c) açúcares redutores

Dugger et al. (1962, in Heath, 1975) observaram que havia uma relação inversa entre as concentrações de açúcares solúveis e redutores e a idade foliar de maior sensibilidade à ozona. Sabe-se que existe uma relação inversa entre teor de íons K^+ e açúcares redutores, com respeito à translocação, sendo que o máximo de K^+ e mínimo de açúcares redutores, são atingidos quando a taxa de expansão de células foliares atinge o máximo, a meio caminho da maturação da folha. Certamente não é acidental a relação interessante entre o máximo de K^+ , mínimo de açúcares e amino-ácidos livres, e máxima sensibilidade à ozona.

7.5. INTERAÇÕES CÉLULA-CÉLULA

A injúria visível por ozona se manifesta como regiões de necrose e clorose de 0,1 a 1 mm de diâmetro. Tal observação nos leva a um conceito de interação célula-célula dentro da folha, ou seja, a morte de uma célula conduz rapidamente à morte de muitas células vizinhas, resultando em um tipo de efeito "amplificado".

Essa interação poderia ser causada pela perda de íons

K^+ e outros, causando estresse osmótico nas células vizinhas, fazendo-as também perder água. Outra interação possível poderia ser a liberação de peróxidos e aldeídos derivados de ozonetos de ácidos graxos lipídicos, que são altamente reativos; além disso, lipídeos alterados poderiam atuar como detergentes e romper outras membranas celulares. A hipótese mais provável de interação é a influência de um desbalanço íon-água, agindo através dos plasmodesmos entre as células: são conexões entre células que permitiriam a passagem de materiais. O rombo induzido por ozona, em uma célula, com perda de água e de pressão, poderia "sugar" a água das células vizinhas através dos plasmodesmos.

8. ESTUDO DO FLUORETO

8.1. ABSORÇÃO, ACUMULAÇÃO E TRANSLOCAÇÃO

Embora todas as plantas normalmente contenham flúor, as concentrações variam largamente mesmo em plantas de mesma localidade. Além disso as variedades de uma mesma espécie podem apresentar diferentes respostas ao flúor, com graus de severidade de injúrias bastante variáveis. Entretanto, parece não haver relação entre injúria foliar e acumulação de fluoreto.

Injúria por fluoreto é frequentemente caracterizada por queimaduras na ponta das folhas. Hitchcock et al. (1962) registraram os vários efeitos dos fluoretos em gladiólos (*Gladiolus sp*). Queimaduras nas pontas e acumulação de fluoreto no controle e em plantas fumigadas com HF variam de acordo com a variedade do gladiólo, local de cultivo, idade da planta e idade da folha. Normalmente folhas de meia idade apresentaram maiores queimaduras nas pontas, mas folhas mais velhas acumularam mais fluoreto que folhas mais novas. De maneira geral variedades mais resistentes acumularam mais fluoreto que as variedades susceptíveis. (Chang, 1975).

O mecanismo de absorção e desorção dos tecidos da planta foi primeiro estudado por Venkateswarlu et al. (1965) em raízes de cevada (*Hordeum vulgare*). Tecidos de plantas são associados com espaços internos e externos na absorção de elementos iônicos. Espaço externo é o volume de tecido para o qual os íons têm livre acesso por difusão em uma solução ambiente. Os pesquisadores registraram que fluoreto estava presente no espaço externo das raízes de cevada e que a absorção ocorreu por difusão, não requerendo um mecanismo metabólico ativo. Por esta razão, fluoreto absorvido é praticamente desorvido das raízes de cevada pela água.

Jacobson et al. (1966) estudaram a acumulação e distribuição de fluoreto em folhas de gladiolo (*Gladiolus sp.* var "Snow Princess" e "Elizabeth the Queen"). Eles demonstraram que o fluoreto do ar pode ser adsorvido pela superfície das folhas, assim como acumulado internamente, e que fluoreto em folhas pode ser translocado exteriormente para a superfície assim como para cima em direção às pontas. Fluoreto também permanece na forma solúvel em folhas e mantém as propriedades químicas do fluoreto livre. A solubilidade e mobilidade do fluoreto e a facilidade de sua remoção do tecido da planta mostrou que não ocorrem ligações irreversíveis com componentes celulares. Apenas uma pequena parte do fluoreto se associa a organelas subcelulares, tais como parede celular, cloroplastos, proteínas solúveis, mitocôndrias e microsossomos (Chang, 1975).

Muitos investigadores discutiram também o efeito do fluoreto proveniente da raiz na folha. Brewer et al. (1959) relataram que as folhas de laranjeiras "navel" adultas absorveram quantidades substanciais de fluoreto de soluções nutritivas contendo acima de 25 ppm de fluoreto. Crescimento e produção também foram marcadamente deprimidos. Bovay et al. (1969) também indicou que o fluoreto entrou nas raízes de plantas crescidas hidronicamente e se acumulou nas folhas como uma função da natureza dos compostos de fluoreto adicionados à solução. Estes compostos também determinaram a extensão da necrose, a qual depende do teor de fluoreto. A distribuição de fluoreto nos sistemas da planta diferem com a via de entrada do fluoreto. Fluoreto absorvido do ar se concentra nas folhas, enquanto que o fluoreto absorvido pela raiz se distribui tanto em folhas quanto em raízes. Fluoreto absorvido pela raiz causa necrose dos tecidos foliares internos, enquanto que fluoreto absorvido pela folha causou necrose marginal e na ponta dos tecidos internos dos gladiolos (Mc Cune e Weinstein, 1971).

Muitos estudos versam sobre a influência de nutrien

minerais na sensibilidade de plantas ao fluoreto de hidrogênio. Brennan et al. (1950) investigaram os efeitos de N, Ca, e P na susceptibilidade de plantas de tomate expostas a fumigação de HF e aplicações de NaF na raiz. Eles descobriram que em níveis médios esses minerais favoreciam a absorção e translocação de fluoreto em quantidades suficientes para causar injúria foliar visível devido à aplicação na raiz e também pela absorção de quantidades tóxicas de fluor através da fumigação. Entretanto, um suprimento baixo ou deficiente desses três minerais auxiliou na prevenção da absorção de quantidades tóxicas de flúor através de raízes ou após fumigação (Chang, 1975).

8.2. SINTOMATOLOGIA E DOSES FISIOLÓGICAS

Estudos com várias formas gasosas de flúor incluindo HF, F₂, SiF₄ e H₂SiF₆ revelaram que são igualmente tóxicos e causam os mesmos sintomas.

Fluoreto particulado também deve ser considerado na avaliação da patogenicidade dos fluoretos. Esta forma de fluoreto é especialmente importante visto que frequentemente inclui metade ou mais das emissões de fluoreto. Em geral, a toxicidade de fluoreto particulado está relacionada ao tamanho da partícula e solubilidade. McCune et al (1965, in Treshow, 1971) mostrou que partículas de criolita maiores que 0,5 µm não são injuriosas. Outros autores descobriram que partículas com fluoreto provenientes de altos-fornos de usinas siderúrgicas eram tóxicas proporcionalmente à sua solubilidade e entrada dentro da folha. Em áreas de alta umidade o fluoreto particulado solúvel pode tornar-se extremamente importante; em regiões áridas eles podem ser um problema abaixo da copa, onde a umidade da superfície foliar pode ser alta (Treshow, op.cit.).

Concentrações tóxicas de fluoreto são quase sempre de

origem atmosférica e são absorvidas pelas folhas. A toxicidade é função da concentração, duração de exposição, sequência e frequência de exposição, sendo influenciada por numerosas variáveis ambientais.

A susceptibilidade das plantas aos fluoretos varia muito; espécies extremamente sensíveis como o abricot chinês e certas variedades de gladiolos, podem apresentar injúria após exposição a concentrações de HF abaixo de 1 ppb ($1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) mas a maioria das espécies mostram sintomas sob exposição a doses muito mais elevadas.

As plantas sensíveis são aquelas que apresentam injúria a baixas concentrações de fluoreto ou após acúmulo de pequena quantidade do poluente. Thomas e Hendricks (1956, in Magill et al, 1956) considera sensíveis as espécies que apresentam injúrias após exposição contínua, por 7 a 9 dias, de 5 ppb ou menos de fluoreto. Adams et al. (1957, in Jacobson e Hill, 1970) encontrou que 29 das 39 espécies e variedades testadas apresentaram injúria por exposição de 1,5 ppb de HF por 8 horas por dia, 5 dias por semana durante um longo tempo. Para as espécies sensíveis a injúria em geral é observada quando o conteúdo foliar é menor de 50 ppm, enquanto que em plantas resistentes a ocorrência de injúria é rara e foi observada quando as concentrações foliares de fluoreto excederam várias centenas de ppm (Treshow e Pack, 1970).

Considerando fluoreto como um agente patológico não se deve somente analisar a resposta da planta quanto aos sintomas, mas considerar todos os efeitos do fluoreto nas plantas. McCune (1969) classificou sucintamente os efeitos do fluoreto em quatro categorias. Os mais notáveis são os efeitos visíveis, incluindo particularmente clorose e necrose da folhagem e desenvolvimento de anormalidades dos frutos. Uma segunda categoria de efeitos consiste em mudanças nos processos fisiológicos, atividades metabólicas, e estruturas celulares na ausência de mudanças mensuráveis no crescimento ou produção.

Terceiro, os efeitos consistem de alterações do crescimento, os quais incluem uma redução ou aumento na massa ou dimensão, mudanças na floração ou frutificação, ou uma redução no número ou qualidade da fruta. Um quarto tipo de efeito seria a acumulação de fluoreto pelas plantas. Enquanto acúmulo de fluoreto é um efeito mensurável, sua presença não precisa refletir uma mudança perceptível na estrutura ou função e desta forma não deveria ser considerado como um sintoma. Os efeitos citogénéticos poderiam ser considerados numa quinta categoria.

8.3. EFEITOS VISÍVEIS E HISTOLÓGICOS

Os sintomas típicos, consistem em necrose e clorose de espécies de plantas de folhas largas, e queimaduras das pontas de acículas de coníferas.

Há sempre alguma dificuldade em distinguir sintomas de injúria por fluoreto daquelas causadas por estresse ambiental não relacionado à poluição atmosférica e doenças parasitárias.

Estudos histológicos se mostraram promissores na identificação de injúria por fluoreto. Sendo que o fluoreto causa injúrias distintas a células e tecidos, as quais podem ser identificadas seguindo o seccionamento correto. Os sintomas microscópicos de injúrias de acículas de pinheiro consistiam em aumento do parênquima do floema e xilema, e aumento e distorção de células do parênquima de transfusão. As células foram injuriadas apenas em faixas estreitas (menores que 1 mm) além da área necrótica. Mas para um diagnóstico acurado deve-se contar com um sólido julgamento, experiência e conhecimento da sintomatologia e sensibilidade relativa das espécies afetadas. (Treshow, 1971).

8.4. EFEITOS METABÓLICOS E FISIOLÓGICOS

Fluoreto pode afetar direta ou indiretamente muitos processos da planta. A nível de organização fundamental, os efeitos inibidores do íon fluoreto em enzimas incluindo enolase, fosfatase, fosforilases, fosfoglicomutase, desidrogenase succínica, e muitas outras tão bem conhecidas. Se a enzima sensível é um passo limitante na via sequencial, pode-se esperar uma inibição total da sequência a seguir. Se os sítios metabólicos são afetados em número suficiente, ou uma via principal torna-se suficientemente inibida, a fisiologia de células afetadas será perturbada em vários graus.

Inibição e destruição de enzimas seriam expressas no próximo nível de organização mais elevado onde vários processos seriam alterados. Do mesmo modo, a síntese de nucleotídeos, ácidos nucléicos, e síntese protéica seriam bloqueadas, a formação da parede celular modificada, e alterado o balanço energético. Se os efeitos fossem prolongados, crescimento e desenvolvimento poderiam ser alterados e finalmente ocorreria clorose, necrose e morte dos tecidos.

Os efeitos nas enzimas da via respiratória têm sido mais intensamente estudados. Fluoreto afeta a assimilação de oxigênio, mas é difícil atribuir tanto um aumento quanto um decréscimo desta assimilação a um efeito em uma enzima específica. Em concentrações sub-letais altas, o fluoreto inibe a respiração, mas concentrações menores, na magnitude de $1-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, estimularam a respiração. (Treshow, 1971). Este aumento da assimilação de oxigênio é atribuído a um aumento da utilização de ATP. A enzima adenosina trifosfatase, que quebra a ATP, foi citada como sendo inibida por flúor. A falha na quebra de ATP poderia justificar o acúmulo de ATP induzido por fluoreto. Distúrbios na razão ADP/ATP poderiam causar um aumento no consumo de oxigênio, se a taxa de respiração for regulada pelo balanço ADP-ATP. Lords e McNulty (1965; in Treshow, 1971) sugeriram que a estimula

ção da assimilação de oxigênio pode ser parcialmente devida a uma perturbação do balanço entre ADP e ATP. Desse modo, a assimilação de oxigênio estimulada por fluoreto seria uma função da alteração da via respiratória. Os autores atribuem tal alteração ao aumento do nível de fosfato, e encontraram que o nível alto de fosfato, na ausência de fluoreto, causou a mesma estimulação. Portanto, apesar de serem reconhecidas alterações na assimilação de oxigênio, ainda não foi determinado com precisão como ocorre este mecanismo.

Muito pouco se sabe acerca das influências do fluoreto sobre a fotossíntese, se comparado com o que se conhece sobre os efeitos na respiração. A maioria dos estudos envolveram medidas de trocas gasosas na fotossíntese aparente, até que Ballantyne (1972) demonstrou que o fluoreto inibe a reação de Hill em cloroplastos de feijão comum (Chang, 1975).

Thomas (1958), propôs a existência de um limiar de concentração de fluoreto e tempo de exposição, acima do qual a fotossíntese seria reduzida além do que poderia ser explicado por necrose ou clorose. Estudos desenvolvidos por Hille e Bennett revelaram que a fotossíntese em cevada e alfafa pode ser inibida em até 20% antes de apresentar injúria visível. Estas espécies são extremamente resistentes ao HF, tendo sido necessárias concentrações acima de 150 ppb para provocar injúria foliar (Treshow, 1971).

8.5. EFEITOS NO CRESCIMENTO, DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO

Visto que fluoreto deve penetrar a parede celular e membranas para atacar organelas e enzimas, seria razoável suspeitar que o fluoreto pode afetar algum estágio do desenvolvimento da parede celular. Estudos da utilização da glicose na ausência do ácido indolilacético mostraram que a absorção de C^{14} foi pouco afetada, mas a incorporação de C^{14} na celulose foi notavelmente inibida quando *Avena coleopti*

les. foi tratada com 0,1N de NaF. A inibição do crescimento em 80% foi atribuída à quebra da síntese de celulose causada por fluoreto.

Chang e Thompson (1966) relataram que fluoreto induz o retardamento do crescimento pela divisão celular e expansão mais lentas. A taxa de crescimento é conhecida por ser controlada pela taxa de síntese protéica, que é considerada diretamente proporcional ao teor de RNA ribossômico. Expansão celular parece estar associada com ribossomos "ligados", metabolizados após serem convertidos em ribossomos livres.

Ribossomos são conhecidos por se apresentarem livres em alguns tipos de células meristemáticas, associando-se a membranas quando as células crescem. A inibição da elongação celular causada por fluoreto pode ser associada com a quantidade diminuída de ribossomos "ligados" contendo proporções alteradas de RNA para componentes protéicos. Acredita-se que o fluoreto possa prejudicar a síntese de ribossomos através de um acúmulo de ATP, sendo que, se o crescimento é função do RNA ribossômico, um prejuízo da síntese de RNA ribossômico por fluoreto inibiria consequentemente o crescimento (Treshow, 1971)

Os trabalhos de Chang e Thompson (op.cit.) também demonstraram que o fluoreto acelera o processo de envelhecimento de raízes de milho, além de inibir seu crescimento. Durante o envelhecimento ocorre um decréscimo no conteúdo de RNA e proteína, e a capacidade de sintetizar tais constituintes. Com a redução do nível de ribossomos induzida pelo fluoreto há uma progressiva redução no conteúdo de RNA e proteína.

Os dados fornecem evidência de que o retardamento do crescimento e o envelhecimento, causados por fluoretos, estão associados a alterações ligadas ao sítio da síntese protéica. O tratamento com fluoreto diminui o conteúdo de RNA total e ribossômico, altera componentes ribossômicos e desloca a distribuição ribossômica de polissomos a partículas menores, A

acumulação de ATP e ativação da ribonuclease são responsáveis por essas alterações (Chang, 1975).

Crescimento e vigor de jovens laranjeiras foram apreciavelmente reduzidos em atmosfera contendo cerca de 2-3 ppb por volume de fluoreto de hidrogênio mesmo que sintomas de injúrias visíveis estivessem ausentes. O efeito mais pronunciado de HF no crescimento foi uma redução de 25% a 35% no tamanho médio da folha (Brewer et al., 1960). Redução de crescimento induzida por fluoreto foi também associada com redução de quantidade e qualidade das culturas agrícolas.

Experimentos realizados com trigo e sorgo mostraram que houve relação direta entre a exposição a HF e a produção das culturas, tendo sido mais efetivo o efeito quando a exposição deu-se durante o período de expansão das flores e fertilização (Mac Lean et al., 1984).

Por outro lado, o fluoreto nem sempre afeta negativamente as plantas. Em concentrações mais baixas, na faixa encontrada na atmosfera próxima a fontes emissoras, parece haver um estímulo do crescimento (Treshow, 1971; Bunce, 1985).

De outro lado há registros de áreas florestadas próximas a indústrias de fundição de alumínio, terem sido afetadas a longo prazo, com redução de crescimento em volume e qualidade da floresta, tendo havido entretanto uma regeneração natural satisfatória (Bunce, 1979; 1984).

Weinstein e McCune (1970) definiram as vias onde fluoreto pode afetar a agricultura. Fluoreto principalmente pode reduzir a produção e diminuir o valor do produto ou reduzir sua qualidade. O efeito mais óbvio está na redução da produção ou quantidade do produto. Evidências que concentrações sub-letais poderiam influenciar a produção são limitadas. Plantas de tomate foram divididas em três grupos. Um grupo serviu como controle enquanto os outros dois foram fumigados com HF em concentrações de 2,9 e 6,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

tivamente por 22 semanas. Níveis de cálcio no solo também variaram e influenciaram a resposta a HF. Em baixos níveis de cálcio (40 ppm), o número de frutos em plantas crescidas em níveis maiores de fluoreto foi reduzido (Pack, 1966). Brew backer Kwak (1963) sugeriram que fluoreto interfere com a fertilização e subsequente formação de frutos pela inibição da germinação do pólen ou crescimento do tubo do pólen. Fluoreto também causou reduções significantes no peso dos frutos por planta e o peso médio por fruto. Apenas a deficiência de cálcio causou injúria similar (Treshow, 1971).

A floração inicial parece não ser influenciada por fluoreto, mesmo a altas concentrações. Porém há registros de que frutifica um menor número de frutos se as plantas são expostas continuamente a concentrações altas de fluoreto (ca. $6,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mesmo que não desenvolvam injúrias visíveis. (Treshow, op.cit.).

Existem poucos dados acerca da redução da qualidade do produto agrícola. O exemplo mais bem documentado de redução de qualidade é a doença da sutura frouxa em pêssegos. Caracteriza-se pelo amadurecimento prematuro localizado ao longo de ambos os lados da linha de sutura do fruto. A doença ocorre ocasionalmente em pêssegos cultivados em áreas próximas a uma fonte de fluoreto (Treshow e Pack, 1970; Treshow, 1971).

A qualidade do fruto também pode ser reduzida se o teor de açúcar for menor que o normal. Hopp (1966) cita tal efeito em uvas, mas apenas quando já se observava necrose severa nas folhas (Treshow e Pack, op. cit.).

8.6. EFEITOS CITOGENÉTICOS

Alguns estudos foram realizados para se avaliar o potencial mutagênico ou citogênético de exposições a fluoreto. Muhamed (1969) realizou experimentos com tomate e milho,

expondo plantas a concentrações crônicas de HF por períodos de 4 a 12 dias, e encontrou correlação positiva entre frequência de aberrações cromossômicas e duração do tratamento, em folhas jovens. As sementes de tomate de plantas tratadas foram germinadas, produzindo um número de fenótipos anormais positivamente maior com a duração das exposições (Treshow, 1971). Pack (1970) também encontrou o mesmo tipo de anormalidades estudando as gerações F_1 e F_2 de plantas de feijão tratadas com HF.

Entretanto, Temple (1978) realizou experimentos similares com plantas de tomate, não observou mutações visíveis ou aberrações cromossômicas nas sementes germinadas, originadas das plantas tratadas, e em grãos de pólen e pontas de raízes. O autor alega que os resultados positivos encontrados anteriormente podem ser devidos ao uso de linhagens de plantas altamente "auto fecundadas" de tomate em seus experimentos permanecendo a questão dos efeitos citogenéticos ainda a ser esclarecida.

9 - OUTROS OXIDANTES - ASPECTOS GERAIS

9.1- NITRATO DE PEROXIACETILA

9.1.1. Considerações gerais e químicas

Observações de campo, em 1956, revelaram a ocorrência de certos sintomas na vegetação, distintos daqueles associados a poluentes já conhecidos. Em 1961 concluiu-se que tais sintomas — bronzeamento da face inferior das folhas — eram causados por nitrato de peroxiacetila (PAN) presente no ar. O PAN pertence à série de homólogos que são fitotóxicos e irritantes dos olhos, sendo o mais comum, atingindo concentrações de até 0,05 ppm em Los Angeles.

Os estudos com PAN não tem sido tão extensos como com outros poluentes, talvez porque sua síntese química e armazenagem têm causado muitas explosões (Mudd, 1975).

O PAN é um oxidante fotoquímico, e sua formação na atmosfera está resumidamente descrita no item 5.1.

9.1.2. Sintomatologia e doses

Como já foi mencionado (vide item 3.1.4), o PAN causa um bronzeamento ou vitrificação da superfície inferior das folhas, atingindo o parênquima lacunoso adjacente aos espaços estomáticos; em alguns casos a superfície superior também pode ser afetada. O desenvolvimento da injúria por PAN é relativamente lento — 72 horas — para completar a manifestação (Ting e Heath, 1975).

Espécies sensíveis, como feijão, alface e aveia, apresentam injúria sob 20 ppb de PAN, enquanto espécies resistentes não demonstram injúrias após exposições de 100 ppb por 2 a 4 horas (Mudd, 1975).

9.1.3. Efeitos Bioquímicos

a) Metabolismo de Carbohidratos

Observou-se que o crescimento de secções de coleóptilos* de *Avena* são inibidos por PAN. Visto que o crescimento de coleóptilos é dependente da expansão celular, que por sua vez é dependente da conformação da parede celular, desta forma as investigações dos efeitos de PAN foram voltadas para o metabolismo de açúcares da parede celular, (Ting e Heath, 1975). Desta maneira foi descoberto que os sistemas de enzimas envolvidos na síntese de açúcares, incluindo a polissacarídeo UDP-glicose sintetase, foram inibidos pela exposição ao PAN (Mudd, 1975).

b) Interação com Ácido Indolilacético (AIA)

Os oxidantes PAN e ozona apresentam a capacidade de reagir com o ácido indolilacético, sendo que a oxidação de AIA por PAN tem como efeito, a eliminação total de suas propriedades hormonais. Na reação de oxidação são gerados pelo menos cinco produtos finais. Entretanto, apenas três desses produtos foram capazes de inibir o crescimento do coleóptilo e somente um desses produtos foi identificado: 3 hidroximetiloxindol.

Considerando que os produtos da oxidação "in vitro" de AIA são inibidores do crescimento de coleóptilos, há a possibilidade de que a exposição da

* coleóptilo: Nas gramíneas, bainha que envolve o meristema apical com seus primórdios foliares no embrião. Interpretado também como primeira folha.

planta ao PAN cause oxidação do AIA endógeno e a inibição do crescimento entre outros sintomas. Essa interferência com o metabolismo de AIA ocorre mesmo quando não há danos visíveis (Mudd, 1975).

c) Enzimas

Estudos foram realizados sobre o efeito oxidante de PAN na isocitrato desidrogenase, glicose 6-fosfato desidrogenase, e malato desidrogenase, sendo encontrado que estas enzimas são inativadas pelo oxidante. PAN não é capaz de inibir a ribonuclease na forma ativa S-S, porém oxida sua forma quimicamente reduzida. A atividade enzimática em alguns casos pode ser protegida pelo substrato ou co-fatores do nucleotídeo da piridina (Dugger e Ting, 1970b).

d) Síntese de Ácidos Graxos

Sabe-se que a síntese de ácido graxo pode ser inibida por PAN. Porém o mecanismo de inibição ainda não foi esclarecido. Foram levantadas duas hipóteses para explicar tal fenômeno. (1) A inibição seria a nível da enzima glicose 6-fosfato desidrogenase, responsável pela geração de NADPH; (2) as várias proteínas do sistema de síntese de ácidos graxos poderiam ser inativadas por PAN. Por enquanto, não existem informações para indicar se a síntese de ácidos graxos é inibida "in vivo" (Mudd, 1975).

e) Derivados da Nicotinamida

O PAN age nas coenzimas reduzidas NADH e NADPH oxidando-as estequiometricamente, não sendo os

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

produtos finais NAD e NADP afetados. A oxidação ocorre mais rapidamente em pH mais alto e em forças iônicas maiores. Desta maneira, é óbvio que a força oxidante de PAN dissipa-se na ausência de uma substância oxidável (Mudd, 1975).

f) Outros Compostos Bioquímicos

Baseado em sua alta taxa de reatividade em sistemas químicos, as sulfidrilas tem sido mencionadas como sítios primários de ataque por PAN, em sistemas biológicos (Ting e Heath, 1975).

Diversos experimentos sugerem que o PAN reage inativando as enzimas em função do teor de grupos-SH livres que possuam. Estudos de natureza mais química tem revelado reações de PAN com nucleotídeos do DNA, sendo em ordem decrescente de susceptibilidade a timina, guanina, uracila, citosina e timina. O PAN também reage com olefinas e aminas em sistemas químicos (Mudd, 1975).

9.1.4. Efeitos em reações fotossintéticas

A inibição da fotossíntese aparente e da assimilação de $^{14}\text{CO}_2$ por tecidos intactos induziram a questão sobre o espectro de ação de injúria à planta, ou seja, a região do espectro de energia luminosa que ativa o processo de injúria por PAN, e o efeito desse oxidante em reações "in vitro".

O espectro de ação da injúria por PAN se situa entre 400 e 500 m μ e foi relacionado com o espectro de absorção dos pigmentos carotenóides. Foi mostrado que o nível de carotenóides e pigmentos de clorofila - a em *Chlamydomonas* foi reduzido abruptamente após exposição das células algais ao

PAN. A clorofila-b pareceu ser mais resistente ao oxidante.

O efeito de PAN na inibição da fotossíntese foi investigado através de sua ação na incorporação de $^{14}\text{CO}_2$ em produtos fotossintéticos por cloroplastos de espinafre. A inibição pelo oxidante foi rápida e dependeu de luz durante o tratamento em sistema "in vitro". Se o sistema for suprido com oxidante à mesma taxa (0,05 a 0,1 μ moles/min) no escuro e anterior ao período fotossintético, não ocorre inibição da assimilação de $^{14}\text{CO}_2$. A adição de ácido ascórbico à reação impediu a inibição da fotossíntese por PAN mesmo com luz.

Cloroplastos preparados de plantas de feijão, após exposição ao PAN, exibiram atividade Hill reduzida com NADP ou ferricianeto como aceptores de elétrons. Isto também ocorreu com cloroplastos de plantas de feijão que foram transferidos para o escuro por 3 horas após o tratamento oxidante. Trabalhos prévios demonstraram que plantas intactas não foram danificadas quando transferidas imediatamente para o escuro após o tratamento oxidante. A dependência de luz para a inibição da fosforilação fotossintética e redução de NADP também foi observada "in vitro", com tratamento de 0,04 μ moles de PAN/min. por 10 minutos. (Dugger & Ting, 1970a).

Ainda não está claro se o efeito da luz nos experimentos "in vitro" é uma representação verdadeira do efeito da luz na injúria por PAN em plantas intactas, embora a inibição da fosforilação já tenha sido observada em cloroplastos tratados com N-etil maleimida (NEM), na luz. O NEM e PAN têm propriedades semelhantes, sendo ambos reagentes de grupo sulfidríla (-SH) (Mudd, 1975).

Outros estudos sobre interação luz-PAN mostraram uma possível relação das foto-reações I e II com respeito ao grau de susceptibilidade da planta ao PAN. Se o foto-sistema II é ativado (ex. energia na faixa menor que 660 μm) re

sulta em cadeia de transporte eletrônico mais reduzida e parece conferir maior susceptibilidade à planta para ação de PAN. Por outro lado, se o foto-sistema I é ativado (ex. com energia acima de 660 μm), a cadeia de transporte de elétrons tem componentes oxidados, e então a ação danosa do PAN seria menor (Dugger e Ting, 1970b).

9.1.5. Fatores que influenciam a sensibilidade e predisposição à injúria.

Muitos estudos têm mostrado a importância de fatores endógenos, como idade de folhas, e ambientais, como luz, umidade e nutrição, na susceptibilidade das plantas aos oxidantes.

Assim, foi demonstrado que oxidantes tipo "smog" e ozônio, causam injúria principalmente em folhas maduras, enquanto PAN parece agir mais profundamente em folhas jovens.

Como já foi analisado (vide item 4), existem poucos estudos relativos aos efeitos do meio ambiente na sensibilidade de plantas aos oxidantes. Parece claro, que fatores que afetam as taxas de crescimento e tempo de maturação, também alteram a idade fisiológica em relação à idade cronológica, alterando assim a idade cronológica de maior susceptibilidade (Ting e Heath, 1975).

Em relação ao PAN, destaca-se a influência da luz no processo de injúria foliar: as plantas devem estar na luz antes, durante, e após o tratamento com o poluente, para apresentar injúria. As evidências experimentais sugerem que as sulfidrilas são sítio da injúria, e que a produção das sulfidrilas é dependente da luz, em várias espécies vegetais (Ting e Heath, op.cit.).

9.2. ÓXIDOS DE NITROGÊNIO

9.2.1. Formação dos óxidos de nitrogênio

Como já foi discutido, os óxidos de nitrogênio são formados durante os processos de combustão a altas temperaturas, quando o nitrogênio do ar é oxidado a NO (pouco de NO₂). Uma vez na atmosfera, o NO presente nos gases de combustão é diluído, e parte é oxidado a NO₂. Durante o dia o NO pode ser convertido a NO₂ por reações fotoquímicas, envolvendo absorção de luz e interação com hidrocarbonetos e oxigênio. (vide item 5.1).

Naturalmente há uma produção bacteriana de NO, muitas vezes superior à produção antrópica, numa escala global, e é controlada por processos de decomposição, que decompõem óxidos de nitrogênio. Entretanto a produção antrópica é bastante localizada e em muitos casos as emissões excedem as capacidades de decomposição.

9.2.2. Sintomatologia e doses

No geral as respostas agudas ao NO₂ manifestam-se 1-2 horas após a exposição, e resultam em colapso necrótico intercostal bifacial, do tecido foliar, semelhante aos efeitos de SO₂. As lesões aparecem inicialmente como áreas "encharcadas", que depois tornam-se brancas ou bronzeadas. As injúrias podem ser intervenosas, localizando-se principalmente nas zonas marginal e apical. Algumas ervas e capins podem apresentar uma aparência cerosa.

Os efeitos crônicos incluem um aumento na cor verde seguido de clorose e queda de folhas. Também pode ocorrer supressão do crescimento, com redução de peso seco, sem ocorrência de injúria visível. Outros efeitos fisiológicos in

cluem alterações na fotossíntese, atrofia, frutificação ou produção reduzida. (Taylor e MacLean, 1970; Taylor et al., 1975).

As relações de dose/resposta ainda não estão totalmente esclarecidas, e ainda são necessárias mais pesquisas para determinar os níveis limiares de indução de respostas crônicas que ocorrem após exposições longas de baixas concentrações.

A sensibilidade das espécies vegetais ao NO_2 varia muito, de acordo com as condições ambientais, principalmente a intensidade luminosa. Em relação às doses fisiológicas (concentração x exposição), parece que a concentração de NO_2 influencia mais a extensão da injúria, do que a duração da exposição. Plantas sensíveis como tomate e feijão "pinto" podem ser afetadas por exposições a 6 ppm de NO_2 durante 2 horas, enquanto que plantas altamente resistentes, como aspargos e *Erica sp.*, não são afetadas por exposições de 1 hora a 1000 ppm. (Taylor e MacLean, op. cit.).

Com relação ao óxido nítrico, parece não haver registros de sintomas de injúria visível causados por NO e experimentos realizados nesse sentido não mostraram resultados conclusivos.

A taxa de absorção de CO_2 (fotossíntese aparente) parece ter sido suprimida durante a exposição de plantas a concentrações de 4 e 10 ppm de NO , porém restabelecendo as taxas normais quase imediatamente após a remoção do NO . Assim, pode-se prever efeitos sobre o crescimento sem verificação de sintomas visíveis sob ação de ácido nítrico (Taylor et al., 1975):

9.2.3. Mecanismo de Ação e Injúria

São poucos os estudos a nível bioquímico e histológico, sobre os mecanismos pelos quais o dióxido de ni

trogênio causa injúria vegetal. Quando o NO_2 reage com a água, forma-se uma mistura estequiométrica de ácidos nítrico e nítrico. Provavelmente isso ocorre assim que o gás atinge as superfícies úmidas do parênquima lacunoso das folhas e, quando o ácido excede um limiar, os tecidos são danificados. Há registros de inativação de amilases e oxidação de sulfidrilas, por ação de NO_2 . Parece também que NO_2 estimula síntese de amino-ácidos e de ácidos orgânicos, o que também ocorre sob ação de SO_2 .

A nível histológico foi verificado um aumento nos tilacóides de cloroplastos por ação do NO_2 , efeito esse reversível se o poluente era removido do ar testado. Também foi observada plasmólise de células paliçádicas, desaparecimento de grânulos de amido e escurecimento das paredes celulares (Taylor et al., 1975).

Uma característica muito significativa, descoberta por Czech e Nothdurft (1958) é o fato de que exposições no escuro causam maior injúria que na presença de luz. Outros autores confirmam a maior sensibilidade das plantas ao NO_2 à noite ou no escuro (Taylor et al., op.cit.).

Os níveis ambientais de NO_2 que ocorrem em áreas com altas emissões e baixa dispersão, como Los Angeles, são certamente muitas vezes mais baixos que os valores necessários para causar danos agudos à vegetação. Com valores de verão de 8 -15 partes por cem milhões (pphm) de NO_x , e 24 pphm como valor médio de inverno, sendo que apenas metade ou menos corresponde a NO_2 , pode-se supor que não há efeitos danosos. Parece ser necessário cerca de 1 ppm de NO_2 por um dia para produzir injúria foliar visível em plantas sensíveis.

9.2.4. Efeitos Combinados de NO_2 e SO_2

Há alguns estudos sobre combinações de NO_2 e SO_2 visto que ambos estão presentes em ambientes poluídos em geral. In

dústrias e usinas que queimam combustíveis que contêm enxôfre, podem emitir ambos os poluentes em quantidades significantes. Tingey et al., (1971, in Taylor et al., 1975) verificou que 200 pphm de NO_2 ou 50 pphm de SO_2 não causavam injúria foliar, porém misturas de 5 a 25 pphm de ambos provocaram injúrias, indicando um efeito sinérgico ou de potenciação. Os autores verificaram que os níveis de NO_2 e SO_2 que ocorrem em áreas urbanas poderiam resultar em perdas de produtividade de plantas cultivadas em tais condições. Outros autores realizaram experimentos com misturas de NO_2 e SO_2 e observaram apenas efeitos aditivos, tendo-se verificado potenciação quando empregou-se 10 pphm de ambos os gases.

10. MATERIAL PARTICULADO

10.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Em comparação aos poluentes gasosos, muitos dos quais são prontamente reconhecidos como agentes tóxicos a vários tipos de vegetação, relativamente pouco se sabe, sendo limitados os estudos realizados sobre os efeitos dos poluentes atmosféricos particulados na vegetação. Resultados experimentais publicados se resumem principalmente a poeira sedimentável emitida dos fornos de fábricas de cimento. Existem poucos estudos dos efeitos da poeira de fluoreto (fluoreto particulado), ácido sulfúrico aerosol, partícula de chumbo, e material de vários tipos de processamento de metais. A maioria das pesquisas são relacionadas aos efeitos diretos da poeira em folhas, galhos e flores, e aos efeitos indiretos da poeira no solo.

Devido à escassez de resultados, o teor de muitos estudos focaliza a questão sobre se, de fato, partículas tem efeitos deletérios nas plantas, ao invés de discussões sobre a extensão real da injúria da planta.

O poluente designado como material particulado é na realidade, um conglomerado de substâncias quimicamente heterogêneas. e portanto é de se esperar algum desacordo sobre os impactos que provocam na vegetação em diferentes locais.

10.2. POEIRA DE FORNOS DE CIMENTO

Poeira de forno de cimento é o pó contido em resíduos gasosos de fornos e não é diretamente derivada do processamento de cimento. A composição dos resíduos varia consideravelmente, de acordo com a eficiência dos diferentes fornos. Um outro fator importante a ser considerado é que a li

temperatura que descreve os efeitos da poeira depositada em plantas no campo, refere-se à emissão dos resíduos pela chaminé, enquanto que as poeiras experimentalmente aplicadas em laboratório ou em estudos de campo, são coletadas de vários pontos do sistema entre o forno e a chaminé. Poderia portanto haver diferenças nos resultados com difícil solução.

Níveis de partículas expelidas, assim como propriedades físicas e químicas da poeira de cimento, são determinados por fatores tais como a natureza da matéria-prima, processo de manufatura do cimento, e o tipo de controle de emissão da matéria particulada.

10.2.1. Efeitos Diretos

a. Observações em Campo e a Natureza da Deposição da Poeira.

A maioria dos estudos são relativos aos efeitos prejudiciais da poeira em plantas e ao fato do estresse da planta ser causado por formação de crostas nas folhas, galhos e flores.

Pierce (1910), Parish (1910) observaram na Califórnia, que poeira sedimentável em combinação com névoa ou chuva leve, formam uma crosta relativamente grossa na face superior de folhas de plantas, sendo que a crosta somente poderia ser removida utilizando-se de força. Czaja, (1961, a, b, 1962 e 1966) explicou que a causa dos efeitos prejudiciais é a formação da crosta porque uma parte da poeira sedimentável consiste de silicatos de cálcio, os quais são típicos da escória (calcário incinerado) da qual o cimento é feito. Quando a poeira é hidratada na superfície foliar

forma-se um silicato de cálcio hidratado gelatinoso, o qual posteriormente se cristaliza e solidifica como uma crosta dura. Quando a crosta é removida, pode-se ver uma réplica da superfície foliar, indicando íntimo contato da poeira com a folha. A crosta relativamente grossa formada da contínua deposição, restringe-se à face superior da folha de espécies descíduas, mas encobre totalmente acículas de coníferas. Em períodos secos prolongados, durante os quais a poeira se deposita nas folhas e não há hidratação, as crostas não são formadas. Depósitos de pó que não estão encrustados são rapidamente removidos por ventos ou fortes chuvas (Lerman e Darley, 1975). Níveis atmosféricos de poeira na Alemanha provavelmente acima de 85 ton/milha².mês (1,0g/m².dia), causaram incrustações que se formaram em galhos mais velhos e causaram queda prematura das acículas de abetos. Alguns dos galhos morreram e incrustações já estavam se formando nas acículas mais novas. O efeito final foi um encurtamento de cada ciclo de crescimento. Uma árvore morta tinha pesadas incrustações nos ramos (Lerman e Darley op. cit.).

Bohne (1963) relatou uma redução marcada no crescimento de álamos localizados aproximadamente a uma milha de uma fábrica de cimento. A mudança na taxa de crescimento foi determinada pela espessura dos anéis anuais na madeira.

Anderson (1914) observou em New York que a frutificação de cerejeiras foi reduzida no lado da árvore mais próximo à fábrica de cimento. Ele demonstrou que a poeira nos estigmas impediu a germinação do pólen.

Uma revisão de trabalhos não publicados alemães,

alguns dos quais sobre experimentos com aplicação artificial de poeira, deixa a conclusão de que depósitos de até $1,5\text{g}/\text{m}^2$.dia (o máximo encontrado próximo a fábricas de cimento) não teriam efeitos prejudiciais às plantas. Alguns autores confirmam essa conclusão, porém outros não concordam, alegando poucas evidências na revisão feita, que justifiquem a conclusão, além de omissão de alguns estudos. Além disso, já foram observadas deposições de $2,5\text{g}/\text{m}^2$.dia e até médias semanais de $3,8\text{g}/\text{m}^2$.dia (Bohne, 1963 in Lerman e Darley, 1975).

Em climas secos, realmente os efeitos da poeira calcária são bastante reduzidos, afetando muito pouco o crescimento de vegetação natural (Gale e Easton, 1979).

b. Efeitos Físicos

Pierce (1910) demonstrou que incrustações de poeira de fornos de cimento em folhas de citrus interferiram com o requerimento de luz para fotossíntese e reduziu a síntese de amido. Isto foi posteriormente confirmado por Czaja (1962) e Bohne (1963) em uma variedade de planta (Lerman e Darley, op. cit.).

Steinhubel (1962) comparou as mudanças na reserva de amido em folhas de azevim sem poeira e aquelas expostas à poeira. Ele concluiu que o fator crítico na formação de amido foi a absorção de luz pela camada de poeira, e que a influência na transpiração ou super-aquecimento do tecido foliar foi de significância menor. Também foi atribuída a produção reduzida de plantas de tomate e feijão expostas à poeira, à interferência

com a luz imposta pela camada de pó. Darley (1966) demonstrou que o pó depositado em folhas de feijão na presença de umidade livre interfere com a taxa de troca de dióxido de carbono (Lerman & Darley, 1975).

Há evidências de que o estômato de coníferas pode ser tapado pela poeira, impedindo a troca normal de gases pelo tecido foliar.

Lerman (1972) demonstrou um entupimento limitado da abertura estomática em folhas de feijão as quais foram pesadamente empoeiradas em ambiente seco.

Com auxílio da microscopia eletrônica foi observada a face superior e inferior da folha de feijão empoeirada. Somente algumas poucas partículas de pó puderam ser vistas na superfície inferior da folha, onde estão localizadas a maioria dos estômatos. Muitos estômatos na superfície superior da folha são limpas de partículas de pó apesar do fato ter sido exposta a $6,64\text{g/m}^2$ de poeira, uma carga que normalmente causaria danos severos às plantas de feijão na presença de água livre (neblina) (Lerman e Darley, op. cit.).

c. Efeitos Químicos

Darley (1966) aplicou partículas de poeira de forno, menores que $10\ \mu\text{m}$ de diâmetro, à razão de $0,5$ a $3,8\text{g/m}^2$. dia em folhas, por 2-3 dias no laboratório. Névoa de água foi aplicada várias vezes por dia. Embora a poeira tenha aderido de maneira uniforme à folha, não se parecia com uma crosta, provavelmente porque os experimentos foram de curta duração. Foi observada redução na

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

assimilação de CO₂. Folhas de plantas de feijão empoeiradas por 2 dias com pó de forno de cimento de 8 a 20 µm de diâmetro na razão de 4,7g/m². dia e então expostas ao orvalho foram moderadamente prejudicadas. A injúria apareceu como um "enrolamento" das margens das folhas, e algum tecido intervenoso foi morto. Folhas empoeiradas porém mantidas secas não foram injuriadas.

No trabalho de Czaja (1966, Lerman e Darley, 1975) as injúrias causadas pelo pó foram melhor detalhadas. Sua pesquisa é baseada em comparações das composições químicas das poeiras e a injúria resultante em células foliares de uma espécie sensível de musgo, *Mnium punctatum*. Uma lâmina da folha foi montada em água com pó. Qualquer efeito da solução resultante nas células foliares pode ser observada diretamente. Dezoito poeiras testadas caíram nas seguintes categorias:

- . não há injúria permanente às células vivas, mas alguma plasmólise como efeito da solução.
- . leves injúrias em células mais acessíveis, ruptura do citoplasma e deslocamento dos cloroplastos.
- . injúria severa a todas células folíolo.

As poeiras foram classificadas como: grupo 1, pH 9,5 - 11,5, taxa relativamente alta de carbonatação, uma quantidade intermediária (19-29%) da fase escória (silicatos de cálcio), e uma alta (36-79%) quantidade de sais secundários; grupo 2, pH em torno de 11, uma alta taxa de carbonatação, uma menor (13-16%) fase de escória e uma proporção significativamente alta (81-85%) de

"raw-feed"; grupo 3, pH 11-12, taxa bastante baixa de carbonatação e uma fase de escória (17-49%) significativamente alta. As maiores injúrias foram relacionadas às maiores quantidades de fase escória, que resultou em alcalinidade maior e mais prolongada.

Em experimento realizado com *Helianthus annuus*, o efeito da poeira a 30g/m^2 .mês foi pequeno, embora tenha atingido diversos aspectos, como redução de área foliar, resistência estomática, teor de clorofila, taxa de respiração e da atividade de catalase (Borka, 1980)

Czaja (1962 in Lerman e Darley, 1975) expôs que o processo de hidratação na formação da crosta liberava hidróxido de cálcio. As crostas hidratadas deram soluções de pH variando entre 10 e 12. Injúrias severas de folhas empoeiradas naturalmente, incluindo morte das células do parênquima, foram reveladas por exame microscópico. As soluções alcalinas penetraram nos estômatos da face superior da folha, particularmente a fileira de estômatos em acículas de espécies coníferas, e injuriou as células abaixo dos estômatos. O autor explicou que em árvores de folhas largas com estômatos somente na face inferior da folha, as soluções alcalinas primeiro saponificaram a cutícula protetora na face superior foliar, permitindo migração das soluções através da epiderme ao tecido paliçádico e parenquimático. Reações típicas de precipitação alcalina com taninos, especialmente em folhas de rosa e morango, evidenciaram que o hidróxido de cálcio pode penetrar no tecido foliar. Bohne (1963) descreveu a "corrosão" similar dos tecidos abaixo da crosta formada em folhas de carvalho. (Lerman e Darley,

1975).

Estudos em laboratório realizados por Lerman e Darley., revelaram que plantas de feijão respondiam de formas diferentes ao tratamento de aplicação "poeira/orvalho" utilizando-se de poeiras de diferentes fontes. Através dos seus experimentos os autores concluíram que a respostas das plantas ao tratamento "poeira-orvalho" está diretamente relacionada à composição química da poeira, e que os efeitos físicos do pó são negligenciáveis, visto que o tratamento com poeira sem "orvalho" não apresentou efeitos prejudiciais detectáveis em plantas.

10.2.2. Efeitos Indiretos

Pajenkamp (1961) relatou o trabalho inédito de Scheffer na Alemanha, que durante duas estações de crescimento foram aplicadas quantidades consideráveis de poeira sedimentável à superfície do solo sem causar efeitos prejudiciais e nenhum outro efeito duradouro no crescimento ou produção da cultura de aveia, azevém, trevo dos prados, e nabos. A poeira neste caso apresentava um teor de aproximadamente 29,3% de calcáreo (analisado como cal, CaO) e 3,1% de óxido de potássio. A taxa máxima de depósito foi 1,5g/m².dia. Aplicações descontínuas de pó foram feitas a 2,5g/m².dia para dar uma média de 0,75g/m².dia. Em um ano, a produção de trevo dos prados e o peso dos nabos eram mais altos em áreas expostas à poeira, entretanto a produção das folhas na última cultura foi reduzida. (Lerman e Darley, 1975).

Enquanto Scheffer et.al. (1961) não encontraram injúrias diretas às plantas, eles indicaram que poderia haver efeitos indiretos através de mudanças nas reações do solo, as quais com o tempo poderiam prejudicar a produção.

Stratmann e Van Haut (1956) empoeiraram plantas com quantidades de poeira variando de 1,0 a 48,0g/m².dia. A queda de poeira no solo era desfavorável para aveia mas favorável para a grama de pastagem.

Na tentativa de avaliar os efeitos de longa duração do pó de calcáreo na vegetação sob condições naturais, Brandt e Rhoades (1972) compararam comunidades florestais empoeiradas e não empoeiradas nas vizinhanças de pedreiras e fábricas de processamento calcáreo. O local experimental que foi sujeito à queda de poeira pesada, mostrou, mudanças significantes na estrutura dos estratos herbáceo, arbustivo e arbóreo. Em um estudo comparativo os mesmos investigadores (1973) demonstraram uma redução de pelo menos 18% no crescimento lateral de *Acer subrum*, *Quercus prinus*, e *Quercus rubra*. Entretanto o crescimento lateral de *Liriodendron tulipifera* aumentou em 76%. Mudanças nas reações do solo e disponibilidade de nutrientes foram consideradas como fatores possíveis de influência tanto no aumento do crescimento lateral de *L. tulipifera* como reduções no crescimento de árvores dominantes no sítio experimental com poeira (Lerman e Darley, 1975).

Manning (1971) relatou que folhas nativas de sassafrás e videiras silvestres continuamente expostas a emissões de pó de calcáreo tornaram-se mais susceptíveis a ferrugem ("leaf spot disease") causada pelos fungos *G.bidwellii* e *Gloesporium sp* do que folhas de plantas sem depósitos visíveis de poeira.

10.3. FLUORETO PARTICULADO

Partículas contendo fluoreto parecem ser menos injuriosas que fluoreto gasoso, à vegetação. Pack et.al. (1959) relataram que 15% de folhas gladiolos morreram quando as plantas foram expostas por 4 semanas 0,79 µg/m³ de fluoreto

na forma de HF, mas não se desenvolveu necrose quando plantas foram expostas a fluoreto aerosol, cuja concentração era de $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de fluoreto.

McCune et. al. (1965) comparou os efeitos de fluoreto gasoso e criolita em folhas de gladiolos e observaram que a ação da criolita é muito pequena, havendo apenas ligeira necrose apical nas folhas. Existe uma acumulação de fluoreto pelo tratamento com criolita, porém a taxa de acumulação é muito mais baixa se comparada a de HF.

O experimento indica que muito material particulado permanece na superfície da folha e pode ser removido. Entretanto, o que se mantém após a lavagem não é necessariamente fluoreto interno. A fitotoxicidade reduzida do fluoreto particulado é atribuída em parte à sua incapacidade de penetrar no tecido foliar, ou inabilidade em penetrar numa forma fisiologicamente ativa (Lerman & Darley, 1975).

Posteriormente McCune et.al. (1977) verificaram que a presença de neblina na atmosfera (água disponível) aumenta consideravelmente a toxicidade de fluoreto particulado, devido ao aumento na assimilação do íon F^- .

10.4. OUTROS TIPOS DE PARTÍCULAS

Partículas contendo metais pesados, como arsênio e chumbo podem se acumular sobre e no interior de plantas, especialmente ao longo de rodovias, no caso de chumbo. Esses acúmulos têm causado ocorrências de envenenamento de animais por ingestão das plantas, entretanto não tem havido registros de sintomas de injúria na vegetação.

A fuligem pode obstruir estômatos podendo afetar o crescimento de coníferas. A produção de manchas necróticas parece ser devida a substâncias tóxicas solúveis que a fuligem pode carregar, que imputam alta acidez à fuligem.

Depósitos de óxido de magnésio em solos agrícolas tem causado redução de crescimento vegetal, enquanto depósitos de óxido de ferro parecem não ter efeito danoso, podendo mesmo ser benéfico. Aerosol de ácido sulfúrico causam manchas necróticas na superfície superior de folhas. Entretanto os níveis em que esses materiais podem produzir resposta da planta, ainda não estão bem definidos.

11. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS SOBRE PLANTAS

As injúrias causadas por poluição atmosférica começaram a ser estudadas a partir de observações de campo, inicialmente mais evidentes, como a destruição de áreas vegetadas, e progressivamente mais detalhadas e sutis, com o maior conhecimento dos sintomas visíveis e invisíveis associados a certos poluentes. A partir de constatações em campo foram sendo investigadas, testadas e utilizadas numerosas metodologias experimentais na busca de um conhecimento, cada vez mais profundo dos efeitos de diversos poluentes sobre diferentes espécies vegetais e comunidades.

Durante esta revisão bibliográfica foram estudados diversos métodos, tendo-se selecionado alguns, por serem mais viáveis de serem implantados a curto e médio prazos. Destaca-se que a pesquisa bibliográfica terá continuidade sendo consideradas também propostas metodológicas a serem previstas a longo prazo.

11.1. LEVANTAMENTO DE CAMPO

Os trabalhos mais antigos procuraram caracterizar os sintomas de injúria em condições naturais. Os levantamentos de campo podem incluir a sintomatologia visual e, para certos poluentes, a análise química de tecidos. A análise química é mais empregada em situações de poluição por fluoretos e dióxido de enxofre, enquanto que a identificação de poluentes através de sintomas visuais de injúria tem sido utilizada para todos os poluentes.

A inspeção de uma área poluída ou sob suspeita de poluição é o tipo de levantamento mais comum, sendo em muitos

países continuamente conduzidos em áreas com alto potencial de poluição ou muito poluídas, como referência geral na de terminação da dispersão de muitos poluentes.

Existem, entretanto, muitas dificuldades inerentes a esses levantamentos, principalmente relacionadas a similari dades de sintomas causados por poluição de um lado, e por condições ambientais desfavoráveis, como seca, enchentes, insetos e parasitas, pesticidas, idade da planta, etc. Mesmo inspetores bem treinados devem desenvolver um alto grau de julgamento na avaliação de muitos parâmetros utilizados na identificação de um poluente. Os levantamentos mais comple tos incluem parâmetros meteorológicos, topografia, sensibili dade específica e níveis de poluentes.

Os levantamentos, além de permitir a identificação de padrões e gravidade de danos na vegetação, também favorece o estabelecimento de espécies naturais indicadoras, de acordo com alguns critérios para seleção: sensibilidade ao poluen te com sintomas facilmente identificáveis, distribuição am pla, marcas características, longevidade e crescimento contí nuo durante a estação de crescimento (Nouchi e Aoki, 1979).

O emprego de análises químicas em programas de moni toramento de fontes de fluoreto tem sido comum, principalmente pelos possíveis efeitos sobre a pecuária, de concentra ções altas de fluoretos em espécies forrageiras. Quando exis te uma fonte bem definida, é possível estabelecer, através de análises em folhas, correlações entre a contaminação por fluoreto e distância da fonte e a direção do vento (Heck, 1966).

11.2. BIOENSAIOS PARA MONITORAMENTO EM CAMPO

As plantas tem sido usadas para monitorar as áreas em que os levantamentos gerais de campo já identificaram a

presença de poluentes específicos ou grupos de substâncias. O conceito atrás desses monitoramentos é de cultivar uma da espécie sensível sob condições conhecidas, antes e de pois de uma exposição a ambientes poluídos, usando as plantas como monitores sensíveis para o poluente em questão. Os bioensaios desse tipo tem sido utilizados para monitorar a poluição por oxidantes em centros urbanos. Nesses estudos as plantas crescem em condições controladas, são então transportadas, também em condições controladas, em câmaras portáteis, e expostas por um tempo determinado (por ex. 24 horas), e então são levadas de volta à câmara filtrada durante o de desenvolvimento dos sintomas. Espécies de feijão, petúnia, e tabaco, têm sido empregadas como monitores ambientais para ozona e outros oxidantes, enquanto variedades de gladiolos tem sido utilizados como indicadores de fluoretos em baixas concentrações atmosféricas (Hitchcock, 1962, in Heck, 1966).

Na Alemanha van Haut (1972) desenvolveu uma câmara portátil adequada para bioensaios em campo. O modelo permite a identificação de compostos fitotóxicos emitidos para a atmosfera, especialmente em regiões com diversos poluentes. As câmaras funcionam em pares, uma com filtração do ar e outra sem o aparato de filtração. O material filtrante permite eliminar do ar que entra na câmara, o SO_2 , HF e HCl. A comparação das respostas das plantas nas duas câmaras permite identificar as emissões fitotóxicas, utilizando-se espécies indicadoras dos diferentes poluentes.

Além disso as câmaras estão equipadas com dispositivivos para rega das plantas, o que permite a condução de experimentos de longa duração.

Um modelo fixo de câmara utilizado em campo é a câmara de topo aberto ("open-top chamber"). A câmara aberta foi descrita pela primeira vez por Mandl et. al. (1973) e Heagle et. al. (1973), e destinava-se ao estudo dos efeitos de oxidantes fotoquímicos em áreas urbanas pela remoção des

ses poluentes pela filtração do ar. Em condições estáveis a entrada de ar não filtrado é pequena. A instalação permite assim avaliar o efeito global da poluição urbana de modo mais barato e com menor interferência sobre as condições ambientais.

11.3. BIOENSAIOS COM EXPOSIÇÕES CONTROLADAS

Os bioensaios em condições controladas ou simuladas consistem de experimentos onde a planta teste, as condições "ambientais" e a atmosfera de exposição são cuidadosamente controladas. Tais tipos de bioensaios baseiam-se no uso de câmaras experimentais em laboratório, que proporcionam a condução de ensaios com um ou mais poluentes em concentração conhecida. Esse tipo de ensaio tem permitido um ^(em) número de estudos sobre poluentes específicos, desde estudos de sintomatologia, desenvolvimento de técnicas e índices de avaliação de injúrias, a seleção de espécies sensíveis indicadoras de poluição.

Diversos autores desenvolveram câmaras fechadas, descritas por Heck et.al. (1979). O modelo mais utilizado foi descrito por Heck et. al. (1967) e posteriormente modificado por outros pesquisadores (Cowling et. al. 1981, EPA, 1981).

As câmaras descritas por Heck et.al. (1967) utilizam um sistema de fluxo único de pressão negativa para introduzir o gás nas câmaras, que são então fechadas numa exposição estática das plantas. Cada câmara é ligada a um tubo de distribuição, de entrada e exaustão do gás teste. Desse modo é possível a instalação de numerosas câmaras em apenas um sistema de aeração, ou ainda o uso de câmaras individuais de controle. O sistema estático elimina certos inconvenientes encontrados em sistemas de recirculação, tornando mais fácil o controle e monitoramento dos níveis do poluen

te.

As modificações propostas por Cowling et. al.(1981) permitem a condução de exposições mais prolongadas de plantas ao SO_2 ; através de fluxo de ar contínuo na câmara.

Para experimentos de maior porte existem as estufas que permitem a condução de estudos de efeitos de concentrações ambientes de poluentes, no crescimento de plantas. As condições de iluminação, temperatura e umidade são monitoradas nos compartimentos da estufa, comparando-se com as condições externas.(Crittenden e Head, 1978). Os autores concluíram que há algumas discrepâncias nas condições internas e externas, sendo em geral mais quente e seco o ar dentro da estufa, pelo menos no local empregado. Tais aspectos do microclima devem ser considerados na interpretação dos resultados obtidos.

A maioria dos métodos simulados padecem do mesmo problema, ou seja, a dificuldade em extrapolar os resultados obtidos no laboratório, para condições de campo, devido às modificações no microclima e à falta de dados acerca dos efeitos de concentrações flutuantes dos poluentes, que ocorrem em situações reais.

O modelo de câmara aberta e suas modificações, foi desenvolvido exatamente para tentar superar as dificuldades impostas pelas câmaras fechadas.

Roberts et.al.(1983) desenvolveram um tipo de câmara aberta que permite estudos com fumigações de poluentes específicos: São essencialmente "túneis de vento" em que pode-se conduzir experimentos com redução de poluentes existentes no ambiente (ex. áreas urbanas), ou com a adição de SO_2 a atmosfera natural (ex. áreas rurais).

11.4. TÉCNICAS E ÍNDICES PARA AVALIAÇÃO DE INJÚRIA

A estimativa de injúria vegetal causada por exposição a poluentes atmosféricos requer algum sistema de avaliação da injúria. Muitos índices foram propostos, desde a presença ou ausência de injúria visível, até medidas quantitativas de crescimento para determinação de injúrias "invisíveis".

Muitos índices subjetivos ou semi-quantitativos têm sido empregados, tanto em levantamentos de campo, como em exposições controladas a vários poluentes. Os índices numéricos (escala 0-4 ou 0-10) em geral referem-se à injúria da planta como um todo. Muitos investigadores vêm utilizando porcentagem de folhas afetadas, ou porcentagem da área foliar afetada como um índice de injúria foliar (Heck, 1966).

Mais recentemente foram desenvolvidos métodos de avaliação mais confiáveis, que buscam quantificar informação bioquímica, como a produção de etileno induzida por estresse (Tingey et. al., 1976) ou o efeito Kautsky (Arndt, 1974).

A produção de etileno, em várias espécies, é aumentada substancialmente em resposta a vários estresses, entre eles a exposição a poluentes gasosos.

A fluorescência variável de plantas verdes (efeito Kautsky) pode ser medida em cloroplastos, e associada a medidas da produção de oxigênio e de clorofila, dá uma indicação dos efeitos de poluentes atmosféricos em reações metabólicas nos cloroplastos. A técnica pode ser utilizada rotineiramente para testar a toxicidade de metais pesados e poeiras sedimentáveis.

Ao lado de estimativas de danos visuais em folhas, tem-se utilizado a redução de processos fisiológicos — como fotossíntese — para avaliação de efeitos.

Assim, poluentes como ozona, causam destruição de clorofila e a medida da concentração do pigmento pode ser utilizada para avaliar a injúria foliar.

Outra manifestação de injúria é o dessecamento da parte afetada da folha, e portanto a redução do peso fresco pode ser usada como indicador de dano real às folhas (Todd e Arnold, 1961).

Efeitos no crescimento também têm sido investigados com vistas à proposição de métodos de avaliação, especialmente de níveis sub-agudos de poluentes. Uma técnica desse tipo é a avaliação da redução da germinação e do alongamento do tubo de grãos de pólen de diversas espécies, expostas a diferentes poluentes, como SO_2 , NO_2 , O_3 , etc. (Ma' & Khan, 1976, Masaru Syozo, 1976).

Estudos comparativos de três métodos de quantificação de injúria foliar — dano visual, teor de clorofila e peso fresco — mostraram que as perdas de peso fresco foram proporcionais às reduções de clorofila em folhas afetadas. O índice visual parece ser mais sensível em baixos níveis de injúria, sendo muito pouco sensível em condições de danos severos, concluindo-se que as medidas de peso fresco e/ou clorofila fornecem uma estimativa melhor da redução de funções foliares, visto que o sistema visual tende a superestimar a injúria, principalmente quando apenas uma pequena parte de superfície foliar está comprometida (Todd e Arnold, 1961).

12. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em geral, os efeitos da poluição atmosférica sobre vegetais, especialmente na agricultura, podem ser encarados como decréscimo no valor de uma cultura ou aumentos nos custos de produção. A previsão ou explicação desses efeitos pode ser feita através de 3 estratégias:

- a) determinando experimentalmente que mudanças ocorrem na planta, seus órgãos ou células, após a exposição a um poluente, sob certas condições;
- b) confrontar essas informações com relação à organização biológica, alterações no poluente e os efeitos de fatores ambientais, para descrever a resposta da planta; e
- c) interpretar essas alterações no desenvolvimento da planta e sua interação com seu ambiente, em relação a valores sociais e econômicos de uma cultura agrícola.

Em resumo, a toxicologia de poluentes atmosféricos em plantas significa tentar delinear um mapa de uma parte do mundo real com aspectos econômicos e sociais postos sobre os aspectos naturais. Entretanto, nosso mapa parece um de tempos antigos: o que é bem conhecido e evidente é mostrado corretamente, mas as fronteiras são distorcidas ou deslocadas de suas posições verdadeiras, e muito do território desconhecido é deixado em branco aguardando exploração científica futura.

Como tivemos oportunidade de discutir, as plantas em crescimento são particularmente susceptíveis à poluição, com redução na fotossíntese e crescimento, que frequentemente ocorrem antes do aparecimento de sintomas visíveis de

injúria. A produção de quase todas as culturas importantes vem sendo bastante deprimida pela poluição atmosférica, nos EUA. No entorno das grandes cidades as altas concentrações de poluentes têm tornado cada vez mais difícil o cultivo de hortaliças, especialmente as folhosas como alface. Em certas áreas muito poluídas, como a bacia aérea de Los Angeles, já foi necessário abandonar laranjais e fazendas de hortaliças (Mudd e Kozlowski, 1975).

A acumulação de substâncias tóxicas na biosfera está causando sérias alterações na estrutura e função dos ecossistemas naturais. Em áreas florestadas as árvores são eliminadas primeiro e por doses pequenas de poluentes. Se aumenta a duração das exposições, são eliminados os grandes arbustos, seguidos na ordem, pelos arbustos menores, o estrato herbáceo, musgos e líquens. Indiretamente, os poluentes atmosféricos terão alguns efeitos de longo prazo sobre as plantas, pela influência que têm no conteúdo de CO_2 , intensidade luminosa, temperatura e precipitação, sendo ainda muito difícil se prever especificamente todas as possíveis alterações.

Há muito as plantas têm sido reconhecidas como indicadores sensíveis de poluição atmosférica. Embora o uso desses receptores em diagnósticos de campo esteja limitado a estudos "após o fato", tais estudos tem sido conduzidos em combinação com monitoramento químico e dados meteorológicos, para estabelecer critérios que permitam prever as condições, de poluição que podem conduzir a injúrias em vegetais. Na medida em que são coletados em qualquer local, diminui a necessidade de extensos levantamentos de campo.

Além dos estudos de monitoramento, são necessários dados adicionais para entender os efeitos de pre-condicionamento ambiental na sensibilização de plantas a fitotóxicos específicos. As pesquisas dessa natureza auxiliariam no desenvolvimento de plantas indicadoras mais sensíveis, uma ga

ma maior de espécies resistentes e de condições de proteção de certas espécies contra injúria por poluição.

As pesquisas sobre os mecanismos bioquímicos da injúria são necessárias para elucidação das respostas da planta, e uma melhor fundamentação para desenvolver meios de aumentar ou diminuir a sensibilidade de plantas a poluentes específicos.

Também são importantes os trabalhos de classificação de espécies e variedades como sensíveis ou resistentes a poluentes ou complexos de poluentes, que possibilitem a recomendação de determinadas plantas para crescer em áreas industriais ou agrícolas.

No Brasil e particularmente no Estado de São Paulo, o ritmo da urbanização e da industrialização já vem conduzindo, há bastante tempo, a situações de poluição atmosférica inadequadas, senão intoleráveis. As consequências de tais níveis de poluição já são sentidas com evidências na floresta da Serra do Mar, na área de influência do complexo industrial de Cubatão. Porém podemos esperar que os efeitos sobre espécies sensíveis se façam presentes numa extensão consideravelmente maior do Estado, sem que se tenha qualquer estimativa mais palpável dos prejuízos.

É provável que a agricultura, especialmente próxima a fontes de poluição, venha sendo afetada na sua produção e nos custos, muitas vezes sem que se suponha que a poluição atmosférica possa ser o causador dos danos.

Fica evidente a necessidade de se desenvolver pesquisas sobre os efeitos da poluição do ar nas plantas, devendo-se focar os diversos aspectos, desde diagnósticos de campo, em áreas naturais e cultivadas, experimentos para elucidação de problemas específicos, e a proposição de critérios e soluções para minimizar os impactos.

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

O presente relatório teórico foi útil para incrementar o conhecimento sobre alguns aspectos do grande tema, principalmente a descrição dos mecanismos fisiológicos e bioquímicos na injúria vegetal. Há ainda muito que ser estudado, e principalmente, quase tudo para ser feito para se avaliar a extensão do problema no Estado de São Paulo. O assunto é extremamente complexo, devendo ser objeto de atenção de diversos órgãos governamentais (CETESB, Instituto de Botânica, Instituto Agrônomo) e as Universidades.

Esperamos que este trabalho sirva como alerta a todas as instituições competentes, para o enorme campo de pesquisa, ainda quase inexplorado, a urgência de informações para controle e, principalmente, a prevenção dos impactos gerados pela ação da poluição atmosférica sobre a vegetação natural e cultivada.

13. BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ARNDT, U. - 1974. The Kautski - effect: A Method for the Investigation of the Action of Air Pollutants in Chloroplasts. Envir. Poll. 6 (3): 181-94

BORKA, G. - 1980. The effects of Cement Dust Pollution on Growth and Metabolism of *Helianthus annuus*. Envir. Poll. 22 (1): 75-80.

BUNCE, H.W.F. - 1979. Fluoride Emissions and Forest Growth. Air Poll. Contr. Ass. Jour. 29 (6): 642-93

_____ - 1984. Fluoride Emissions and Forest Survival, Growth and Regeneration. Envir. Poll. 35 (2): 169-188.

_____ - 1985. Apparent Stimulation on Tree Growth by low ambient levels of fluoride in the atmosphere. Air Poll. Contr. Ass. Jour. 35 (1): 46-8

CARLSON, R.W. - 1983. The Effect of SO₂ on Photosynthesis and Leaf Resistance at Varying Concentrations of CO₂. Envir. Poll. 30 (4): 309-21.

CHANG, C.W. - 1975. Fluorides. In: Mudd & Kozlowski, 1975, p. 57-95.

COUTINHO, L.M. - 1984. Botânica. Curso de Ciências Biol. vol. 2, p. 66.

COWLING, D.W.; LOCKYER, D.R.; CHAPMAN, P.F. - 1981. An Assessment of the Concentration of SO₂ to Which Plants are Exposed in a System of Chambers. Envir. Poll. 26 (1): 1-13

- COYNE, P.I. & BINGHAM, G.E. - 1977. Carbon Dioxide Correlation with Oxidant Air Pollution in the San Bernardino Mountains of California. Air Poll. Contr. Ass. Journ. 27 (8): 782 - 784.
- CRITTENDEN, P.D. & READ, D.J. - 1978. The Effects of Air Pollution on Plant Growth with Special Reference to Sulfur Dioxide. I - Introduction and Chamber Conditions. New Phytol. 80: 33-48
- DUGGER, W.M. & TING, I.P. - 1970(a). Physiological and Biochemical Effects of Air Pollution Oxidants on Plants. Rec. Adv. Phytochem. 3: 31-58
- _____ - 1970(b). Air Pollution Oxidants - Their Effects on Metabolic Processes in Plants. Ann Rev. Plant Physiol. 21: 215-34.
- DUNNING, J.A. & HECK, W.W. - 1977. Response of Bean and Tobacco to Ozone Effect of Light Intensity, Temperature and Relative Humidity. Jour. Air. Poll. Contr. Ass. 27 (9): 882-6
- ELKIEY, T. & ORMROD, D.P. - 1981. Sulphate, total sulphur and total nitrogen accumulation by *Petunia* exposed to ozone, SO₂ and NO₂. Envir. Poll. 24 (3): 233-44.
- EPA - 1981. Procedures Manual: level 1 - Environmental Assessment. Biological Tests, Chap. 5 EPA, Research & Development IERL - RTP, EPA 600/ 8-81 - 028.
- GALE, J. & EASTON, J. - 1979. The Effect of Limestone Dust on Vegetation in an Area with a Mediterranean Climate. Envir. Poll. 19 (2): 89-102
- GUDERIAN, R. SCHOENBECK, H. - 1971. Recent results for recognition and monitoring of air pollutants with the aid of plants. Proc. 2nd Intern. Clean Air Congress. Englund Beery, ed. Acad. Press., N.York. p. 266.

- ✓ HEAGLE, A.S.-1973. Interactions between air pollutants and plant parasites. Ann. Rev. Phytopatol. 11: 365-88
- _____ BODY, D.E.; HECK, W.W. - 1973. An Open - top Field Chamber to Assess Impact of Air Pollution on Plants. Jour. Envir. Qual. 2: 365-8
- ✓ HEATH, R.L. - 1975. Ozone. In: Mudd & Kozlowski, 1975, p. 23-55.
- _____ - 1980. Initial Events in Injury to Plants by Air Pollutants. Ann. Rev. Plant Physiol. 31: 395-431
- ✓ HECK, W.W. - 1966. The Use of Plants as Indicators of Air Pollution. Int. Jour. Air and Water. Poll. 10: 99-111
- _____ - 1973. Air Pollution and Future of Agricultural Production. In: NAEGELE, J.A. ed. Air Pollution Damage to Plants. Adv. Chem. Ser. 122: 118-129.
- _____ ; KRUPA, S.U.; LINZON, S.N. eds. - 1979. Methodology for the Assessment of Air Pollution Effects on Vegetation. Air Poll. Contr. Ass., Pittsburgh, P.A.
- HEGGESTAD, H.E. & HECK, W.W. - 1971. Nature, Extent and Variation of Plant Responses to Air Pollutants. Adv. Agron. 23: 111-45.
- ✓ JACOBSON, J.S. & HILL, A.C. ed. - 1970. Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: a pictorial Atlas. Nat. Poll. Contr. Adm., Informative Rep. 1, Pittsburg
- LARSEN, R.I. & HECK, W.W. - 1984. An Air Quality Data Analysis System for Interrelating Effects, Standards and Needed Source Reductions. Jour - Air Poll. Contr. Ass. 34 (10) : 1023-34.

✓ HEAGLE, A.S.-1973. Interactions between air pollutants and plant parasites. Ann. Rev. Phytopatol. 11: 365-88

_____ BODY, D.E.; HECK, W.W. - 1973. An Open - top Field Chamber to Assess Impact of Air Pollution on Plants. Jour. Envir. Qual. 2: 365-8

✓ HEATH, R.L. - 1975. Ozone. In: Mudd & Kozlowski, 1975, p. 23-55.

_____ - 1980. Initial Events in Injury to Plants by Air Pollutants. Ann. Rev. Plant Physiol. 31: 395-431

HECK, W.W. - 1966. The Use of Plants as Indicators of Air Pollution. Int. Jour. Air and Water. Poll. 10: 99-111

_____ - 1973. Air Pollution and Future of Agricultural Production. In: NAEGELE, J.A. ed. Air Pollution Damage to Plants. Adv. Chem. Ser. 122: 118-129.

_____ ; KRUPA, S.U.; LINZON, S.N. eds. - 1979. Methodology for the Assessment of Air Pollution Effects on Vegetation. Air Poll. Contr. Ass., Pittsburgh, P.A.

HEGGESTAD, H.E. & HECK, W.W. - 1971. Nature, Extent and Variation of Plant Responses to Air Pollutants. Adv. Agron. 23: 111-45.

✓ JACOBSON, J.S. & HILL, A.C. ed. - 1970. Recognition of Air Pollution Injury to Vegetation: a pictorial Atlas. Nat. Poll. Contr. Adm., Informative Rep. 1, Pittsburgh

LARSEN, R.I. & HECK, W.W. - 1984. An Air Quality Data Analysis System for Interrelating Effects, Standards and Needed Source Reductions. Jour - Air Poll. Contr. Ass. 34 (10) : 1023-34.

LEHNINGER, A.L., 1984. Princípios de Bioquímica. Ed. Sarvier
São Paulo.

LERMAN, S.L.; DARLEY, E.F. - 1975. Particulates. In: Mudd &
Kozlowski, 1975, p. 141-158.

✓ LEWIS, E. & BRENNAN, E. - 1977. Disparity in the ozone res-
ponse of bean plants grown in a greenhouse, growth cham-
bers or open-top chamber. Jour. Air Poll. Contr. Ass. 27
(9): 889-91.

MA, T.H. & KHAN, S.H. - 1976. Pollen mitosis and pollen tube
growth inhibition by SO₂, in cultured pollen tubes of
Tradescantia. Envir. Res. 12 (2): 144-149.

/ McCUNE, D.C. - 1973. Summary and Synthesis of Plant Toxico
logy. In: NAEGELE, J.A., ed. - Air Pollution Damage to
Plants. Adv. Chem. Ser. 122: 48-62.

✓ _____ & WEINSTEIN, L.H. - 1971. Metabolic Effect of
Atmospheric Fluorides on Plants. Envir. Poll. 1: 169-74.

_____ ; SILBERMAN, A.; WEINSTEIN, L.H. - 1977. Effects
of Relative Humidity and Free Water on the Phytotoxicity
of HF and Cryolite. 4th.inter. Clean Air Confer. Tokyo,
Japan (resumo apenas).

✓ MacDOWALL, F.D.H. - 1965. Stages of Ozone Damage to Respiration
of Tobacco Leaves. Can. Jour. Bot. 43:

✓ Mac LEAN, D.C.; Mc CUNE; SCHNEIDER, R.E. - 1984. Growth and
Yield of Wheat and Sorghum after Sequential Exposures to
Hydrogen Fluoride. Envir. Poll. 36 (4): 351-65.

- ✓ Mac LEAN, D.C.; SCHNEIDER, R.E.; WEINSTEIN, L.H. - 1982. Fluoride - induced foliar injury in *Solanum pseudo-capsicum*: its induction in the dark and activation in the light. Envir. Poll. (A) 29: 27-33.
- MAGILL, et alli., ed. 1956. Air Pollution Handbook, Mc Graw Hill, USA, Chap.9.
- ✓ MANNING, W.J. - 1971. Effects of limestone dust on leaf condition, foliar disease incidence and leaf surface microflora of native plants. Envir. Poll. 2: 69-76.
- MASARU, N. & SYOZO, K. - 1976. Effects of exposure to various injurious gases on germination of lily pollen. Envir. Poll. 11 (3): 181-87.
- MUDD, J.B. - 1975. Peroxyacyl Nitrates. In: Mudd & Kozlowski, 1975, p. 97-119.
- ✓ _____ & KOZLOWSKI, T.T. eds.-1975. Responses of Plants to Air Pollution. Physiol Ecol. Ser., N. York: Academic Press., 383 pp.
- ✓ NOUCHI, I. & AOKI, K. - 1979. Morning Glory as Photochemical Oxidant Indicator. Envir. Poll. 18 (4): 289-303.
- PARKER, A. ed. - 1978. Industrial Air Pollution Handbook Mc Graw-Hill, UK. Ltd.
- ✓ RABE, R. & KREEB, K.H. - 1979. Enzyme Activity and Chlorophyll and Protein Content in Plants as Indicator of Air Pollution Envir. Poll. 19 (2): 119-38.
- ✓ REICH, P.B. & LASSOIE, J.P. - 1985. Influence of Low Concentrations of Ozone on Growth, Biomass Partitioning and Leaf Senescence in Young Hybrid Poplar Plants. Envir. Poll. 39 (1); 39-51.

- ✓ TAYLOR, O.C.; HOMPSON, C.R.; TINGEY, D.T.; REINERT, R.A. - 1975. Oxides of Nitrogen. In: Mudd & Kozlowski, 1975. p. 121-139.
- TEMPLE, P.J. - 1978. Is hydrogen fluoride mutagenic in plants? Air Poll. Contr. Ass. Jour. 28 (2): 151-2
- ✓ TING., I.P.; HEATH, R.L. - 1975. Responses of Plants to Air Pollutant Oxidants. Adv. Agron. 27: 89-121
- ✓ TINGEY, D.T.; STANDLEY, C.; FIELD, R.W. - 1976. Stress Ethylene Evolution: a measure of ozone effects on plants. Atmosph. Envir. 10 (11): 969-74.
- ✓ TODD, G.W. & ARNOLD, W.N. - 1961. An Evaluation of Methods Used to Determine Injury to Plant Leaves by Air Pollutants. Bot. Gaz. 123: 151-54
- ✓ TRESHOW, M. - 1971. Fluorides as Air Pollutants Affecting Plants. Ann. Rev. Phytopatol. 9: 21-44
- _____ & PACK, M.R. - 1970. Fluorides. In: Jacobson & Hill, 1970, p. D1-D17.
- UNSWORTH, M.H.; BISCOE, P.V.; PINCKNEY, H.R. - 1972. Stomatal Response to SO₂. Nature 239: 458-59.
- ✓ VAN HAUT, H. - 1972. Testkammerverfahren zum Nachweis Phytotoxischer Immissionskomponenten. Envir. Poll. 3 (2): 123-32.
- YAMAZOE, F. & MAYUMI, H. - 1977. Vegetation injury from interaction of mixed air pollutants. 4th. Intern. Clean Air Confer., Tokyo, Japan.
- ✓ ZIEGLER, I. - 1975. The Effect of SO₂ Pollution on Plant Metabolism. Resid. Rev. 56: 79-105.

Data Acquis.	15/10/91
Indic.	
Horiz.	
Prep.	
Data Yamba:	15/10/91

TAYLOR, O.C. & HUNT, G.R. 1975. Oxides of Nitrogen. In: *Methods in Air Pollution Research*, pp. 151-159.

TEMPLE, P.L. - 1978. Is hydrogen peroxide a pollutant? *Air Poll. Contr. Soc. Trans.* 1978, 1: 1-10.

TING, I.P. & HEATH, K.L. - 1978. Pollutant Oxidation. *Environ. Int.* 1978, 1: 1-10.

TINGEY, D.T., STANLEY, G. & TAYLOR, O.C. 1975. Evolution: a measure of air pollution. *Environ. Int.* 1975, 1(1): 99-74.

TODD, C.W. & ARNOLD, W.M. - 1981. An experimental study to determine injury to plant leaves by nitrogen dioxide. *Can. J. Bot.* 1981, 59: 151-54.

TRESHOW, M. - 1971. *Plants and Air Pollution*. Ann. Rev. Phytol. 1971, 1: 1-10.

PACK, M.L. - 1970. *Plants and Air Pollution*. In: *Plants and Air Pollution*, ed. by Jacobson & Hill, 1970, p. 11-17.

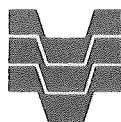
UNSHORTH, M.H., WISCOE, P.V., KINCKNEY, W.R. - 1971. Stomachal response to SO₂. *Environ. Int.* 1971, 1: 1-10.

VAN HAUT, H. - 1973. Testkammerversuche zum Nachweis physio-chemischer Immissionskomponenten. *Environ. Int.* 1973, 3(1): 1-10.

YAMAZOE, K. & YAYUMI, H. - 1977. Vegetation injury from interaction of mixed air pollutants. *Environ. Int.* 1977, 1: 1-10. Conf., Tokyo, Japan.

ZIMMER, E. - 1975. The effect of SO₂ pollution on plant growth. *Polism. Forsch. Nov.* 1975, 1: 1-10.





CETESB

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Av. Prof. Frederico Hermann Jr., 345 - Pinheiros
Fone: 210.1100 - Telex (011) 222-46 - CTS - BR
CEP 05459 - São Paulo - SP - Brasil