**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em
solo contaminado sob cultivo de plantas**

Maria Ligia de Souza Silva

**Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas**

**Piracicaba
2006**

Maria Ligia de Souza Silva
Engenheiro Agrônomo

Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas

Orientador:
Prof. Dr. GODOFREDO CESAR VITTI

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor em
Agronomia. Área de concentração: Solos e Nutrição de
Plantas

Piracicaba
2006

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP

Silva, Maria Ligia de Souza

Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas / Maria Ligia de Souza Silva. - - Piracicaba, 2006.

112p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2006.
Bibliografia.

1. Cultivo de plantas 2. Elementos químicos 3. Fertilidade do Solo
4. Poluição do solo 5. Química do solo 6. Toxicidade do solo I. Título

CDD 631.41

“Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor”

“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo, qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim” (Chico Xavier).

Aos meus pais, Mauro e Lourdes, pelo apoio, força e por tudo que fizeram para que eu concluísse mais esta etapa da minha vida.

Aos meus irmãos, Marco, Angélica e Luiza, pelo amor, confiança e apoio, tão presentes e importantes, mesmo a distância.

Ao meu cunhado Max pelo apoio e ao meu sobrinho Guilherme, que em pouco tempo, trouxe alegria para nossas vidas.

OFEREÇO

Ao Anderson pelo amor, paciência e por acreditar mais em mim do que eu mesma.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus e a espiritualidade amiga por iluminarem e orientarem meu caminho.

À todos aqueles que comigo compartilharam, direta ou indiretamente, na realização deste trabalho, que para mim, representa a concretização de mais um dos meus objetivos.

Ao Prof. Dr. Godofredo César Vitti pela orientação, estímulo e amizade;

À Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, em especial à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pelo voto de confiança.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de estudo;

À Dr. Maria Emilia Mattiazo-Prezzoto pela sugestão do tema desta pesquisa.

Aos Professores Dr. Carlos Alexandre Crusciol (UNESP – Botucatu), Dr. Orivaldo Arf (UNESP – Ilha Solteira) e Dr. Eurípides Malavolta (CENA – USP) pela atenção e pelo auxílio em diferentes etapas deste trabalho.

Aos alunos integrantes do GAPE e aos estagiários supervisionados pela amizade e convívio, em especial ao Rodrigo (Txarli Brown), Thiago (Kaukutá) e Caroline (Paréci) pelo auxílio dado no trabalho.

À estagiária Camila C. B. Levy (Ciriema) pela amizade, companheirismo e por estar trabalhando ao meu lado no desenvolvimento deste trabalho.

À Silvia Helena pela amizade e agradável convivência.

À secretária da Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Nancy C. Amaral, pela atenção, amizade e trabalhos prestados.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo, em especial à Flávia Morales, Jakeline Campos da Silva e Fernando Baldesin.

Aos laboratoristas Luiz A. Silva Junior e Lurdes A. D. Gonzáles pela paciência e auxílio nas análises laboratoriais.

A todos os colegas do programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas.

Aos amigos de ontem e de hoje, os de perto e os de longe, por serem uma presença constante em minha vida.

Ao Sr. Trevizam, D. Lourdes e Lucimara pelo carinho e pelos momentos de descontração.

À minha família que, mesmo distante, com amor e compreensão me motivaram a transpor todos os desafios encontrados nesta etapa da minha vida, vocês são meu exemplo de vida.

Aos meus animais de estimação: cachorros - “Tilika”, “Brida”, “Pitucha”, “Katatau”, “Miucha” (*in memoriam*); tartaruga - “Penélope”; gatos e cia. (são muitos), que mesmo não estando ao meu lado todos os dias, com atitudes simples de companheirismo, carinho e lealdade alegraram e alegram minha vida.

*“Muitas vezes em nossa vida,
É difícil reconhecer os problemas
É difícil sorrir...
É difícil alcançar nossas metas...
E prosseguir no mesmo caminho.
E quanto mais tentamos,
mais caímos, enfraquecemos e acabamos por desistir.
Enquanto estamos lutando, estamos conseguindo,
Estamos armazenando forças, coragem.
Mas, quando desistimos...
É como se esquecêssemos que fomos feitos para lutar e vencer!!!”*

Edna Hengles

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	10
1 INTRODUÇÃO.....	11
2 DESENVOLVIMENTO.....	13
2.1 Revisão Bibliográfica	13
2.1.1 Contaminação do solo por elementos traço.....	14
2.1.2 Elementos traço na planta.....	15
2.1.3 Fatores que afetam a disponibilidade de elementos traço no solo.....	16
2.1.4 Interações entre os elementos no solo	19
2.1.5 Teores fitodisponíveis de elementos traço	20
2.1.6 Extração sequencial de elementos traço	21
2.1.6.1 Definição e fatores que afetam a extração sequencial.....	21
2.1.6.2 Métodos de extrações sequenciais propostos	23
2.1.7 Aspectos gerais dos sintomas de deficiência e/ou excesso de elementos traço nas plantas	25
2.1.8 Fitotoxicidade e entrada na cadeia alimentar	25
2.2 Material e Métodos.....	27
2.2.1 Solo.....	27
2.2.2 Delineamento experimental.....	27
2.2.3 Espécies avaliadas	29
2.2.4 Instalação e condução do experimento	29
2.2.5 Análises química	30
2.2.5.1 Análise da parte aérea e raiz das plantas	30
2.2.5.2 Análise do solo	31
2.2.5.2.1 Determinação dos teores totais de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn.....	31
2.2.5.2.2 Determinação dos teores disponíveis de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn.	32
2.2.5.2.3 Extração sequencial do Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn.....	33
2.2.6 Estatística.....	35
2.3 Resultados e Discussão.....	35

2.3.1 Caracterização do solo.....	35
2.3.2 Capacidade de absorção e acúmulo de elementos traço em plantas.....	36
2.3.2.1 Sintomas de toxidez.....	36
2.3.2.1.1 Arroz.....	36
2.3.2.1.2 Soja.....	38
2.3.2.2 Avaliação da distribuição dos teores de elementos traço nas plantas.....	40
2.3.2.2.1 Arroz.....	40
2.3.2.2.2 Soja.....	49
2.3.3 Avaliação da possibilidade de “entrada” de elementos traço na cadeia alimentar via semente	56
2.3.4 Fitodisponibilidade de elementos traço através de extratores químicos.....	59
2.3.4.1 Arroz.....	60
2.3.4.2 Soja.....	70
2.3.5 Fracionamento dos teores totais de elementos traço no solo.....	79
2.3.5.1 Cádmio (Cd)	79
2.3.5.2 Cobre (Cu)	82
2.3.5.3 Manganês (Mn)	86
2.3.5.4 Chumbo (Pb)	88
2.3.5.5 Zinco (Zn).....	92
3 CONCLUSÕES.....	96
REFERÊNCIAS	97
ANEXOS.....	110

RESUMO

Avaliação do comportamento de elementos traço essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas

A contaminação do solo é crescente no mundo. Há grandes extensões de áreas contaminadas com elementos traço, compostos orgânicos, organometálicos e elementos radioativos, que ocorrem em concentrações que podem representar perigo ambiental. O comportamento dos elementos traço em solos e sua fitodisponibilidade com conseqüente passagem para a cadeia alimentar tem sido extensivo objeto de estudos mundialmente. Com o objetivo de avaliar o comportamento dos elementos traço, essenciais e não essenciais, num solo contaminado avaliou-se a absorção pelas plantas, a fitodisponibilidade por extratores e a fração do solo na qual os elementos encontram-se ligados em maior quantidade. O presente trabalho constou de dois experimentos, ambos realizados em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP com delineamento inteiramente casualizados, nos quais se utilizaram amostras de solo contaminado acidentalmente com elementos traço e espécies de plantas de interesse econômico. Os experimentos foram conduzidos de Novembro de 2004 a Abril de 2005, utilizando 7 níveis de contaminação por elementos traço e duas culturas, arroz e soja. Foi realizada adubação NPK de modo a atender as necessidades básicas de cada cultura. As plantas foram conduzidas até maturação. As variáveis avaliadas foram: desenvolvimento e produção vegetal; quantidade absorvida e acumulada de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn; teores totais (água régia) e teores disponível dos elementos traço pelo uso das soluções Mehlich-1, HCl 0,1 mol L⁻¹, DTPA e Ácidos Orgânicos no solo e a disponibilidade desses elementos através da correlação dos teores disponível no solo com os teores em folha diagnóstico, folha em final de ciclo e sementes de arroz e soja; e os teores de elementos traço nas frações do solo. A soja e o arroz foram sensíveis aos níveis de contaminação por elementos traço disponíveis no solo, exibindo sintomas de fitotoxidez, principalmente pelo Zn, manifestados por clorose e inibição do crescimento das plantas, sendo que o arroz mostrou-se mais sensível do que a soja à presença desses elementos. Para a soja, os quatro extratores foram eficientes para Cd, Cu, Pb e Zn, tanto ao correlacioná-los com teor na folha diagnóstico quanto na folha no final do ciclo enquanto que para o arroz, os mais eficientes foram o Mehlich-1, HCl 0,1 mol L⁻¹ e o DTPA para o Cd, Cu, Fe e Zn. Para o Mn apenas o DTPA foi eficiente. Para o Fe, os extratores se mostraram pouco eficientes. O extrator Ácidos Orgânicos foi mais eficiente na avaliação da fitodisponibilidade de Cd, Cu, Pb e Zn para soja. Os maiores teores de Cd, Cu, Mn e Zn no solo encontram-se nas frações com ligações químicas mais estáveis (ligados a óxidos e residual) sendo as frações trocável + solúvel e orgânica de menor representatividade em relação ao total encontrado. O Pb, apesar de predominar nas frações ligadas a óxidos e residual, oferece grande potencial de contaminação ambiental por também apresentar-se nas frações trocável + solúvel e orgânica em teores consideráveis. O mesmo ocorre com o Zn, para o qual os teores totais foram mais elevados.

Palavras-chave: Elementos traço, Extração seqüencial, Extratores, Fitodisponibilidade, Toxicidade.

ABSTRACT

Evaluation of the behavior of essential and non essential trace elements in contaminated soil under plants cultivation

The contamination of the soil is growing in the world. There are great expanses of soil polluted with trace elements, organic compounds, organometals and radioactive elements that appear in concentrations that can endanger the environment. The behavior of trace elements in soils and its phytoavailability with subsequent transport to the alimentary chain has been quite intensive object of studies worldwide. With the objective of evaluating the behavior of essentials and non essential trace elements in a polluted soil, it was evaluated the absorption of trace elements by plants, its phytoavailability by extractors and in which fraction of the soil the elements are present in larger amount. The present work consisted of two experiments, both done entirely in a greenhouse of the Department of Soil Science of ESALQ/USP, with experimental design entirely randomized, in which samples of soil accidentally contaminated with trace elements and species of plants of economical interest were used. The experiments were conducted from November, 2004 to April, 2005, using seven levels of contamination for each trace elements and two cultures, rice and soybean. Fertilization with NPK was done in order to assist the basic needs of each culture. The plants were grown until maturation. The variables evaluated were: development and vegetable production; absorbed and accumulated amount of Cd, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn; In the soil were determined total concentrations (HNO_3/HCl 1:3) and concentrations available of the trace elements by the use of the solutions Mehlich-1, HCl 0,1 mol L^{-1} , DTPA and Organic Acids and the availability of those elements through the correlation of the available concentrations in the soil with the concentrations in diagnostic leaf, leaves in end of the cycle and seeds of rice and soybean; and the concentrations of trace elements in fractions of soil. The soybean and the rice were sensitive to the levels of trace elements available in the soil, exhibiting phytotoxicity symptoms, mainly for Zn, manifested as chlorosis and inhibition of growth. The rice was more sensitive than the soybean to the presence those elements. For soybean, the four extractors were efficient for Cd, Cu, Pb and Zn, both for the correlation with concentrations in the leaf diagnosis and in the leaf in the end of the cycle, while for rice, the most efficient were Mehlich-1, HCl 0,1 mol L^{-1} and DTPA for the Cd, Cu, Fe and Zn. For Mn, only DTPA was efficient. For Fe, the extractors were not efficient. The extractor Organic Acids was more efficient in the evaluation of the phytoavailability of Cd, Cu, Pb and Zn for soybean. The largest concentrations of Cd, Cu, Mn and Zn in the soil are found in the fractions with stable chemical bounds (attached to oxides and residue) being the exchangeable fractions + soluble and organic of smaller representativeness in relation to the total found. The Pb, in spite of prevailing in the fractions liked to oxides and residue, offers great potential of environmental contamination since it is also present in the exchangeable + soluble and organic fractions in considerable concentrations. The same happens for Zn, for which the total concentration was higher.

Key words: Trace elements, Sequential extraction, Extractors, Phytoavailability, Toxicity.

1 INTRODUÇÃO

O crescente desenvolvimento tecnológico e econômico bastante evidente nos tempos modernos trouxe consigo, além de seus benefícios, o surgimento de inúmeros problemas ecológicos em função da contaminação do ambiente por despejos industriais e domésticos.

Numa sociedade cada vez mais voltada para a qualidade de vida e utilização racional dos recursos naturais, torna-se cada vez maior a preocupação com relação à deposição de resíduos no solo, os quais podem conter substâncias potencialmente tóxicas, como os elementos traço, que podem causar sérios danos ao sistema solo-planta e ao ambiente.

A maioria dos elementos traço ocorre naturalmente no solo, em concentrações variáveis de acordo com a sua gênese, em formas não prontamente disponíveis para as plantas e organismos vivos (RESENDE et al., 1997). No entanto, estas concentrações podem sofrer incremento devido a processos antrópicos, principalmente por fontes difusas. A maioria das informações disponíveis na literatura brasileira refere-se à fertilidade do solo e poucos se referem à questão ambiental. A poluição do solo por elementos traço esta ligada a processos de acúmulo e transporte dessas espécies que dependem, em grande parte, das suas interações com a fase sólida do sistema. Esta interação é bastante complexa, envolvendo reações de adsorção e dessorção, precipitação e dissolução, complexação e oxi-redução, tanto com a fase inorgânica quanto com a orgânica dos mesmos (SPOSITO, 1989; AMARAL SOBRINHO, 1993).

Os elementos traço no solo associam-se a diversos componentes orgânicos e inorgânicos, apresentando-se em diversas formas químicas que regulam a solubilidade e mobilidade destes elementos no solo, assim como a sua disponibilidade aos sistemas biológicos. Atributos do solo, tais como pH, teor de matéria orgânica, presença de óxidos de ferro, alumínio ou manganês, conteúdo de argila e húmus e potencial redox são responsáveis pelo comportamento e a disponibilidade dos elementos traço no solo. De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001) o pH e o potencial redox são os mais relevantes, pois, além de afetarem as reações já citadas, são também os principais fatores que controlam a especiação dos elementos traço em solução.

A poluição do solo por elementos traço esta ligada a processos de acúmulo e transporte dessas espécies que dependem, em grande parte, das suas interações com a fase sólida do sistema, tornando-se uma interação complexa.

Entre os casos passíveis de contaminação dos solos esta o processo de fabricação de fertilizantes, onde muitos compostos químicos são formados, e se forem liberados para o

ambiente, podem afetar grandes áreas, poluir a água, o solo, e serem altamente prejudiciais para fauna e flora. Os efeitos nocivos desses compostos químicos são determinados pela concentração, combinação ou efeito acumulado, e tem implicações sociais e econômicas nas áreas contaminadas. Fatores naturais podem diminuir ou acentuar os efeitos da poluição, mas no presente não é possível se confiar na dispersão natural, diluição ou purificação natural do ambiente com o tempo.

As espécies vegetais variam grandemente quanto a sua sensibilidade aos elementos traço (BERTON, 2000). A tolerância ou sensibilidade também pode variar dentro da espécie vegetal. A fitodisponibilidade de um elemento pode variar com a presença no solo de constituintes orgânicos e inorgânicos, como óxidos de ferro e alumínio, silicatos, fosfatos e carbonatos, além da presença de outros elementos. Dependendo das condições microambientais, as plantas podem absorver elementos em quantidade suficiente para causar danos aos tecidos ou ao seu desenvolvimento e reprodução. A capacidade de um elemento causar dano às plantas é chamada de fitotoxicidade.

Trabalhos sobre comportamento de elementos traço em solos, sua fitodisponibilidade com conseqüente passagem para a cadeia alimentar tem sido objeto de estudos bastante intensivos na literatura mundial (MATTIAZZO; ANDRADE, 2000). Entretanto, no Brasil, esses estudos têm-se limitado a fornecer dados sobre cobre (Cu) e zinco (Zn) tendo em vista as limitações dos métodos analíticos utilizados para detectar concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) em amostras de solos e plantas.

Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram: a) avaliar os efeitos visuais de altas concentrações de elementos traço essenciais e não essenciais nas plantas; b) comparar soluções extratoras, Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$), $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, DTPA e ácidos orgânicos, para avaliação da fitodisponibilidade de elementos traço essenciais e não essenciais para plantas de arroz e soja, num solo que apresenta altos teores desses elementos; c) obter indícios da possibilidade de cultivo de soja e arroz em área contaminada por elementos traço essenciais e não essenciais e com um determinado teor no solo para seu desenvolvimento; d) avaliar em qual fração do solo os elementos encontram-se ligados em maior quantidade.

Com o trabalho pretendeu-se comprovar a hipótese de que a concentração e acúmulo de elementos traço essenciais e não essenciais nos tecidos da planta dependem da sua disponibilidade na solução do solo. No entanto, as plantas geralmente acumulam maiores concentrações de elementos traço na raiz em relação à parte aérea. Isso indica que as plantas que

crescem em condições de solo com elevados teores de elementos traço, não conseguem evitar sua absorção, mas limitam sua translocação para órgãos reprodutivos.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão Bibliográfica

O termo “elemento traço” tem sido usado para definir metais catiônicos e aniônicos que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que 1 g kg^{-1} (PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 1994; SPARKS, 1995), muito embora alumínio (Al), ferro (Fe) e titânio (Ti), os quais ocorrem em altas concentrações na litosfera, principalmente em ecossistemas tropicais, também são tratados como elemento traço por alguns autores (MCBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Este termo tem sido preferido em diversas publicações recentes que tratam deste assunto (MCBRIDE, 1994; SPARKS, 1995; HAYES; TRAINA, 1998; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), ao invés da expressão “metal pesado”, a qual nunca foi definida por algum órgão oficial ou instituição internacional. Duffus (2002) faz abordagem sobre o uso do termo “metal pesado”, descrevendo as controvérsias no uso da expressão “metal pesado” causada, por exemplo, pela utilização da densidade ou da relação de toxicidade dos elementos. Segundo o autor, há grandes divergências no significado de “metal pesado”, sendo o termo inócuo, vago e confuso. Assim, no presente trabalho utilizou-se da expressão “elementos traço” para se referir ao termo “metal pesado”.

Alguns elementos traço têm funções ambientais importantes e afetam substancialmente a nutrição das plantas e a saúde humana. Os levantamentos mundiais sobre elementos traço mostram claramente que o homem tornou-se o mais importante fator na ciclagem biogeoquímica de tais elementos. A aplicação de micronutrientes ao solo é, muitas vezes, necessária para assegurar-se a contínua produção agrícola. O entendimento do comportamento geoquímico de elementos traço no solo é fundamental para a escolha de práticas de manejo e definição de políticas públicas que envolvam qualidade do solo e dos recursos hídricos (OLIVEIRA, 2002). Os elementos traço podem estar na forma solúvel, trocável, fixada pelos minerais do solo, precipitada com outros componentes, na biomassa e complexada com a matéria orgânica (BERTON, 2000).

O cádmio (Cd), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) são exemplos de elementos que podem apresentar potencial tóxico para as plantas, animais e homens, tendo como particularidades: (i) a elevada solubilidade do Cd em relação aos demais elementos; (ii) o interesse agrônômico do Cu, Fe, Mn e Zn por serem micronutrientes de plantas, exigidos em pequenas doses (algumas poucas gramas por hectare) e com faixa estreita de concentração entre o ótimo e o adequado nos seres vivos e (iii) o aporte antropogênico de Cd, Cr, Ni e Pb por meio de insumos agrícolas e resíduos industriais.

2.1.1 Contaminação do solo por elementos traço

A contaminação do solo é crescente no mundo. Há grandes extensões de áreas contaminadas com elementos metálicos, compostos orgânicos, organometálicos e elementos radioativos, que ocorrem em concentrações que podem representar perigo ambiental, com impactos ao solo, vegetação, organismos do solo e na águas superficiais ou subterrâneas (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). Para Alloway (1995); Kabata-Pendias e Pendias (2001) as adições anormais de elementos traço nos solos onde ocorre agricultura altamente tecnificada é resultado da deposição atmosférica e da aplicação de agrotóxicos, resíduos orgânicos e inorgânicos urbanos e industriais, corretivos e fertilizantes.

Accioly e Siqueira (2000) relatam que além dos impactos decorrentes ao funcionamento e biodiversidade do ecossistema, a ocorrência de contaminação do solo é séria ameaça direta ou indireta à saúde pública, necessitando de ações remediadoras.

De acordo com Adriano (1986); Alloway (1995), as fontes antropogênicas de elementos traço para o solo são: restos de mineração, insumos agrícolas, lodo de esgoto, queima de combustível fóssil, indústrias metalúrgicas, eletrônicas, manufaturados, indústrias químicas, depósitos de resíduos, esportes de caça e pesca e treinamento militar. Todavia, os elementos traço contidos no solo podem ser oriundos da rocha que lhe deu origem (ADRIANO, 1986). O acúmulo de elementos traço nos solo agrícolas é freqüentemente causado pelo uso repetitivo e em excesso de fertilizantes, fungicidas, pesticidas e resíduos orgânicos (GIMENO-GARCIA; ANDREU; BOLUDA, 1996; MARCHIORI JUNIOR, 2003).

Solo contaminado é aquele que apresenta concentrações de determinada espécie química acima do esperado em condições naturais. O conhecimento das quantidades totais e formas biodisponíveis do elemento no solo são essenciais no diagnóstico da contaminação e definição de

estratégias de remediação. Sendo o solo a maneira mais fácil e barata para disposição de rejeitos, estes, os quais podem estar contaminados com substâncias químicas potencialmente tóxicas, carcinogênicas ou mutagênicas, como é o caso de produtos oriundos de efluentes e lodos industriais ou mesmo urbanos, denominados biossólidos (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000). A CETESB através de relatório estabeleceu, para elementos traço, valores de orientação e alerta para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001).

Os elementos considerados como importantes poluentes ambientais são: arsênio (As), berílio (Be), Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, antimônio (Sb) e Zn (TILLER, 1989; GUILHERME, 1999), sendo o Cd, Cu, Zn e Pb os mais perigosos, pela suas toxicidades e potencial de bioacumulação (CHANG et al., 1984).

O solo é um dos suportes primordiais ao desenvolvimento das plantas e ao mesmo tempo, através da ação do homem, recebe quantidades pequenas de elementos traço; as plantas, portanto fazem uso de mecanismos de tolerância aos elementos traço, dentre os quais se destacam: a) absorção seletiva de íons; b) diminuição da permeabilidade das membranas ou outras alterações; c) imobilização dos íons nas raízes, nas folhagens e sementes; d) remoção de íons do metabolismo por deposição em formas fixas ou insolúveis; e) alterações nos padrões metabólicos; f) adaptação para substituição de um elemento tóxico por outro elemento em uma enzima fisiológica e g) eliminação dos íons das plantas através das excreções das raízes (ALLOWAY, 1995).

2.1.2 Elementos traço na planta

A absorção, o transporte e a redistribuição dos elementos traço, micronutrientes ou não, tem muita semelhança ao que se conhece com respeito aos macronutrientes de modo geral e, por outro lado, apresenta algumas particularidades (MALAVOLTA, 1994).

Malavolta (1989), entre outros, descrevem três processos de contato: intercepção radicular, fluxo de massa e difusão. As características químicas que determinam o comportamento desses elementos no solo, tais como valência, grau de hidratação, raio iônico, estado de oxidação, sugerem que o Cr, cobalto (Co) e Ni tenham o processo semelhante ao do Fe e Mn. O Pb provavelmente, deve entrar em contato em escala maior por difusão, já que a facilidade com que é imobilizado no solo deve restringir o seu movimento na solução. Os elementos traço podem ocorrer na solução do solo em forma iônica ou complexado com complexos orgânicos. Os íons

absorvidos são: Co^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+2} ($>\text{Fe}^{+3}$), Mn^{+2} , HMoO_4^- , MoO_4^{-2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Cr^{+6} , Pb^{+2} (MALAVOLTA, 1994).

A toxidez dos elementos traço para as plantas e eventualmente para o animal tem duas causas: a própria natureza e o homem, isto é, antropogênica. Nos dois casos, evidentemente, há somente um motivo para que a toxidez se manifeste: o aumento na disponibilidade do elemento no solo (MALAVOLTA, 1994). A toxidez de um elemento deve ser acompanhada e por isso medida pelas seguintes variáveis: diminuição do crescimento ou redução na colheita, sintomas visíveis e concentração no tecido (BECKETT, 1991). A toxidez pode se manifestar em três níveis (BARCELÓ; POSCHENRIEDER, 1992): (1) absorção, transporte e acumulação; (2) mecanismo primário, ao nível molecular, celular e subcelular; (3) mecanismo secundário, ou seja, interferência nos processos funcionais da planta.

Marschner (1983) de modo geral relata que o teor de elementos traço, incluindo micronutrientes, apresenta concentração na matéria seca na seguinte ordem decrescente: folhas – raízes de reserva – tubérculos – frutos carnosos – sementes. Segundo Adriano (1986), os elementos boro (B), Mn, Ni e Zn apresentam-se mais ou menos uniformemente distribuídos entre raízes e parte aérea. Os elementos Co, Cu, molibdênio (Mo) e Cd usualmente encontram-se em maior teor nas raízes e com quantidades moderadas a grandes na parte aérea, e os elementos Cr, Pb, prata (Ag), estanho (Sn), Ti e vanádio (V) encontram-se principalmente nas raízes, com muito pouco na parte aérea. Esses padrões de distribuição, entretanto, podem ser modificados com a espécie considerada e pelo nível do elemento no substrato.

A concentração e o acúmulo de elementos traço nos tecidos da planta dependem de sua disponibilidade na solução do solo, pois a concentração desses na raiz e na parte aérea aumenta com o aumento da sua concentração na solução do solo (MARQUES; MOREIRA; SIQUEIRA, 2000). Os níveis tóxicos dos elementos traço para as plantas ainda são pouco conhecidos. Concentrações têm sido sugeridas para alguns elementos traço em plantas quando considerados tóxicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001), porém esses valores são muito amplos e variáveis.

2.1.3 Fatores que afetam a disponibilidade de elementos traço no solo

O solo é componente chave dos ecossistemas terrestres, naturais e agrícolas, sendo, portanto essencial para o crescimento das plantas e para a degradação e reciclagem de toda a

biomassa morta. Por estar constantemente sujeito as flutuações em suas condições naturais, como por exemplo, variações no estado de umidade, pH e condições de oxiredução, os solos e, mais especificamente, suas propriedades, exercem controle sobre a forma e a biodisponibilidade de elementos traço (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Os processos químicos mais importantes do ponto de vista da biodisponibilidade e comportamento de elementos traço nos solos são aqueles que dizem respeito à adsorção de elementos, ou seja, sua passagem da fase líquida para a fase sólida. Estes processos regem a concentração dos íons e complexos metálicos na solução do solo e, portanto a absorção destes elementos pelas plantas (BRUMMER, 1986).

Muitos mecanismos podem estar envolvidos na adsorção de íons metálicos, incluindo a capacidade de troca de cátions (adsorção não específica), adsorção específica (fixação), co-precipitação e complexação orgânica (ALLOWAY, 1995).

Adsorção não específica (eletrostática) ou trocável

A maioria dos elementos (com algumas exceções, por exemplo, Mo) se encontra na solução do solo sob a forma de cátions, e sua adsorção depende, portanto da densidade de cargas negativas presentes na superfície dos colóides do solo. As principais características deste tipo de adsorção são: a sua reversibilidade, ser controlada em parte por processos de difusão, ser estequiométrica e, na maioria dos casos apresentarem certa seletividade por parte da superfície adsorvente (função do grau de hidratação dos cátions e de sua valência) (GAST, 1979).

Adsorção específica

A adsorção específica envolve a ligação de cátions metálicos com superfícies ligantes formando ligações covalentes (KEENEY, 1979). Este tipo de adsorção resulta em ligação de elementos traço com força muito maior do que a existente na adsorção não específica (CTC). A adsorção específica é dependente do pH e está ligada ao processo de hidrólise dos íons dos elementos traço. Os elementos que apresentam maior propensão à formação de hidróxidos estão mais sujeitos a formarem ligações do tipo adsorção específica. No solo, os oxihidróxidos de Fe, Al e Mn são os constituintes que se encontram mais envolvidos no processo de adsorção específica (BRUMMER, 1986).

Co-precipitação

O processo de co-precipitação é definido como a precipitação simultânea de um agente químico em conjunto com outro por meio de determinado mecanismo e a determinada taxa. Os

tipos de minerais mistos (mineral + elemento) mais comumente formados são oxihidróxidos de Fe e Mn, minerais de argila e calcita (SPOSITO, 1983).

Precipitados insolúveis de elementos traço

Quando as condições físico-químicas do solo se encontram favoráveis e a concentração de determinados íons se apresenta suficientemente alta ocorre a precipitação de elementos traço na forma de compostos insolúveis (formação de fases sólidas). Estes compostos acabam, por muitas vezes, sendo os principais controladores da solubilidade dos elementos na solução do solo e, conseqüentemente de sua biodisponibilidade (LINDSAY, 1979).

No caso do Cd, por exemplo, em solos com valores de pH elevados, a octavita (CdCO_3) é o mineral que determinará a solubilidade deste elemento na solução do solo. Por outro lado, em solos submetidos a condições hidromórficas (gleização) o sulfeto de Cd chamado grenockita (CdS) irá se formar, o que explica a baixa solubilidade deste elemento em solos alagados. No caso de restabelecimento das condições aeróbias, este sulfeto é alterado a Cd^+ e SO_4^{-2} acompanhado por decréscimo pronunciado nos valores de pH, o que promove aumento significativo na mobilidade e biodisponibilidade deste elemento (BRUMMER, 1986).

Formação de complexos orgânicos

Além de estarem envolvidas nas reações de troca de cátions, as substâncias húmicas (ácidos húmicos) podem ainda adsorver elementos via formação de complexos orgânicos (CHEN; STEVENSON, 1986).

Puhakainen et al., (2001) destacam que o comportamento dos radionuclídeos de elementos traço no solo, além de ser influenciado pelos processos de absorção pelas plantas e migração no solo, é diretamente dependente do grau de interação destes elementos com as fases sólidas constituintes do solo (minerais de argila, matéria orgânica, óxidos, etc.). Sabe-se ainda que parâmetros como pH, potencial redox, capacidade de troca de cátions (CTC) e teor de matéria orgânica nos solos, também exercem grande influência no comportamento destes elementos no solo. O pH, o Eh e a CTC, por sua vez, são particularmente importante no que diz respeito à mobilidade dos elementos traço, já que estes parâmetros determinam a solubilidade e a capacidade de adsorção dos solos.

Do ponto de vista da absorção pelo sistema radicular das plantas, Ehlken e Kirchner (2002) em revisão ampla a respeito dos processos envolvidos, destacam os efeitos da competição com outros íons presentes no sistema solo-planta. Os efeitos dos processos na rizosfera (criação de

micro-sítios favoráveis à absorção via exudação de compostos orgânicos) e os efeitos da ação microbiana (degradação de compostos organo-metálicos) como sendo os principais fatores que afetam esta absorção.

O sistema solo-planta, por ser sistema aberto, apresenta diversas entradas de elementos como, por exemplo, adição de contaminantes ao solo, adição de fertilizantes e pesticidas. Da mesma maneira, apresenta diferentes tipos de perda, como por exemplo, remoção dos elementos via colheita do material vegetal, lixiviação, erosão e volatilização. A razão para esta grande variabilidade dos fatores de transferência de elementos no sistema solo-planta é óbvia. O processo de transferência integra grande número de processos químicos, físicos, hidrológicos e fisiológicos, os quais apresentam sua própria variabilidade além de serem influenciados por fatores externos como o clima e as práticas agrícolas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.1.4 Interações entre os elementos no solo

As interações entre os elementos são tão importantes quanto à deficiência e à toxicidade na fisiologia das plantas. Podem ser antagônicas, quando o efeito fisiológico combinado de dois ou mais elementos for menor do que os efeitos independentes, e sinérgicas quando o efeito combinado for maior. Estas interações podem referir-se também à habilidade de um elemento em estimular ou inibir a absorção de outros elementos pelas plantas. O maior número de reações antagônicas tem sido observado para Fe, Mn, Cu e Zn (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Segundo Chaney e Ryan (1993) em solos muito ácidos, a maioria das espécies torna-se cloróticas quando exposta a níveis excessivos de Zn, sendo que a aplicação de sulfato ou quelato de Fe corrige a deficiência, indicando que o Zn interfere na absorção, na translocação de Fe ou na sua utilização nas folhas, talvez na biossíntese da clorofila. White; Chaney e Decker (1979) verificaram que doses crescentes de Zn provocaram aumento na concentração de Mn nas folhas e nas raízes, diminuição de Fe nas folhas, e nos tratamentos com doses elevadas de Zn, as folhas apresentaram-se severamente cloróticas, apesar de não conterem níveis deficientes de Fe.

Para avaliação prática, são muito importantes os efeitos antagônicos do cálcio (Ca) e fósforo (P) sobre elementos traço como Cd, Pb e Ni, que muitas vezes causam risco à saúde (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

2.1.5 Teores fitodisponíveis de elementos traço

A fitodisponibilidade de elementos traço pode ser avaliada usando-se extrator químico apropriado, no qual a quantidade extraída é correlacionada com o acúmulo ou com a concentração do elemento nas plantas. Esse sistema é o mais empregado em pesquisas, segundo Abreu; Abreu e Berton (2002).

Os extratores ácidos extraem os elementos, principalmente, pela dissolução dos minerais de argila, sendo a quantidade dependente da concentração do ácido, do tempo de extração e da relação solo/solução. As soluções ácidas mais testadas para extração de formas disponíveis de elementos traço para as plantas são HCl 0,1 mol L⁻¹ e Mehlich-1. As soluções quelantes combinam-se com o íon metálico em solução formando complexos solúveis, diminuindo a sua atividade iônica na solução do solo. Em consequência, os íons desorvem da superfície do solo ou da fase sólida para restabelecer o equilíbrio das formas iônicas na solução (ABREU; ABREU; BERTON, 2002). Os agentes quelantes mais utilizados, visando à seleção de métodos químicos para avaliar a fitodisponibilidade de elementos traço em amostras de solos brasileiros são EDTA e DTPA pH a 7,3 (BATAGLIA; RAIJ, 1994) sendo este o mais difundido (ABREU et al., 1995).

O DTPA pH 7,3, proposto por Lindsay e Norvell (1978), foi desenvolvido para estimar a fitodisponibilidade de Cu, Fe, Mn e Zn em solos de reação próxima a neutralidade ou acima, e o Mehlich-1, para verificar a disponibilidade de P e cátions trocáveis. Esses métodos, entretanto, tiveram seu uso ampliado e atualmente têm sido utilizados também para Pb, Cd e Ni. (SOLTANPOUR, 1991; MATTIAZZO; BERTON; CRUZ, 2001).

Silva (1999a) verificou que a solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ mostrou-se eficiente para avaliar a disponibilidade de Zn em solos que receberam pó de aciaria, ineficiente porém, para avaliar a disponibilidade de Pb e Cu. Ribeiro Filho et al. (2001) trabalhando com as soluções de DTPA e Mehlich-1, observaram que ambas foram adequadas para avaliar a disponibilidade de Cd, Ni, Zn e Pb. Resultados semelhantes foram observados por Abreu, Abreu e Andrade (1998) para Pb extraído com DTPA e Mehlich-3. Accioly (1996); Santos et al. (2002) ao avaliarem o efeito da aplicação de pó de aciaria ao solo constataram que os extratores Mehlich-1 e DTPA não foram eficientes em extrair Pb e Cd do solo, sendo apenas para Zn. No Brasil, os resultados obtidos relativo ao emprego de diferentes extratores de elementos traço do solo são bastante contraditórios, em especial aqueles referentes à disponibilidade de Cd, Pb, Cr e Ni, elementos freqüentemente encontrados em resíduos siderúrgicos (ABREU et al., 1995).

Uma das principais críticas aos extratores químicos é que estes não simulam as reações que ocorrem próximas às raízes, principalmente aquelas realizadas na rizosfera. Embora a concentração dos elementos traço na solução do solo seja muito baixa, a solubilização da fase sólida por exsudatos de raízes na região da rizosfera não deve ser desprezada (GODO; REISENAUER, 1980; MERCKX et al., 1986).

Krishnamurti et al. (1997) ao avaliarem a cinética da liberação de Cd em solos, salientaram a importância de ácidos orgânicos de baixo peso molecular excretados pelas raízes para a compreensão da disponibilidade do elemento. Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o acético, o cítrico, o oxálico, o fumárico e o succínico, geralmente presentes em exsudatos de raízes, são os mais eficientes na solubilização dos elementos traço presentes no solo (MERCKX et al., 1986; MARSCHNER, 1995).

Mench e Martin (1991) observaram que Cd, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn foram solubilizados por exsudatos de raiz de *Nicotiana tabacum* L., *N. rustica* L. e *Zea mays* L. A composição química dos exsudatos foi diferente para as três espécies, mas a quantidade de elementos extraída foi semelhante quando as espécies foram cultivadas no mesmo solo. Koo (2001) avaliou a influência de ácidos orgânicos na cinética de solubilização de elementos traço presentes em solos tratados com lodo de esgoto e concluiu que o comportamento da solubilização foi semelhante ao da absorção dos elementos traço por plantas cultivadas nestes mesmos solos.

Pires; Mattiazzo e Berton (2004) utilizando solução composta de ácidos orgânicos (Acético, $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, Cítrico, $0,72 \text{ mol L}^{-1}$, Láctico, $0,49 \text{ mol L}^{-1}$ e Oxálico, $0,12 \text{ mol L}^{-1}$), para avaliar fitodisponibilidade de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em plantas cultivadas em solos tratados com lodo de esgoto, observaram que a solução extratora mostrou-se eficiente em avaliar a fitodisponibilidade de elementos traço, principalmente o Pb.

2.1.6 Extração seqüencial de elementos traço

2.1.6.1 Definição e fatores que afetam a extração seqüencial

Uma das ferramentas para se avaliar o comportamento dos elementos traço no solo é a utilização dos chamados métodos de extração seqüencial. Conceitualmente, os elementos (ou metais) contidos no material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados. Cada método apresenta um

conjunto de reagentes que deve atacar especificamente a forma geoquímica para o qual foi escolhido (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979). As informações obtidas permitem avaliar a fitodisponibilidade, fitotoxicidade, dinâmica e as transformações dos elementos traço entre as diferentes formas químicas em solos poluídos e agricultáveis (MILLER et al. apud COSTA et al., 2001).

O princípio da extração seqüencial, de acordo com Vietz Junior (1962) seria que, elementos cada vez mais imóveis podem ser extraídos por reativos cada vez mais potentes. Tessier; Campbell e Bisson (1979); Miller; Martens e Zelazny (1986) consideram a extração seqüencial como a determinação das formas químicas de elementos traço em solos e sedimentos, enquanto que Ure (1991) considera que o método trata do fracionamento do solo através de reativos químicos ou solventes, denominados extratores, para extrair elementos ligados ou associados a uma fase ou composto particular do solo.

Os termos extração seqüencial e fracionamento têm sido utilizados para descrever o mesmo processo, e isto ainda é muito discutido exhaustivamente por diversos autores (BERTONCINI, 2002).

Existem, basicamente, três tipos de extrações, e segundo Bertoncini (2002), Pierrisnard discutiu suas vantagens, desvantagens e praticidade de cada uma. Pode-se realizar a extração única, que envolve uma amostra de terra e um extrator ou uma mistura de extratores. São extrações rápidas, econômicas e podem dar uma noção do teor do elemento extraído. As desvantagens seriam que as reações são influenciadas pela razão solo:extrator, tempo de extração e mudanças de pH. Pode ocorrer também a reabsorção ou precipitação dos elementos durante a extração. As extrações paralelas consistem de várias amostras de terra tratadas com diversos extratores, e apresenta como vantagem principal o fato de não acumular erro da extração anterior. Como desvantagem pode-se citar a necessidade de realizar várias extrações dos teores residuais, e a prática tem mostrado que os resultados das extrações paralelas não diferem dos resultados encontrados nas extrações seqüenciais. As extrações seqüenciais são as mais utilizadas para elementos traço, e consistem em extrações sucessivas realizadas em uma única amostra, com extratores cada vez mais efetivos. Os extratores atuam modificando as propriedades de cada constituinte do solo, responsável pela interação do elemento a fase sólida, solubilizando-o de forma que os elementos possam ser determinados pelos métodos analíticos adequados. A vantagem deste tipo de extração seria em fornecer informação mais precisa a respeito da

distribuição dos elementos em cada fração de interesse, e consequentemente, sobre a sua disponibilidade. As desvantagens seria que esses métodos são dispendiosos em reagentes e tempo. Deve-se obedecer a uma ordem de extração, e para cada solo é necessário estabelecer um método, de acordo com as suas características. Inúmeros fatores interferem nos métodos de extração sequencial de elementos traço, como: razão solo:extrator, a seqüência de extração, a seletividade dos extratores escolhidos, o tempo de contato da amostra com o extrator, a forma de agitação, a temperatura, as perdas de solo durante a extração, a reabsorção ou precipitação dos elementos durante o processo de extração, entre outros fatores.

A escolha dos extratores e a marcha de extração são de extrema importância no desenvolvimento do método. A baixa seletividade dos extratores que atacam mais de uma fração ao mesmo tempo interfere no equilíbrio das extrações posteriores, sendo um dos maiores problemas nos métodos de extração sequencial, prejudicando a eficiência da extração e a confiabilidade dos resultados obtidos (SPOSITO; LUND; CHANG, 1982).

2.1.6.2 Métodos de extrações sequenciais propostos

Entre os primeiros métodos desenvolvidos e os esquemas de fracionamento mais utilizados atualmente, pode ser citado o de Tessier; Campbell e Bisson (1979) que, utilizando diferentes soluções, dividem os elementos nas seguintes frações: trocável, ligados a carbonato, ligados a óxidos de ferro e manganês, ligados à matéria orgânica e residual. Outro esquema de fracionamento foi proposto por Shuman (1985) para estudar elementos traço em solos ácidos que não contém carbonatos e quantidades apreciáveis de sulfeto. Neste esquema, são contempladas as frações: trocável, ligada à matéria orgânica e a óxidos de Mn e Fe (cristalinos e amorfos) (MATTIAZZO; BERTON; CRUZ, 2001).

Mann e Ritchie (1993) empregaram o seguinte método de extração para Cd: solúvel em água; trocável (BaCl_2); ligados à matéria orgânica (NaClO a pH 8,5); ligados aos óxidos de ferro (oxalato de amônio + ácido oxálico + ácido ascórbico a pH 3,0); e residual ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ e HCl 6 mol L^{-1}).

Gomes et al (1997) com base no esquema de fracionamento de Mann e Ritchie (1993) em amostras de Latossolo Vermelho-Amarelo Húmico incubado com soluções de sais de cádmio, crômio, cobre, níquel, chumbo e zinco propuseram metodologia para solos tropicais. De acordo com o autor, este esquema de fracionamento é o mais adequado para solos de regiões tropicais do

que o de Tessier; Campbell e Bisson (1979) porque, entre outras vantagens, elimina a fração ligada a carbonato e inclui os óxidos de Al juntamente com os de Fe e Mn.

Silveira (2002) modificando alguns métodos de extração sequencial, encontrou quantidades de Zn, Cu e Cd associados à fração trocável relativamente baixas, o que indicou que esses elementos não se encontravam prontamente disponível as plantas. O método de extração sequencial utilizado neste trabalho foi baseado nos trabalhos de Ahnstron e Parker (1999); Krasnodebska-ostrega; Emons e Golimowski (2001); Schwertmann (1964, e 1991); Schwertmann e Murad (1983) e no método EPA 3052 (ESTADOS UNIDOS, 1996) mostrando-se adequado para amostras de terra com elevados teores de óxidos de ferro.

Ahnstrom e Parker (1999) propuseram método de fracionamento, baseando-se nas revisões de Chao (1984), Beckett (1989) e Shuman (1991), com ordem de extração mais adequada e com mínimas chances do extrator retirar elementos de outra fração. O método deferiu daquele utilizado por Mann e Ritchie (1993) basicamente por extrair a fração solúvel + trocável com nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, incluir a extração da fração carbonatos por $\text{NaCH}_3\text{OOO} + \text{CH}_3\text{COOH}$ a pH 5,0 e obter a fração residual através de digestão em forno de microondas com mistura de HNO_3 e HCl . Utilizou hipoclorito de sódio (NaClO) como extrator da fração ligada à matéria orgânica, que é agente oxidante usado comumente em histologia, na limpeza da matéria orgânica não estrutural, e diversos trabalhos (IYENGAR; MARTENS; MILLER, 1981; KUO; HEILMAN; BAKER, 1983) recomendam sua utilização na estimativa de elementos traço organicamente ligados, presumivelmente, por destruir moléculas ou grupos orgânicos, aos quais os elementos estão combinados. Este extrator quando utilizado a 85°C e pH 8,0, dissolve por volta de 95% da matéria orgânica do solo, enquanto que o peróxido de hidrogênio remove de 65 a 80% (BECKETT, 1989). Na fração ligada aos óxidos, a utilização de agente redutor juntamente com agente complexante evita a ocorrência da precipitação dos elementos durante a extração, portanto, a adição de ácido ascórbico ao oxalato de amônio a pH 3,0 proporcionou um extrator tão eficiente quanto o ditionito na remoção de óxidos de ferro, alumínio e manganês.

2.1.7 Aspectos gerais dos sintomas de deficiência e/ou excesso de elementos traço nas plantas

Os processos de absorção de elementos traço pelas plantas são basicamente os mesmo observados para macro e micronutrientes. De acordo com Foy, Chaney e White (1978) esta absorção ocorre, de modo geral, ativa ou passivamente. No entanto, os elementos traço no solo devem estar basicamente na forma trocável para que ocorra absorção (XIAN, 1987).

As funções principais dos elementos traço, exceto o boro e o cloro, são de constituir grupos protéicos em metal-proteínas e atuar como ativadores de reações enzimáticas (GUPTA, 2001).

Sintomas em plantas, causados pela falta ou excesso desses elementos e os teores associados em tecidos, constituem guia útil no estabelecimento de deficiência ou toxicidade. É, portanto, de grande importância conhecer a distribuição dos elementos traço em diferentes partes da planta. Alguns elementos traço em excesso podem resultar em toxicidade para culturas e animais (GUPTA; GUPTA, 1998).

Segundo Adriano, Paulsen e Murphy (1971) os sintomas de toxicidade são decorrentes de alterações em processos metabólicos vitais, mas não são comuns em condições de campo. No entanto, podem ocorrer em áreas com grande disponibilidade de elementos traço e em plantas não tolerantes ao elemento. No caso do Zn, pode ocorrer clorose em folhas mais novas em virtude da interferência na função do Fe nos cloroplastos e na síntese da clorofila, e diminuição do sistema radicular e do tamanho das folhas podendo mesmo, quando em altos níveis, diminuir a absorção de P e Fe. A presença de cádmio pode diminuir o crescimento, reduzir a taxa de fotossíntese e provocar alterações tanto enzimáticas quanto metabólicas (GALLEGO; BENAVIDES; TOMARO, 1996). Outro sintoma identificado por este elemento é a clorose, provocada pela competição de Cd com o Fe por sítios de absorção na membrana plasmática (SIEDLECKA; KRUPA, 1999).

Espécies ou variedades de uma mesma espécie vegetal, expostas a uma concentração similar de elementos traço, podem diferir na absorção destes pelas plantas (SHAW, 1989).

2.1.8 Fitotoxicidade e entrada na cadeia alimentar

Há uma grande variação quanto à sensibilidade de espécies vegetais aos elementos traço. Em revisão realizada por Adriano (1986), 48 culturas foram classificadas de muito sensíveis a

muito tolerantes a diversos elementos traço. Observou-se que a sensibilidade à presença de elementos traço no solo diminui na seguinte ordem para estas culturas: amendoim (*Arachis hypogaea* L.), soja (*Glycine max* L. Merrill) e milho (*Zea mays* L.). Dentro da espécie vegetal a tolerância ou sensibilidade também pode variar.

A concentração dos elementos traço varia nos tecidos da planta. No geral, os grãos contêm concentração menor do que as partes vegetativas da planta (BERTON, 2000).

Com relação à entrada dos elementos traço na cadeia alimentar, Chaney e Oliver (1996) afirmam que as plantas se comportam, tanto como mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos na cadeia trófica, como importante barreira para essa transferência. As plantas, em geral, restringem a absorção da maioria dos elementos do solo de forma que os seres humanos, os animais e a vida selvagem não se encontram, sob nenhum risco, em relação à presença destes contaminantes no solo. Chaney (1980) integrou todas essas informações e as chamou de conceito “Barreira Solo-Planta”. Esse conceito refere-se ao fato de diferentes grupos de elementos se encaixarem nas seguintes categorias: Grupo 1 – encaixam-se os elementos insolúveis no solo (Ti, Cr, Zr, Y, Ag e Sn), ou nas raízes fibrosas das plantas, de forma que a parte aérea das plantas não se constitui em fonte de transferência destes elementos, mesmo quando o solo está altamente contaminado. Grupo 2 – inclui aqueles elementos que podem ser absorvidos pelas raízes, Hg e Pb, mas não são translocados para a parte aérea em quantidades suficientes para causar risco de transferência na cadeia trófica. Grupo 3 – compreende os elementos Zn, Cu, Ni, B, Mn e aqueles para os quais a planta não consegue fazer proteção contra a sua entrada na cadeia alimentar. Grupo 4 – encaixam-se os elementos Se e Mo, conhecidos por causarem toxicidade alimentar, e o Cd em arroz irrigado, quando este é o principal alimento.

Existem mecanismos de tolerância das plantas a concentrações elevadas de elementos traço, tais como: restrição no transporte da raiz para a folha; acumulação nos tricomas; exudatos que podem complexar os elementos; tipo de ligação entre o elemento e o componente da parede celular; produção de compostos intracelulares com propriedades quelatantes; bombeamento ativo para os vacúolos. Estes mecanismos podem ocorrer, isolada ou simultaneamente, conferindo maior tolerância ao estresse causado pela presença desses elementos (STEFFENS, 1990).

2.2 Material e Métodos

O presente estudo constou de duas etapas. Na primeira etapa caracterizou-se o solo. Na segunda etapa avaliou-se a capacidade de absorção e acúmulo de elementos traço em duas espécies de plantas, de interesse comercial.

2.2.1 Solo

O local escolhido para retirada das amostras de solo para o experimento em casa de vegetação encontrava-se em processo de recuperação, por apresentar-se em estado avançado de degradação ambiental, com elevados níveis de elementos traço, localizado no município de Paulínia-SP.

O solo foi classificado, de acordo com EMBRAPA (1999), como Latossolo Vermelho distróférrico típico com classificação textural argilosa.

Coletaram-se amostras de terra composta, em sete locais distanciados de 100 m, a partir da fonte emissora de poluição, na profundidade de 0 – 20 cm, que foram secas ao ar, peneiradas (malha de 5 mm) e reservadas.

Para caracterização das amostras de terra foram realizadas análises químicas de rotina, de acordo com o sistema IAC de análises de Solo (RAIJ et al., 2001; ABREU; ANDRADE, 2001), e análises físicas, conforme Camargo et al. (1986).

Os atributos químicos e físicos das amostras de solo encontram-se representados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

2.2.2 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições, em esquema fatorial 7 x 2, sendo 7 locais de coleta de solo e 2 espécies de plantas, perfazendo o total de 56 unidades experimentais. Os tratamentos foram organizados em relação a distância da fonte poluidora, sendo assim denominados: solo a 700 m da fonte poluidora (L1), 600 m (L2), 500 m (L3), 400 m (L4), 300 m (L5), 200 m (L6) e 100 m (L7).

Tabela 1 – Análise química solo

Determinação	Unidade	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
^(1,3) pH CaCl ₂		5,2	5,3	5,5	5,5	5,2	5,8	5,8
^(1,4) Matéria orgânica	g dm ⁻³	33,5	36,3	35,4	37,2	34,4	36,3	29,8
^(1,5) Fósforo	g dm ⁻³	17,5	20,8	21,5	22,1	56,1	36,0	59,1
^(1,5) Potássio	mmol _c dm ⁻³	8,7	7,4	11,3	11,8	5,4	14,1	12,0
^(1,5) Cálcio	mmol _c dm ⁻³	17	36	36	41	38	33	44
^(1,5) Magnésio	mmol _c dm ⁻³	5	16	20	24	20	19	8
^(1,6) H + Al.	mmol _c dm ⁻³	61	31	29	29	36	26	24
SB	mmol _c dm ⁻³	30,7	59,4	67,3	76,8	63,4	66,1	64,0
T	mmol _c dm ⁻³	91,7	90,4	96,3	105,8	99,4	92,1	88,0
V	%	33,5	65,7	69,9	72,6	63,8	71,8	72,7
^(1,7) Cádmio	mg dm ⁻³	⁽⁸⁾ -	0,1	-	-	0,1	0,2	0,6
^(1,7) Cobre	mg dm ⁻³	11,7	13,4	11,4	9,3	12,3	18,8	77,0
^(1,7) Ferro	mg dm ⁻³	17,4	11,6	10,9	9,9	13,6	10,1	10,0
^(1,7) Manganês	mg dm ⁻³	51,1	83,7	66,9	59,6	77,0	64,6	38,6
^(1,7) Chumbo	mg dm ⁻³	11,2	12,9	11,2	8,6	11,9	17,6	73,1
^(1,7) Zinco	mg dm ⁻³	3,5	6,7	9,3	14,4	28,1	62,5	255,8

⁽¹⁾ Raij et al. (2001);⁽²⁾ Abreu e Andrade (2001);⁽³⁾ pH em cloreto de cálcio;⁽⁴⁾ método colorimétrico;⁽⁵⁾ resina trocadora de íons;⁽⁶⁾ acetato de cálcio 1 mol L⁻¹;⁽⁷⁾ DTPA a pH 7,3;⁽⁸⁾ Abaixo do limite de detecção de 0,0014 mg L⁻¹ para Cd.

Tabela 2 – Análise física do solo

Determinação	Unidade	Valor
^(1,2) Argila	g Kg ⁻¹	590
^(1,2) Silte	g Kg ⁻¹	100
^(1,2) Areia muito fina	g Kg ⁻¹	40
^(1,2) Areia fina	g Kg ⁻¹	160
^(1,2) Areia média	g Kg ⁻¹	80
^(1,2) Areia Grossa	g Kg ⁻¹	30

⁽¹⁾ Camargo et al. (1986);⁽²⁾ Método da pipeta.

2.2.3 Espécies avaliadas

As espécies utilizadas no experimento foram:

- *Oriza sativa* L. cultivar IAC 202;
- *Glycine max* L. cultivar BRS 133.

A cultivar IAC 202 apresenta altura média de 87 cm, sendo considerado de porte baixo e intermediário, mostrando ótima resistência ao acamamento, embora possa apresentar algum problema sob condições de excessivo desenvolvimento vegetativo. Possui ciclo médio de 87 dias. Pode haver variações no ciclo de florescimento e maturação principalmente em virtude da época de semeadura. Apresenta excelentes qualidades culinárias para o padrão do consumidor brasileiro. Cultivares do grupo moderno, como o IAC 202, tendem a responder mais à adubação (WINSLOW, 1992).

A cultivar BRS 133 foi desenvolvida pela Embrapa (Fundação Meridional). É de ampla adaptação de plantio, com excelente engalhamento. Pertence ao grupo de maturação semiprecoce, apresentando médias de 121 dias para maturação e 82 cm de altura de planta. Possui hábito de crescimento determinado e boa resistência ao acamamento e à deiscência de vagens. É utilizada em solos de fertilidade média à alta. Desde seu lançamento, em 1997, até hoje é uma das cultivares mais plantada, principalmente pelo seu alto potencial produtivo. Apresenta estabilidade de produção e tem bom desempenho em ambientes de média e alta tecnologia.

2.2.4 Instalação e condução do experimento.

O experimento foi conduzido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, no período de novembro de 2004 a abril de 2005.

As amostras de terra foram colocadas em vasos com capacidade para 5 dm³. A irrigação dos vasos foi realizada de modo a não ultrapassar o limite máximo de 70% e mínimo de 40% da capacidade de embebição do solo, com pesagem diária dos vasos.

A adubação NPK foi realizada de modo a atender as necessidades básicas de cada cultura, em todos os tratamentos. Para o arroz foram aplicados, no plantio, 10, 20 e 20 mg dm⁻³ de N, P e K, respectivamente. Em cobertura, aos 30 e 60 dias após plantio foram aplicadas 20 e 10 mg dm⁻³

de N e K. No plantio da soja foram aplicados, 20, 50 e 20 mg dm⁻³ de N, P e K, respectivamente, e em cobertura, aos 30 e 60 dias após plantio foram aplicadas 10 mg dm⁻³ para N e K.

Foram semeadas 10 sementes por vaso, no dia 25 de novembro de 2004, com início de germinação no dia 28. O desbaste foi realizado no dia 11 de dezembro de 2004, deixando quatro plantas por vaso. As plantas foram conduzidas até maturação, sendo que a soja apresentou ciclo de 110 dias após plantio e o arroz de 126 dias após plantio.

Após o corte das plantas, as raízes foram separadas e o solo dos vasos recuperados para avaliação dos teores disponíveis, teores totais e teores ligados às diferentes frações do solo.

Os atributos avaliados no experimento foram:

- Quantidade absorvida de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn pelas diferentes partes da plantas;
- Quantidade acumulada de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn pelas folhas e raízes da plantas, pela seguinte fórmula:

$$QA = (CPA \times MS) / 1000$$

Onde: QA – Quantidade acumulada em mg por vaso.

CPA – Concentração na parte aérea (mg kg⁻¹).

MS – Matéria seca produzida por vaso (g).

- Índice de translocação, pela seguinte fórmula:

$$(QA/QAB) \times 100$$

Onde: QAB – Quantidade absorvida total (parte aérea + raiz).

2.2.5 Análises química

2.2.5.1 Análise da parte aérea e raiz das plantas

A colheita das plantas ocorreu aos 110 e 126 dias após plantio para a soja e o arroz, respectivamente.

As plantas foram cortadas rente ao solo, lavadas e acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa com circulação forçada de ar à temperatura entre 65 e 70°C até peso constante. As plantas foram separadas em folhas, caules, sementes e vagens, no caso da soja, e folhas, sementes e casca, no caso do arroz. Depois de secas, as partes das plantas foram pesadas. A seguir, foram moídas em moinho tipo Wiley, homogeneizadas e acondicionadas em sacos plásticos.

Os vasos foram desmontados, a terra peneirada e as raízes recuperadas. As raízes foram lavadas para remoção da terra presa à superfície radicular. Após, as raízes foram acondicionadas em sacos de papel e secas, conforme descrito para a parte aérea.

Foram coletadas também folhas para diagnose foliar, seguindo metodologia descrita por Malavolta, Vitti e Oliveira (1997). Para o arroz, coletou-se a folha Y (posição ocupada em relação à folha mais nova desenrolada acima) no meio do perfilhamento, que ocorreu aos 50 dias após plantio. Para a soja, coletou-se a primeira folha amadurecida a partir da ponta do ramo, excluindo o pecíolo, no fim do florescimento, que ocorreu aos 69 dias após plantio. As amostras foram acondicionadas em sacos de papel e secas, conforme descrito para a parte aérea.

O material vegetal seco (raiz e parte aérea) foi submetido à digestão por via úmida em sistema aberto, adaptação do método realizado por Oliva; Raitio e Mingorance (2003). Utilizou-se 0,5g do material vegetal, em tubo digestor. Adicionou-se 5mL de ácido nítrico, deixando em repouso por uma noite. Após foi levado para bloco digestor e aquecido lentamente até 120°C e mantido até cessar o desprendimento do vapor castanho e iniciar clareamento da amostra. Deixou esfriar e adicionou-se aproximadamente 2mL de peróxido de oxigênio. Aqueceu novamente até 130°C, adicionando gotas de peróxido de hidrogênio quando necessário, até clareamento do extrato. Deixou em aquecimento até redução do volume do extrato. Após esfriar, os extratos foram diluídos com água deionizada a 20 mL e transferidos para frascos.

As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

2.2.5.2 Análise do solo

2.2.5.2.1 Determinação dos teores totais de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn.

O teor total foi realizado antes da instalação do experimento (Tabela 3). A digestão total das amostras do solo foi realizada em forno de microondas, na qual se empregou água régia (mistura de 3:1 de HCl /HNO₃), de acordo com Nieuwenhuize et al. (1991).

Foram pesados 0,5 g da amostra e transferidos para os frascos de Teflon PFA específicos para forno de microondas onde foram adicionados 15 mL de água régia (12 mL de ácido clorídrico concentrado e 4 mL de ácido nítrico concentrado). A mistura foi deixada em repouso por 15 minutos, os frascos foram fechados e levados ao forno de microondas com potência

máxima de 600W. A programação do forno foi feita em duas etapas, a primeira por 20 minutos numa pressão de 415kPa (60 psi), em seguida a segunda por 50 minutos numa pressão de 810kPa (117 psi). Após o termino da programação, os frascos foram resfriados até alcançar a pressão em torno de 69kPa (10 psi) podendo assim ser abertos sob sistema de exaustão. Os frascos e as tampas foram lavados com água deionizada e a solução filtrada em balões volumétricos de 50 mL, completando o volume. As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

Tabela 3 – Teor total de elementos traço no solo, essenciais e não essenciais

Tratamentos	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----				
L 1	27	153	570	229	102
L 2	28	166	719	244	108
L 3	26	144	664	226	106
L 4	23	121	583	198	106
L 5	20	115	536	174	113
L 6	23	141	563	208	189
L 7	25	272	540	333	554

2.2.5.2.2 Determinação dos teores disponíveis de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn.

Os teores disponíveis de elementos traço nas amostras de solo foram extraídos pelas seguintes soluções:

Solução de Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) (SILVA, 1999b)

Colocou-se 10 g de solo em erlenmeyer de 125 ml e adicionaram-se 50 mL de solução extratora. A mistura foi levada para agitar em agitador horizontal circular, usando velocidade de 120 rpm, por cinco minutos. Após a agitação, filtrou-se a suspensão em papel de filtro quantitativo faixa azul. As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

Solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (WEAR; SOMMER, 1947)

Colocou-se 10 g de solo em erlenmeyer de 125 ml e adicionou-se 50 mL de solução extratora. A mistura foi levada para agitar em agitador horizontal circular, usando velocidade de 120 rpm, por cinco minutos. Após a agitação, filtrou-se a suspensão em papel de filtro

quantitativo faixa azul. As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

Solução de DTPA a pH 7,3 (LINDSAY; NORVELL, 1978)

Colocou-se 5 g de solo em frascos e adicionou-se 20 mL da solução extratora DTPA-TEA pH 7,3. Os frascos foram tampados e a mistura foi levada para agitar por duas horas a 220 rpm. Após a agitação, filtrou-se a suspensão em papel de filtro quantitativo faixa azul. As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

Solução de Ácidos Orgânicos - Acético 1 mol L^{-1} ; Cítrico $0,72\text{ mol L}^{-1}$; Lático $0,49\text{ mol L}^{-1}$; Oxálico $0,12\text{ mol L}^{-1}$ (PIRES, 2003)

Colocou-se 5 g de solo em frascos e adicionou-se 20 mL da solução extratora de ácidos orgânicos. Os frascos foram tampados e a mistura foi levada para agitar por seis horas a 220 rpm. Após a agitação, filtrou-se a suspensão em papel de filtro quantitativo faixa azul. As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido de argônio (ICP-OES).

A composição da solução extratora de ácidos orgânicos baseou-se em teores dos mesmos encontrados na rizosfera de espécies vegetais diversas, cultivadas em solo com lodo de esgoto, segundo Pires (2003), e são: ácido acético 43%, cítrico 31%, láctico 21% e oxálico 5%. Adotou-se concentração de ácidos orgânicos maior do que a encontrada na rizosfera, já que aquela utilizada por Pires (2003) apresentava teores de elementos traço abaixo do limite de detecção do instrumento analítico utilizado. Considerou-se a concentração de ácido acético igual a 1 mol L^{-1} resultando nas seguintes concentrações dos outros ácidos seguintes: cítrico $0,72\text{ mol L}^{-1}$, láctico $0,49\text{ mol L}^{-1}$ e oxálico $0,12\text{ mol L}^{-1}$ (PIRES; MATTIAZZO; BERTON 2004).

2.2.5.2.3 Extração sequencial do Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn.

O procedimento de extração sequencial aplicado para o fracionamento de elementos traço presentes nas amostras de solo antes e após o cultivo, foi proposto por Ahnstrom e Parker (1999), excluindo-se a fase carbonato, que é sabido ser muito pequena no solo estudado.

O fracionamento consistiu de quatro extrações em sequência, sendo a primeira ligada à fração solúvel + trocável, a segunda ligada à fração orgânica, a terceira ligada à fração oxídica e a quarta o resíduo.

As amostras foram moídas em almofariz de porcelana para promover melhor homogeneização de seus componentes, e facilitar a ação das soluções extratoras.

Fração 1 – Elementos traço na fração solúvel + trocável

O fracionamento foi conduzido utilizando-se amostras de 2 g de terra em tubos de centrifuga de 50 mL.

Para a extração dos elementos da fração solúvel + trocável, adicionou-se 15 ml de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ aos tubos, agitando por 2 horas em baixa velocidade. Após, centrifugou a 2500 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, foi recolhido em balão volumétrico de 50 ml. Repetiu-se o procedimento. Subsequentemente, as amostras foram lavadas com 5 mL de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugado à 2500 rpm durante 10 minutos, e o sobrenadante recolhido. Ao final adicionou-se 1 ml de HNO_3 concentrado para a preservação do extrato, e completou-se o volume com água deionizada, sendo os teores dos elementos traço determinados por ICP-OES.

Fração 2 – Elementos traço na fração orgânica

Para a extração dos elementos traço da fração orgânica foi utilizado 5 ml de NaOCl 5 %, com pH ajustado para 8,5 com HNO_3 concentrado. Os tubos foram colocados em banho-maria mantendo a temperatura de 95°C durante 30 minutos sob agitação lenta. Após o tempo, as amostras foram centrifugadas a 2500 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, recolhido em balão volumétrico de 50 ml. O procedimento foi repetido até a queima da matéria orgânica, que ocorreu quando cessou a formação de espuma. Subsequentemente, as amostras foram lavadas com 5 mL de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, centrifugado a 2500 rpm durante 10 minutos, e o sobrenadante recolhido. Ao final adicionou-se 1 ml de HNO_3 concentrado para a preservação do extrato, e completou-se o volume com água deionizada, sendo os teores de elementos traço determinados por ICP-OES.

Fração 3 – Elementos traço na fração oxídica

Para extração dos elementos traço ligados à fração oxídica foram adicionados 20 ml de uma mistura de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de oxalato de amônio, $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido ascórbico com pH ajustado para 3,0 com NH_4OH concentrado. Os tubos foram colocados em banho-maria mantendo a temperatura de 95°C durante 30 minutos sob agitação lenta. Após o tempo, as amostras foram centrifugadas a 2500 rpm durante 10 minutos e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, recolhido em balão volumétrico de 100 ml. As

extrações foram realizadas até a cor do solo ficar cinza (sem ferro) e o sobrenadante amarelado. Subsequentemente, as amostras foram lavadas com 5 mL de NaCl 0,1 mol L⁻¹, centrifugado a 2500 rpm durante 10 minutos, e o sobrenadante recolhido. Ao final adicionou-se 1 ml de HNO₃ concentrado para a preservação do extrato, e completou-se o volume com água deionizada, sendo os teores de elementos traço determinados por ICP-OES.

Fração 4 – Elementos traço na fração residual

As amostras de solo foram colocadas para secar em estufa a 60°C durante 24 h e retiradas dos tubos de centrifuga.

Fez-se a extração da fração residual com água régia (mistura de 3:1 de HCl /HNO₃), em sistema aberto, utilizando modificação do método descrito por McGrath e Cunliffe (1985). Adicionou-se 12 mL de HCl e 3 mL de HNO₃, as amostras foram aquecidas por 3 horas à temperatura de 60°C, 1 hora à 105°C e 30 minutos à 140°C. Deixou-se esfriar e o sobrenadante, filtrado com papel de filtro quantitativo faixa azul, foi recolhido em balão volumétrico de 50mL. Completou-se o volume com água deionizada e os teores de elementos traço determinados por ICP-OES.

2.2.6 Estatística

Os dados obtidos foram submetidos às análises de variância e de regressão usando o programa SAS, versão 6.11. As equações de regressão foram ajustadas considerando a significância, o coeficiente de determinação e o comportamento dos pontos na escolha das equações.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Caracterização do solo.

A análise química das amostras de solo utilizadas no estudo revelaram que estes não apresentavam limitações quanto à fertilidade (Tabela 1), revelando acidez fraca, teores adequados de macronutrientes e saturação por bases acima de 50%, exceto para o L1(solo mais distante da fonte poluidora) (RAIJ et al., 1996). Entretanto, este solo apresentou teores disponíveis elevados de Cu, Fe, Mn, Zn e Pb. Segundo Raij et al. (1996) são considerados teores altos de Cu, Fe, Mn e

Zn em DTPA valores acima de 0,8, 12, 5 e 1,2 mg dm⁻³, respectivamente. Observa-se que no solo, os teores disponíveis de Cd variam de 0,0 – 0,6 mg dm⁻³, Cu de 9,3 – 77 mg dm⁻³, Fe de 9,9 – 17,4 mg dm⁻³, Mn de 38,6 – 83,7 mg dm⁻³, Pb de 8,6 – 73,1 mg dm⁻³ e Zn de 3,5 – 255,8 mg dm⁻³. Para o Zn verificou-se gradiente, que aumenta do L1 (solo mais distante da fonte poluidora) para o L7 (solo mais próximo da fonte poluidora). O Cu, Fe, Mn e Pb apresentaram baixa variação entre os pontos amostrados, enquanto que o Cd foi detectado apenas em alguns pontos.

Este solo mostrou teores totais elevados pelo extrator “água régia” (HCl /HNO₃ 3:1) de Cd (20 – 27 mg kg⁻¹), Cu (120 - 272 mg kg⁻¹), Mn (535 – 719 mg kg⁻¹), Pb (173 – 332 mg kg⁻¹) e Zn (101 – 553 mg kg⁻¹). Os teores de Cd em todos os pontos e de Cu, Pb e Zn, em alguns destes pontos, estão acima dos teores permissíveis para área agrícola conforme a Cetesb (2005) que seriam Cd 3 mg kg⁻¹, Cu 200 mg kg⁻¹, Pb 180 mg kg⁻¹ e Zn 450 mg kg⁻¹.

2.3.2 Capacidade de absorção e acúmulo de elementos traço em plantas

2.3.2.1 Sintomas de toxidez

Durante o cultivo, as culturas apresentaram desenvolvimento e reações diferenciadas, em resposta às elevadas concentrações de elementos traço presentes no solo.

Agarwala; Bisht e Sharma, (1977) e Soares et al., (2001) observaram que o excesso de Zn reduziu a translocação de Fe para as partes aéreas. A presença de Zn inibe o metabolismo do Fe, daí o aparecimento de sintomas de deficiência induzida de Fe, que se caracteriza por, em casos de severidade, na queda dos níveis de clorofila, deixando as folhas totalmente cloróticas, e mais tarde esbranquiçadas, caracterizando acentuado atraso no crescimento da planta. O Fe tem numerosas funções fisiológicas nas plantas, porém, para a expressão de sintomas visuais, seu envolvimento na formação do cloroplasto e na síntese de porfirina são os processos mais importantes (RÖMHELD, 2001). O Fe também compete por sítios de absorção na membrana plasmática com o Cd, ocasionando sintomas de deficiência induzida de Fe nas plantas (GALLEGO; BENAVIDES; TOMARO, 1996; SIEDLECKA; KRUPA, 1999).

2.3.2.1.1 Arroz

Sintomas progressivos de toxicidade de elementos traço apareceram na parte aérea das plantas de arroz, em folhas novas, que apresentaram nervuras bem pronunciadas na tonalidade

verde, formando nítido contraste com o resto amarelado do limbo. Com a severidade da toxidez, as folhas tornaram-se totalmente cloróticas, e mais tarde, esbranquiçadas, evoluindo para secamento (Figura 1). No tratamento L7, com maior teor de elementos traço (Tabela 1), principalmente o Zn, as plantas de arroz morreram 10 dias após a germinação (Figura 2). Pode-se observar que altos teores de elementos traço no solo ocasionaram redução no crescimento das plantas (Figura 3).

Figura 1 – Aspectos típicos da fitotoxidez de elementos traço (Zn) em arroz

De modo geral, a cultura do arroz foi mais sensível aos elevados teores de elementos traço no solo. Nos solos com teores de 0,2, 18,8, 10,1, 64,6, 17,6 e 62,5 mg dm⁻³, de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn (Tabela 1), respectivamente, as plantas de arroz completaram o ciclo, enquanto que em solos com teores de 0,6, 77, 10, 38,6, 73,1 e 255,8 mg dm⁻³ de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn as plantas morreram aos 10 dias após plantio.

Figura 2 – Sintomas de fitotoxidez de a para c, evoluindo para morte da plantas aos 10 dias após plantio

Figura 3 – Plantas de arroz nos solos com diferentes níveis de contaminação, evidenciando diferença no crescimento já no início do ciclo

2.3.2.1.2 Soja

Para a cultura da soja, os sintomas de toxicidade foram caracterizados por clorose internerval generalizada nas folhas novas com aparecimento de pontuações marrom escuro, evoluindo para o secamento das folhas (Figura 4). Observou-se redução do crescimento das plantas (Figura 5), porém a soja foi mais resistente à toxidez dos elementos traço no solo, (principalmente o Zn) se as compararmos com o arroz (Figura 3). Os sintomas de toxicidade no arroz se manifestaram já no início de desenvolvimento da planta (10 dias após germinação), enquanto que para a soja os primeiros sintomas apareceram após 30 dias germinação (Figura 6), indicando ter, a soja, maior resistência ao excesso de Zn.

Figura 4 – Aspectos típicos da fitotoxidez de elementos traço em soja (L7) e evolução crescente dos sintomas em folhas (a, b, c, d, e)

Vários autores encontraram sintomas semelhantes para espécie de eucalipto (SOARES, 1999), espécies arbóreas tropicais (SOARES et al., 2001) e *Brassica juncea* (RIBEIRO FILHO, 2003) em condições de excesso de elementos traço, dentre eles Pb, Cd e Zn. Salvador; Moreira e Muraoka (1999) relatam sintomas de deficiência de Fe em goiabeira, semelhantes as encontradas na soja.

Figura 5 – Diferença no crescimento entre as plantas no solo mais contaminado (L7) e menos contaminado (L1)

De acordo com Malavolta (1980); Mengel e Kirkby (2001) e Marschner (1995) elevadas concentrações de Cu, Mn e Zn no solo podem induzir a deficiência de Fe em plantas. No presente estudo, pode-se observar que o Zn, Cu e em menor proporção o Cd (Tabela 1), podem ter provocado a deficiência induzida do Fe nas plantas.

Figura 6 – Plantas de soja nos solos com diferentes níveis de contaminação, não afetando o crescimento no início do ciclo

2.3.2.2 Avaliação da distribuição dos teores de elementos traço nas plantas

2.3.2.2.1 Arroz

O efeito do cádmio em plantas tem sido investigado em detalhes por alguns pesquisadores, como Assche e Clijsters (1990), Boussama et al. (1999), Lee e Leustek (1999) e Vitoria; Lea e Azevedo (2001).

Para Bowen (1979) teores de Cd entre 0,1 e 2,4 mg kg⁻¹ são considerados normais em plantas. Do ponto de vista de fitotoxidez, sem especificação de espécies, a concentração de Cd na planta, considerado excessiva encontra-se na faixa entre 3 a 8 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Levando em consideração esses dados, pode-se observar que todos os tratamentos apresentam teores fora da faixa de toxicidade, exceto para o L7, ponto este mais próximo da fonte emissora de poluição (Tabela 4). Pode-se observar também que, no solo com maior contaminação por Cd (L7), as plantas apresentaram maior teor. Entre os tratamentos, nota-se que houve diferença estatística entre os pontos mais próximos da fonte poluidora, e conseqüentemente, com maiores teores de cádmio disponível as plantas. Os pontos mais distantes da fonte poluidora, L4 (400 m), L3 (500 m), L2 (600 m) e L1 (700 m) não diferiram estatisticamente entre si.

Quando o Cd encontra-se na forma solúvel no solo, a sua disponibilidade às plantas pode ser representado por resposta linear até sua concentração na planta atingir níveis fitotóxicos.

O comportamento dos teores na casca e semente de arroz foi diferente das folhas. Não houve diferença estatística entre os pontos até 500m da fonte poluidora (L3), diferindo apenas do ponto mais distante (L1). Nas sementes pode-se observar que mesmo a utilizada para o experimento (S) o teor diferiu apenas da produzida no ponto mais próximo à fonte poluidora (L7).

De acordo com Berton (1992) a absorção de Cd pode ser restringida pela presença de Zn na solução do solo.

Tabela 4 – Teores de cádmio em folha, casca e semente de arroz

Tratamentos	Folha	Casca	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	0,28 de	0,20 c	0,24 d
L2	0,22 e	0,25 bc	0,29 cd
L3	0,36 d	0,29 abc	0,41 ab
L4	0,25 de	0,28 abc	0,43 ab
L5	0,59 c	0,33 ab	0,44 ab
L6	0,87 b	0,36 a	0,51 a
⁽²⁾ L7	4,86 a	⁽³⁾ ----	----
⁽¹⁾ S	⁽⁴⁾ --	--	0,38 bc

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ No L7 as plantas de arroz não completaram o ciclo.

⁽³⁾ Dado não obtido por falta de material para análise. ⁽⁴⁾ Dado numérico não disponível.

Segundo Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) teores de Cu em folhas entre 10 e 20 mg kg⁻¹ são considerados adequados. Para a maior parte das espécies cultivadas, a faixa para o limite de toxicidade está entre 15 e 30 mg kg⁻¹.

A concentração de Cu na planta considerada excessiva, do ponto de vista de fitotoxidez sem especificação de espécies, apontadas por Kabata-Pendias e Pendias (2001) são de 20–100 mg kg⁻¹.

Considerando a faixa de teor adequada relatada por Malavolta; Vitti e Oliveira (1997), os teores encontrados na folhas estão acima da faixa adequada, exceto para o tratamento L4, no entanto, o mesmo encontra-se próximo ao limite de 20 mg kg⁻¹ (Tabela 5). De acordo com a faixa de toxicidade relatada por Malavolta; Vitti e Oliveira (1997); Kabata-Pendias e Pendias

(2001), em todos os tratamentos observa-se nível baixo de toxicidade, exceto no L7, onde o teor na folha encontra-se bem acima (316 mg kg^{-1}).

Os teores de Cu em folhas diferiram estatisticamente do ponto mais próximo da fonte poluidora (L7) para o mais distante (L1). No entanto, este não diferiu do ponto L6, a 200 m da fonte poluidora.

Quanto ao teor na casca verifica-se que nos tratamentos L3, L4, L5 e L6 não houve diferença estatística, diferindo apenas dos tratamentos L2 e L1. Na semente o teor de Cu foi mais alto no L6, diferindo estatisticamente dos demais, até mesmo da semente (S). Observa-se que a S não diferiu dos tratamentos L2 e L1, ponto de coleta de solo mais distantes da fonte poluidora.

Tabela 5 – Teores de cobre em folha, casca e semente de arroz

Tratamentos	Folha	Casca	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	24,23 bc	5,31 b	3,23 cd
L2	20,93 cde	5,47 b	3,25 cd
L3	20,59 de	5,77 ab	3,97 bc
L4	18,22 e	5,81 ab	4,21 b
L5	22,19 cd	5,90 ab	4,30 b
L6	26,68 b	6,76 a	5,45 a
⁽²⁾ L7	316,59 a	⁽³⁾ ----	----
⁽¹⁾ S	⁽⁴⁾ --	--	2,81 d

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ No L7 as plantas de arroz não completaram o ciclo.

⁽³⁾ Dado não obtido por falta de material para análise. ⁽⁴⁾ Dado numérico não disponível.

De acordo com Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) teores de Fe em folhas entre 200 e 300 mg kg^{-1} são considerados adequados. Observa-se na Tabela 6 que os teores de Fe encontram-se abaixo da faixa adequada, podendo considerá-lo, como deficiente para a cultura, com exceção dos tratamentos L1 que se encontra dentro da faixa adequada e L7 onde o teor está muito acima da faixa, apesar da planta apresentar sintomas de deficiência deste elemento. De modo geral, na análise foliar faz-se a determinação dos teores totais dos elementos, a amostra sofre digestão, mineralizando os elementos, que depois são determinados por métodos diversos. Segundo Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) em folhas de plantas cloróticas os teores de Fe total podem estar mais altos ou pelo menos iguais ao encontrado em folhas normais. Dados como esses sugerem que nas plantas carentes, parte do Fe encontra-se inativado. Nesse caso é sugerida a determinação

do “Fe ativo”, e não “Fe total”, o que não foi possível fazer neste experimento, dado a pouca quantidade de material produzido no tratamento L7 (100 m).

Os baixos teores de Fe nos demais tratamentos podem ter diversas explicações. O Fe compete com o Cd por sítios de absorção na membrana plasmática (SIEDLECKA; KRUPA, 1999). O excesso de Zn (Tabela 1 e 9) pode provocar deficiência induzida do Fe. Não se sabe a causa da deficiência induzida de Fe provocada pelo excesso de Zn, mas a similaridade entre o raio iônico desses elementos tem sido apontada como mecanismo deste fenômeno (WOOLHOUSE, 1983). Altos teores de Mn também podem reduzir a absorção de Fe e induzir sua deficiência. A relação Fe:Mn deve ser mantida entre 1,5 e 2,5 (ADRIANO, 1986), o que não ocorreu neste caso, onde a relação encontra-se abaixo de 0,5.

Na casca pode-se observar que o maior teor de Fe foi obtido no tratamento onde se coletou o solo no ponto mais distante da fonte de poluição (L1), diferindo estatisticamente apenas do L6 e L7, pontos mais próximos à fonte de poluição. O mesmo não foi observado na semente, que apresentou maior teor de Fe no tratamento L6, que diferiu estatisticamente dos demais tratamentos estudados e até mesmo da semente inicial. No entanto, não houve diferença da semente inicial em relação aos tratamentos L1, L2, L3, L4 e L5.

Tabela 6 – Teores de ferro em folha, casca e semente de arroz

Tratamentos	Folha	Casca	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	273,76 b	36,41 a	13,17 b
L2	92,60 cd	31,48 ab	13,27 b
L3	93,23 cd	26,32 ab	13,99 b
L4	104,59 c	30,91 ab	14,08 b
L5	82,52 cd	24,52 b	14,92 b
L6	63,68 d	24,13 b	18,59 a
⁽²⁾ L7	840,96 a	⁽³⁾ ----	----
⁽¹⁾ S	⁽⁴⁾ --	--	12,55 b

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ No L7 as plantas de arroz não completaram o ciclo.

⁽³⁾ Dado não obtido por falta de material para análise. ⁽⁴⁾ Dado numérico não disponível.

De acordo com Borkert; Pavan e Bataglia (2001) teores adequados de Mn em plantas variam de 70 a 200 mg kg⁻¹, e teores acima de 600 mg kg⁻¹ são tóxicos. Para Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) teores considerados adequado em folhas encontram-se na faixa entre 100 e 150

mg kg⁻¹. Observa-se que os teores em folhas encontrados estão acima dos considerados adequados para Borkert; Pavan e Bataglia (2001) e Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) (Tabela 7).

Altos teores de ferro, cobre e zinco no solo podem inibir o aparecimento de toxicidade de manganês (LUCAS; KNEZEK, 1972). Teores de manganês na planta são maiores com o aumento da temperatura, mas os sintomas de toxicidade não se manifestam (ROSOLEM, 1989) e temperaturas acima de 30°C reduzem o efeito e a intensidade da toxicidade de manganês (HEENAN; CARTER 1977). Em contraste com essa faixa estreita para o limite de deficiência, o limite para toxicidade varia largamente entre espécies, desde 100 (para feijão, *Phaseolus vulgaris* L.) até 5.000 mg kg⁻¹ para arroz inundado (*Oryza sativa* L.).

Quanto aos teores na casca e semente pode-se verificar que, em ambos, o tratamento L1 apresentou maiores teores, e o L6 os menores. Alias em todos os órgãos analisados os teores de Mn são maiores no tratamento L1 (mais distante da fonte emissora de poluição) e menores no L6 (mais próximo à fonte emissora de poluição). A presença de Cd e principalmente Zn disponíveis no solo, que poderiam estar competindo com o Mn pelos sítios de absorção pela planta, são menores quando comparados com os demais tratamentos (Tabela 1).

Tabela 7 – Teores de manganês em folha, casca e semente de arroz

Tratamentos	Folha	Casca mg kg ⁻¹	Semente
L1	2540,68 a	1383,79 a	360,27 a
L2	1085,79 b	219,64 b	72,25 b
L3	800,49 bc	201,28 b	59,80 bc
L4	342,48 c	242,60 b	65,36 bc
L5	388,95 c	306,84 b	70,61 b
L6	397,78 c	38,48 c	17,22 c
⁽²⁾ L7	294,10 c	⁽³⁾ ----	----
⁽¹⁾ S	⁽⁴⁾ --	--	37,97 bc

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ No L7 as plantas de arroz não completaram o ciclo.

⁽³⁾ Dado não obtido por falta de material para análise. ⁽⁴⁾ Dado numérico não disponível.

O Pb é o maior poluidor químico do ambiente, sendo altamente tóxico ao homem. Sua ocorrência em plantas é natural, resulta da captação do elemento do meio ambiente. Afeta as plantas em pontos onde as concentrações ambientais estejam muito elevadas. Normalmente não é redistribuído para as sementes, o que é um meio eficiente em se prevenir a toxidade em seres humanos e em animais (WHO, 1989 apud OLIVEIRA, 2002).

De acordo com Mengel e Kirkby (2001) em plantas o teor normal é de 2 a 3 mg kg⁻¹. São consideradas tóxicas concentrações superiores a 10 mg kg⁻¹ conforme Sauerbeck e Rietz (1983) e 30 mg kg⁻¹ de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001).

Considerando tais informações, pode-se observar que os teores de Pb nas folhas (Tabela 8), em todos os tratamentos, apresentam concentrações tóxicas, segundo Sauerbeck e Rietz (1983). No entanto, considerando as informações de Kabata-Pendias e Pendias (2001), apenas o tratamento L7 apresenta concentrações tóxicas.

Tanto na casca quanto na semente, o tratamento L6 apresentou maiores concentrações. Observa-se que o teor na semente inicial encontra-se abaixo dos encontrados nos tratamentos, não deferindo apenas do tratamento L4.

Tabela 8 – Teores de chumbo em folha, casca e semente de arroz

Tratamentos	Folha	Casca	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	19,50 b	3,22 b	3,75 bc
L2	15,65 cd	3,55 b	4,34 ab
L3	15,66 cd	4,10 b	3,78 bc
L4	13,78 d	4,19 ab	3,36 c
L5	17,37 bc	4,25 ab	3,70 bc
L6	20,10 b	5,34 a	5,27 a
⁽²⁾ L7	322,53 a	⁽³⁾ ----	----
⁽¹⁾ S	⁽⁴⁾ --	--	3,03 c

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ No L7 as plantas de arroz não completaram o ciclo.

⁽³⁾ Dado não obtido por falta de material para análise. ⁽⁴⁾ Dado numérico não disponível.

Apesar de o Zn ser um micronutriente, este elemento pode afetar o crescimento e metabolismo normal de espécies vegetais, quando presente em níveis tóxicos no solo.

Segundo Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) teores de Zn em folhas entre 25 e 35 mg kg⁻¹ são considerados adequados. A concentração crítica para a toxicidade de Zn nas folhas de plantas cultivadas pode variar de 200 a 500 mg kg⁻¹, podendo chegar a 8.000 mg kg⁻¹ em espécies nativas tolerantes. De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001) as concentrações de Zn na planta, consideradas excessivas, do ponto de vista de fitotoxidez, sem especificação de espécies, encontram-se na faixa de 70 a 400 mg kg⁻¹.

Considerando a faixa de concentração crítica em folhas, relatada por Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) observa-se que apenas tratamentos L6 e L7 os teores em folhas apresentaram-se

em níveis tóxicos (Tabela 9). Considerando a faixa de concentração excessiva do ponto de vista de fitotoxidez, relatada por Kabata-Pendias e Pendias (2001), pode-se notar que em todos os tratamentos os teores em folhas encontram-se em níveis tóxicos, sendo que os tratamentos L6 e L7, mais próximos à fonte de poluição, os teores estão acima da faixa relatada pelos autores.

Com relação à interação entre os elementos presentes no solo, pode-se destacar a influência do Zn na absorção do Cd pela planta. Em geral, a quantidade de Zn no solo é muito maior que o Cd, conseqüentemente, será absorvido em maiores quantidades, e dessa forma, a sua absorção excessiva poderá causar fitotoxicidade antes de o Cd ser acumulado nas folhas ou em tecidos de armazenamentos, em quantidade elevadas (BERTON, 2000).

Para os teores na casca, observa-se que o tratamento L5 apresentou maior concentração, diferindo estatisticamente dos demais. Na semente também se pode notar que no tratamento L5 foi obtida maior concentração, no entanto, não diferiu estatisticamente dos tratamentos L4 e L1. Comparando com a semente inicial (S), os teores obtidos nos tratamentos estudados estão estatisticamente maiores, revelando ser a folha órgão de acúmulo do elemento.

Tabela 9 – Teores de zinco em folha, casca e semente de arroz

Tratamentos	Folha	Casca	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	94,26 e	104,08 b	51,35 ab
L2	108,45 de	108,75 b	46,69 b
L3	119,38 de	120,21 b	45,35 b
L4	145,35 d	142,16 b	52,76 ab
L5	386,52 c	185,98 a	59,06 a
L6	543,16 b	124,90 b	47,17 b
⁽²⁾ L7	2562,10 a	⁽³⁾ ----	----
⁽¹⁾ S	⁽⁴⁾ --	--	14,74 c

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ No L7 as plantas de arroz não completaram o ciclo.

⁽³⁾ Dado não obtido por falta de material para análise. ⁽⁴⁾ Dado numérico não disponível.

Com exceção das espécies exclusoras, a maioria das espécies vegetais que crescem em solos contaminados por elementos traço não consegue evitar a absorção, mas somente limitar sua translocação (BAKER, 1981). Ainda que existam muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos elementos traço, sobretudo daqueles não essenciais, geralmente o teor e o acúmulo do elemento nos tecidos ocorre em função da sua disponibilidade na solução do

solo, e os teores nas raízes e parte aérea aumentam com a elevação da concentração de elementos na solução do solo (GUSSARSSON; ADALSTEINSSON; ASP, 1995).

O arroz acumulou, no geral, mais Cd, Cu, Fe, Mn e Pb na raiz que na parte aérea, enquanto que o Zn foi acumulado, em maior proporção, na parte aérea do que na raiz (Tabela 10 e Figura 7). Nos tratamentos L6 para o Cd, Cu, Mn e Pb e também o tratamento L1 para o Mn apresentaram maior acúmulo destes elementos na parte aérea do que na raiz. Estes tratamentos apresentaram maiores concentrações destes elementos disponíveis (extrator DTPA) no solo (Tabela 1).

O acúmulo total de Cd e Cu foi pouco influenciado pela contaminação do solo (Figura 7) em comparação a Zn. Uma provável interferência na absorção de Cu foi à elevada contaminação do solo por Zn, uma vez que altas atividades de Zn^{+2} na solução do solo inibe a absorção do Cu^{+2} (ALLOWAY, 1995).

Segundo Kahle (1993) o elevado acúmulo de Pb nas raízes pode estar relacionado com a imobilização desse elemento por meio de polímeros orgânicos insolúveis presentes no tecido.

O Fe foi acumulado na raiz em proporção muito superior ao acumulado na planta. Segundo Hinsinger (1999) apud Berton (2000) as raízes de gramíneas podem liberar os chamados “fitosideróforos” que complexam fortemente o Fe.

Desse modo pode-se concluir que para o Cd, Cu, Fe, Mn e Pb as raízes (R) agiram como mecanismo de impedimento à translocação desses elementos para a parte aérea (PA), em grau variado.

Tabela 10 – Razão entre os elementos traço na raiz e na parte aérea (R/PA) em plantas de arroz

Tratamentos	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
L1	8,3	12,0	127,5	0,4	29,6	0,7
L2	10,9	16,2	284,7	1,1	40,5	1,0
L3	10,7	14,8	217,2	1,0	28,7	0,8
L4	7,7	16,3	309,7	2,3	54,0	0,9
L5	8,1	14,0	312,5	2,4	60,7	0,8
L6	0,9	0,4	33,7	0,3	0,7	0,2

A absorção em solo contendo diversos elementos traço pode ser diferente da verificada em elementos isolados, devido às diversas interações entres esses, que podem ser independentes, antagonista, aditivas ou sinérgicas e as respostas das espécies ao excesso de elementos traço, diferenciadas em função da especiação destes no solo. (BARCELÓ; POSCHENRIEDER, 1992).

Figura 7 – Quantidade acumulada de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn na parte aérea e raiz das plantas de arroz

A capacidade de translocação dos elementos traço absorvidos da raiz para a parte aérea é demonstrada através do índice de translocação (IT), quanto maior o valor deste, maior a quantidade translocada para a parte aérea.

Na Tabela 11 pode-se verificar que o IT variou com o elemento, sendo que os maiores índices foram observados para o Mn e Zn, em todos os tratamentos, e para o Cd, Cu e Pb no tratamento L6 (200 m).

Tabela 11 – Índice de translocação (IT) dos elementos traço da raiz para a parte aérea das plantas de arroz

Tratamentos	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
L1	10,7	7,7	0,8	72,7	3,3	58,0
L2	8,4	5,8	0,4	48,6	2,4	50,2
L3	8,6	6,3	0,5	49,0	3,4	55,1
L4	11,5	5,8	0,3	30,1	1,8	52,4
L5	11,0	6,6	0,3	29,6	1,6	54,5
L6	52,8	70,6	2,9	75,7	59,2	85,5

2.3.2.2.2 Soja

De acordo com Kabata-Pendias e Pendias (2001) a concentração excessiva de Cd na planta, do ponto de vista de fitotoxidez, sem especificação de espécies, encontra-se na faixa entre 3 e 8 mg kg⁻¹, para Bowen (1979) teores entre 0,1 e 2,4 mg kg⁻¹ são considerados normais em plantas.

Observa-se que todos os tratamentos apresentam teores abaixo da faixa de toxicidade (Tabela 12), e dentro da faixa considerada como normal. No solo com maior contaminação por Cd (L7), as plantas apresentaram maior concentração, diferindo estatisticamente dos demais tratamentos.

Verifica-se que na vagem de soja não foi detectada teores de Cd, sendo encontrado apenas no tratamento L7, consequentemente o tratamento que apresentou maior teor nas folhas, e subsequentemente, maior teor na semente. Na semente, o L7 diferiu estatisticamente dos demais tratamentos. Observa-se também que os teores nos tratamentos L1, L2, L3 e L4 não diferiram da semente inicial.

Tabela 12 – Teores de cádmio em folha, vagem e semente de soja

Tratamentos	Folha	Vagem mg kg ⁻¹	Semente
L1	0,32 bc	⁽²⁾ -	0,27 c
L2	0,03 d	-	0,28 c
L3	0,36 b	-	0,27 c
L4	0,42 b	-	0,31 c
L5	0,24 c	-	0,41 b
L6	0,22 c	-	0,43 b
L7	1,50 a	0,95	0,89 a
⁽¹⁾ S	⁽³⁾ --	--	0,31 c

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento; ⁽²⁾ *Abaixo do limite de detecção de 0,0072 mg L⁻¹.

⁽³⁾ Dado numérico não disponível.

De acordo com compilação feita por Rosolem (1982); Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) a faixa de teores de Cu adequados para folhas de soja varia de 10 a 30 mg kg⁻¹. Segundo Romheld e Marschner (1991) a concentração crítica tolerável de Cu em folhas, para a maioria das culturas, está entre 15 e 30 mg kg⁻¹, apesar de existirem espécies que podem tolerar valores altos como 100 mg kg⁻¹.

Observa-se que os teores, em todos os tratamentos, encontram-se abaixo da faixa adequada, exceto para o tratamento L7 (Tabela 13). Apesar de estarem abaixo do limite mínimo (10 mg kg⁻¹), todos se encontram próximos, em torno de 8 mg kg⁻¹.

Uma provável interferência na absorção de Cu pode ter sido devido aos elevados teores de Zn no solo, uma vez que segundo Alloway (1995) altas atividades de Zn⁺² na solução do solo promovem inibição competitiva com Cu⁺².

Quanto à vagem e semente, observa-se a mesma tendência. Maior teor de Cu no tratamento L7, diferindo estatisticamente dos demais tratamentos.

Tabela 13 – Teores de cobre em folha, vagem e semente de soja

Tratamentos	Folha	Vagem	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	8,24 b	1,30 d	9,64 b
L2	8,48 b	1,52 d	10,04 b
L3	7,12 b	2,08 cd	10,62 b
L4	7,53 b	3,01 c	10,54 b
L5	8,99 b	4,46 b	10,71 b
L6	9,53 ab	5,25 b	11,58 b
L7	12,15 a	13,20 a	22,45 a
⁽¹⁾ S	⁽²⁾ --	--	11,24 b

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ Dado numérico não disponível.

Segundo Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) teores Fe em folhas entre 51 e 350 mg kg⁻¹ são considerados adequados. De acordo com esses dados observa-se que, exceto no tratamento L6, todos os demais teores encontram-se abaixo do adequado (Tabela 14). No entanto, apenas o L7 apresentou sintomas visíveis de deficiência.

Os baixos teores de Fe nas plantas podem ter diversas explicações. O Fe compete com o Cd por sítios de absorção na membrana plasmática (SIEDLECKA; KRUPA, 1999). O excesso de Zn (Tabela 1) pode provocar deficiência induzido do Fe. A presença de Zn inibe o metabolismo do

Fe, daí o aparecimento de sintomas de deficiência induzida pelo Zn, que se caracteriza por, em casos de severidade, em queda dos níveis de clorofila, deixando as folhas totalmente cloróticas (RÖMHELD, 2001). Altos teores de Mn também podem reduzir a absorção de Fe e induzir sua deficiência. A relação Fe:Mn, como discutido para o arroz, deve ser mantida entre 1,5 e 2,5 (ADRIANO, 1986), o que não ocorre neste caso pois a relação encontra-se abaixo de 0,6. Verifica-se que doses crescentes de Zn no solo (Tabela 1) provocaram aumento na concentração de Mn nas folhas (Tabela 15) e diminuição de Fe nas folhas.

Na vagem e semente, ao contrário do que ocorreu na folha, o tratamento L7 apresentou as maiores teores, sugerindo que para o caso do Fe, as folhas não funcionam como filtro, isto é, restringindo a translocação para órgãos reprodutivos.

Tabela 14 – Teores de ferro em folha, vagem e semente de soja

Tratamentos	Folha	Vagem	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	38,71 bcd	16,12 d	37,59 e
L2	43,67 abc	20,64 cd	45,56 cde
L3	28,79 d	21,79 bc	46,38 cde
L4	45,09 abc	23,70 bc	51,46 bcd
L5	47,33 ab	25,40 bc	53,05 bc
L6	56,71 a	26,48 b	59,50 b
L7	33,79 cd	89,33 a	76,01 a
⁽¹⁾ S	⁽²⁾ --	--	41,22 de

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ Dado numérico não disponível.

De acordo com Borkert; Pavan e Bataglia (2001); Malavolta; Vitti e Oliveira (1997) teores adequados de Mn em plantas variam de 20 a 100 mg kg⁻¹, e teores acima de 150 mg kg⁻¹ são considerados tóxicos.

Sintomas de fitotoxicidade têm sido associados a teores de manganês nas folhas variando de 90 a 600 mg kg⁻¹ (ROSOLEM, 1989). No entanto, de acordo com Rosolem; Quaggio e Silva (2001), este não é um bom indicativo de toxicidade, uma vez que se tem observado boas produções de soja mesmo com teores acima de 200 mg kg⁻¹. Isso ocorre, pois a manifestação do sintoma depende de outros fatores, como temperatura, interação com outros elementos no solo e com a biologia da rizosfera. Teores de manganês na planta são maiores com o aumento da

temperatura, mas os sintomas de toxicidade não se manifestam. Segundo Heenan e Carter (1977) temperaturas acima de 30°C reduzem o efeito e a intensidade da toxicidade de manganês.

Observa-se na Tabela 15 que, apenas nos tratamentos L1, L2, e L5 os teores em folhas encontram-se acima da faixa adequada, de acordo com Borkert; Pavan e Bataglia (2001); Malavolta; Vitti e Oliveira (1997). Considerando os teores relatados por Rosolem (1989), apenas os tratamentos L3, L4 e L6 não apresentariam sintomas de fitotoxicidade. No entanto, em nenhum dos tratamentos as plantas apresentaram sintomas de toxidez de Mn, concordando com os resultados obtidos por Rosolem; Quaggio e Silva (2001).

Quanto aos teores na vagem e semente pode-se verificar que, em ambos, o tratamento L1 apresentou maiores concentrações, diferindo estatisticamente dos demais. Comparando os teores na semente obtidas nos tratamentos estudados, com a semente inicial, observa-se que em todos os tratamentos os teores são maiores que o da semente inicial, no entanto, estatisticamente, não diferiram dos tratamentos L3, L4, L5 e L6.

Tabela 15 – Teores de manganês em folha, vagem e semente de soja

Tratamentos	Folha	Vagem	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	327,74 a	423,42 a	277,08 a
L2	105,15 c	59,59 c	62,28 c
L3	73,68 de	48,18 c	42,06 cd
L4	70,79 e	31,52 c	32,91 cd
L5	133,89 b	65,12 c	48,08 cd
L6	86,22 cde	49,40 c	41,37 cd
L7	99,20 cd	193,81 b	101,09 b
⁽¹⁾ S	⁽²⁾ --	--	21,38 d

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ Dado numérico não disponível.

Teor de Pb normal nas plantas, de acordo com Mengel e Kirkby (2001) é de 2 a 3 mg kg⁻¹. Conforme Sauerbeck e Rietz (1983) são consideradas tóxicas concentrações superiores a 10 mg kg⁻¹, enquanto que para Kabata-Pendias e Pendias (2001) teores acima de 30 mg kg⁻¹ podem ocasionar toxicidade em muitas plantas.

Pode-se observar que, os teores de Pb nas folhas (Tabela 16), em todos os tratamentos, encontram-se acima do teor normal (2 a 3 mg kg⁻¹), mas abaixo de 10 mg kg⁻¹.

Na vagem observa-se teores altos de Pb apenas nos tratamentos L5, L6 e L7, pontos mais próximos à fonte emissora de poluição e consequentemente com teores elevados de Pb no solo (Tabela 1). Em relação às sementes observa-se que apenas no tratamento L7 o teor de Pb encontra-se maior que a semente inicial, nos demais tratamentos, os teores foram, estatisticamente menores, indicando, mais uma vez, a necessidade da análise inicial da semente para esse tipo de estudo.

Segundo WHO (1989) apud Oliveira (2002) normalmente o Pb não é redistribuído para as sementes, prevenindo assim a toxicidade em seres humanos e em animais.

Tabela 16 – Teores de chumbo em folha, vagem e semente de soja

Tratamentos	Folha	Vagem	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	4,10 d	⁽²⁾ -	8,43 c
L2	3,52 d	-	6,13 d
L3	3,14 d	-	5,67 d
L4	3,89 d	-	7,39 cd
L5	5,44 c	0,73 c	7,60 cd
L6	6,48 b	1,39 b	8,23 c
L7	9,46 a	9,06 a	19,58 a
⁽¹⁾ S	⁽³⁾ --	--	10,82 b

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ Abaixo do limite de detecção de 0,0047 mg L⁻¹.

⁽³⁾ Dado numérico não disponível.

Os teores de zinco nas folhas, considerados adequados para boas produções, variam de 21 a 50 mg kg⁻¹ (ROSOLEM, 1982; MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Borkert; Cox e Tucker (1998) estimaram o nível crítico de toxicidade na soja em 140 mg kg⁻¹, porém esses autores mencionam haver uma amplitude de variação no nível crítico devido à diferença de tolerância entre cultivares de uma mesma espécie.

O Zn é considerado elemento de fitotoxidez baixa a moderada (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A maioria das espécies estudadas até o presente são afetadas por concentrações no tecido que variam de 100 a 400 mg kg⁻¹.

Considerando o nível crítico em folhas, relatado por Borkert; Cox e Tucker (1998) observa-se que, apenas nos tratamentos onde se coletou solo nos pontos mais próximos à fonte emissora de poluição, os teores em folhas apresentam-se em níveis tóxicos (Tabela 17). No entanto, em todos os tratamentos, os teores de Zn encontram-se acima da faixa adequada.

Para vagem e semente, como observado para as folhas, os teores nos tratamentos onde se coletou solo nos pontos mais próximos à fonte de poluição apresentam-se maiores. Para a semente, em todos os tratamentos os teores foram estatisticamente maiores quando comparado com a semente inicial (S). No entanto pode-se notar que as folhas funcionaram como filtro, isto é, restringiu a translocação de Zn para órgãos reprodutivos.

Tabela 17 – Teores de zinco em folha, vagem e semente de soja

Tratamentos	Folha	Vagem	Semente
	-----	mg kg ⁻¹ -----	-----
L1	81,81 c	33,30 c	59,86 c
L2	59,97 c	17,82 d	51,29 d
L3	55,20 c	15,41 d	51,48 d
L4	68,20 c	19,26 d	50,67 d
L5	157,99 b	46,59 b	71,98 b
L6	152,38 b	48,93 b	78,97 b
L7	599,58 a	339,19 a	171,39 a
⁽¹⁾ S	⁽²⁾ --	--	30,02 e

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento. ⁽²⁾ Dado numérico não disponível.

Nem todos os elementos traço são igualmente retidos nas raízes das diferentes espécies, sugerindo que a tolerância de um elemento não necessariamente garante a tolerância a outro (ANTOSIEWICZ, 1992). Fatores como estágio de desenvolvimento da planta, tempo de exposição ao elemento e as diferentes espécies químicas dos elementos podem também interferir nesses aspectos, refletindo nos teores dos elementos nas diferentes partes da planta (ALLOWAY, 1995). A regulação da absorção de elementos traço da rizosfera, o acúmulo desses nas raízes, preservando sua integridade e funções primárias, e a baixa translocação para a parte aérea são considerados mecanismos pelos quais o sistema radicular pode contribuir para a tolerância de espécies a elementos traço (VERKLEIJ; PAREST, 1989; ARDUINI; GODBOLD; ONNIS, 1996).

A soja acumulou, em geral, mais Cd, Cu, Fe e Pb na raiz (R) que na parte aérea (PA), enquanto que Mn e Zn foram acumulados em maior proporção na parte aérea do que na raiz (Tabela 18 e Figura 8). No tratamento L6 para o Cd apresentou maior acúmulo na parte aérea do que na raiz.

Tabela 18 – Razão entre os elementos traço na raiz e na parte aérea (R/PA) das plantas de soja

Tratamentos	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
L1	4,3	3,1	36,2	0,2	7,7	0,2
L2	3,5	2,9	23,0	0,7	9,0	0,7
L3	1,5	1,6	7,3	0,3	5,0	0,3
L4	3,5	1,0	2,2	0,4	2,9	0,2
L5	3,0	2,4	20,7	1,0	6,1	0,3
L6	1,0	1,7	9,6	0,7	3,7	0,3
L7	0,2	2,0	4,2	0,3	2,3	0,1

Figura 8 – Quantidade acumulada de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn na parte aérea e raiz das plantas de soja

O acúmulo total de Cd, Cu e Pb foram pouco influenciados pela contaminação do solo (Figura 8) em comparação ao Mn e Zn. Como discutido para o arroz, a provável interferência na absorção de Cu foi à elevada contaminação do solo por Zn, enquanto que o elevado acúmulo de Pb nas raízes pode estar relacionado com a imobilização desse elemento por meio de polímeros orgânicos insolúveis presentes no tecido.

O Fe foi acumulado na raiz em proporção muito superior ao acumulado na planta, como observado também para o arroz.

Pode-se concluir que em plantas de soja as raízes agiram como mecanismo de impedimento à translocação de Cd, Cu, Fe e Pb para a parte aérea, enquanto que para o Mn e Zn, outro mecanismo deve estar ligado à limitação na absorção.

A capacidade de translocação dos elementos absorvidos da raiz para a parte aérea é demonstrada através do índice de translocação (IT), quanto maior o valor deste, maior a quantidade translocada para a parte aérea.

Na Tabela 19 verifica-se que o IT variou com o elemento, como observado para as plantas de arroz. Os maiores índices para plantas de soja foram observados para Mn e Zn e intermediários para Cd e Cu, em todos os tratamentos.

Tabela 19 – Índice de translocação (IT) dos elementos traço da raiz para a parte aérea das plantas de soja

Tratamentos	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
L1	18,9	24,3	2,7	83,7	11,6	82,1
L2	22,5	25,8	4,2	59,8	10,0	60,4
L3	39,8	39,2	12,1	77,8	16,6	78,5
L4	22,2	50,6	31,0	69,1	25,4	80,2
L5	24,8	29,5	4,6	51,0	14,1	74,3
L6	49,8	37,7	9,4	58,2	21,5	79,1
L7	83,1	33,4	19,3	79,8	30,7	87,4

2.3.3 Avaliação da possibilidade de “entrada” de elementos traço na cadeia alimentar via semente

As concentrações dos elementos traço variam nos tecidos da planta, e geralmente, os grãos contêm concentrações menores do que as partes vegetativas da planta (BERTON, 2000). Com relação à entrada dos elementos traço na cadeia alimentar, as plantas se comportam tanto como

um mecanismo de transferência de contaminantes do solo para níveis mais altos na cadeia trófica, como importante barreira para essa transferência (CHANEY; OLIVER, 1996).

Na Tabela 18 estão os teores de elementos traço em sementes de arroz. Pode-se observar que para todos os tratamentos os teores de Cu, Fe, Pb e Zn são maiores que o teor encontrado na semente (S) utilizada para o experimento, supondo ser esta semente, produzida em condições ideais de suprimento nutricional. Para o Cd, os tratamentos L1 e L2, e para o Mn o tratamento L6, apresentaram teores abaixo do encontrado na semente (S).

De acordo com o Decreto Nº 55.871 de 26 de março de 1965 (ANVISA, 1965), ainda em vigor, o limite máximo de tolerância em alimentos (matéria seca), expresso em mg kg^{-1} , para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn são, respectivamente, 1, 30, 50 e 0,5. Segundo a Associação Brasileira das Indústrias de Alimentação (ABIA, 1985) os limites máximos de Cu, Pb e Zn permitidos em grãos (matéria seca) são de 30, 8,0 e 50 mg kg^{-1} . Nota-se uma grande variação quanto ao limite de Pb entre ANVISA e ABIA.

Com bases nessas informações observamos que os teores de Cd e Cu, em todos os tratamentos, encontram-se abaixo do limite máximo de tolerância (LMT). Para o Zn, os tratamentos L1, L4 e L5 apresentaram teores superiores ao LMT, no entanto pode-se notar que nos demais tratamentos os teores encontram-se bem próximos ao LMT (50 mg kg^{-1}).

Já os teores de Pb na semente, para todos os tratamentos, de acordo com ANVISA, mesmo a semente utilizada no experimento (S), apresentam-se acima do LMT, que no caso do Pb (0,5 mg kg^{-1}). No entanto se considerarmos o limite máximo estabelecido pela ABIA (8 mg kg^{-1}), os teores de Pb na semente, em todos os tratamentos, encontram-se adequados.

No caso do Mn, Kabata-Pendias e Pendias (2001) estabeleceram como faixa crítica para grãos produzidos em locais contaminados com este elemento, os teores entre 15 e 18 mg kg^{-1} . Verifica-se que, exceto para o tratamento L6, em todos os tratamentos o teor de Mn encontra-se bem acima do limite superior estabelecido pelos autores, mesmo a semente utilizada no experimento.

Para o Fe não foram encontrados dados que pudessem ser comparados.

Tabela 18 - Teores de elementos traço essenciais e não essenciais em sementes de arroz

Tratamentos	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----					
L1	0,24	3,23	13,17	360,27	3,75	51,35
L2	0,29	3,25	13,27	72,25	4,34	46,69
L3	0,41	3,97	13,99	59,80	3,78	45,35
L4	0,43	4,21	14,08	65,36	3,36	52,76
L5	0,44	4,30	14,92	70,61	3,70	59,06
L6	0,51	5,45	18,59	17,22	5,27	47,17
⁽¹⁾ S	0,38	2,81	12,55	37,97	3,03	14,74

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento.

Os teores de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em sementes de soja estão apresentados na Tabela 19. Nota-se que os teores de Mn e Zn, em todos os tratamentos, são maiores que o teor encontrado na semente utilizada para o experimento (S), acreditando ser esta semente, como já citado anteriormente, produzida em condições ideais de suprimento nutricional. Para o Cd, os tratamentos L5, L6 e L7 apresentaram teores acima do teor obtido para a semente S. Para o Cu, apenas os tratamentos L6 e L7 e para o Pb apenas o tratamento L7. Já para o Fe, apenas o tratamento L1 apresentou teor menor que o da semente S.

Como observado para as sementes de arroz, as sementes de soja apresentam teores de Cd e Cu abaixo do limite máximo de tolerância (LMT) adotado pela ANVISA (1965) e ABIA (1985), que seria de 1 e 30 mg kg⁻¹, respectivamente.

O Pb apresentou teores acima do LMT (0,5 mg kg⁻¹), mesmo na semente S, como observado para as sementes de arroz, de acordo com ANVISA (1965). Considerando o limite máximo estabelecido pela ABIA (1985), de 8 mg kg⁻¹ na matéria seca, observa-se que os tratamentos L1, L6 e L7 e mesmo a semente utilizada no experimento, apresentaram teores superiores.

Para o Zn nota-se que, em todos os tratamentos, os teores nas sementes encontram-se acima do LMT (50 mg kg⁻¹). Apenas a semente utilizada no experimento (S) apresentou teores abaixo do LMT utilizado pela ANVISA.

Para o Mn pode-se observar, em todos os tratamentos e na semente utilizada no experimento, teores acima do limite superior, estabelecido por Kabata-Pendias e Pendias (2001) (15 e 18 mg kg⁻¹).

Para o Fe não foram encontrados dados que pudessem ser comparados.

Tabela 19 - Teores de elementos traço essenciais e não essenciais em sementes de soja

Tratamentos	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----					
L1	0,27	9,64	37,59	277,08	8,43	59,86
L2	0,28	10,04	45,56	62,28	6,13	51,29
L3	0,27	10,62	46,38	42,06	5,67	51,48
L4	0,31	10,54	51,46	32,91	7,39	50,67
L5	0,41	10,71	53,05	48,08	7,60	71,98
L6	0,43	11,58	59,50	41,37	8,23	78,97
L7	0,89	22,45	76,01	101,09	19,58	171,39
⁽¹⁾ S	0,31	11,24	41,22	21,38	10,82	30,02

⁽¹⁾ Semente utilizada no experimento.

2.3.4 Fitodisponibilidade de elementos traço através de extratores químicos.

O acúmulo de elementos traço em solos agrícolas é um aspecto de grande preocupação em relação à segurança ambiental necessária para a viabilização desta prática. Esses elementos podem expressar seu potencial poluente diretamente nos organismos do solo, pela disponibilidade às plantas em níveis fitotóxicos, além da possibilidade de transferência para a cadeia alimentar através das próprias plantas ou pela contaminação das águas de superfície e subsuperfície (CHANG et al., 1987).

A disponibilidade do elemento pode ser avaliada usando extrator químico, no qual a quantidade extraída é correlacionada com o acúmulo ou com a concentração do elemento nas plantas (ABREU; ABREU; BERTON, 2002). A absorção dos elementos traço pela planta é governada por vários processos. Devido à complexidade pode-se explicar os vários resultados encontrados por diversos autores em relação à capacidade de alguns extratores químicos de prever a disponibilidade de elementos traço (GOMES, 1996).

Várias soluções extratoras têm sido testadas para avaliar a disponibilidade de elementos traço no solo, principalmente aqueles que são utilizados para prever a disponibilidade de nutrientes as plantas (BATAGLIA; RAIJ, 1989; MULCHI et al., 1991). No entanto, tais estudos são ainda incipientes, e os resultados encontrados na literatura são bastante controversos. Mattiazzo; Berton; Cruz (2001) realizaram revisão sobre a eficiência dos extratores utilizados para estimar a fitodisponibilidade e concluíram que, com exceção de Cu e Zn, ainda não existe extrator que apresente correlação adequada com os teores de elementos absorvidos pelas plantas.

A principal dificuldade na escolha do extrator é a variação de sua eficiência conforme a quantidade e tipo de elemento presente no lodo de esgoto, o processo de obtenção do resíduo, o tipo de solo, a presença de outras espécies químicas e a espécie vegetal em questão (BERTONCINI, 2002).

2.3.4.1 Arroz

Na Tabela 20 pode-se observar os teores de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn no solo extraídos pelos diferentes extratores avaliados. Nota-se que o extrator Ácidos Orgânicos extraiu maior quantidade de Cd, Cu, Fe e Mn disponível no solo nos tratamentos onde o solo se encontrava mais distante da fonte de poluição, em relação aos outros extratores. Salientando ainda, que para Fe e Mn, esses valores foram muito mais altos em todos os tratamentos. Segundo Marschner (1995) ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como os utilizados para compor a solução extratora, presentes na rizosfera são efetivos na solubilização de elementos ligados à fração sólida do solo.

Para Pb e Zn, em praticamente todos os tratamentos, o extrator Mehlich-1 foi o que mais extraiu. Pode-se observar também que no tratamento mais próximo à fonte de poluição, e consequentemente, o mais contaminado, exceto para Fe e Mn, os extratores que mais extraíram foram o Mehlich-1 seguido do HCl. Os extratores ácidos extraem os elementos, principalmente, pela dissolução seletiva dos minerais de argila, sendo a quantidade dependente da concentração do ácido, do tempo de extração e da relação solo/solução. Os extratores ácidos extraem quantidades próximas do total devido ao seu poder de dissolver, mesmo que parcialmente, as estruturas minerais que retêm elementos traço no solo. Apesar disso, muitas vezes as quantidades extraídas correlacionam-se com as absorvidas pelas plantas (TAYLOR et al., 1993; ROCCA; POMARES, 1991).

É interessante observar que o comportamento diferencial dos extratores DTPA e Mehlich-1, usados para avaliar a disponibilidade de Zn às plantas. Verifica-se que o Mehlich-1 apresentou maior capacidade de extração em relação ao DTPA (Tabela 20). A maior extração do Mehlich-1 deve-se à sua elevada acidez que, provavelmente, solubilizou parte do Zn adsorvido aos óxidos, enquanto o DTPA, por ser extrator alcalino, não consegue extrair o Zn ligado a óxidos, resultados semelhantes foram observados por Ribeiro-Filho et al. (1999).

Tabela 20 - Teores de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn no solo, em mg dm^{-3} , extraídos pelos métodos Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos (A.O.) e HCl 0,1 mol L^{-1} nos diferentes tratamentos, após a cultura do arroz

Extratores	⁽¹⁾ Tratamentos						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
----- mg dm^{-3} -----							
Cádmio (Cd)							
Mehlich-1	0,04	0,06	0,03	0,07	0,16	0,21	0,83
DTPA	0,02	0,02	0,05	0,03	0,07	0,15	0,61
A.O.	0,12	0,08	0,13	0,08	0,38	0,13	0,35
HCl	⁽²⁾ -	-	0,01	0,04	0,07	0,16	0,77
Cobre (Cu)							
Mehlich-1	14,07	14,81	12,24	9,04	11,20	18,85	100,19
DTPA	11,83	12,10	11,00	8,14	9,43	15,76	73,99
A.O.	20,84	25,42	21,77	18,04	26,07	31,77	81,57
HCl	10,59	12,21	9,15	6,71	8,75	14,94	86,26
Ferro (Fe)							
Mehlich-1	138,66	37,85	36,68	31,76	35,42	29,38	36,60
DTPA	44,53	12,43	12,09	10,60	13,38	10,04	8,73
A.O.	1073,83	886,40	901,51	841,20	1803,59	672,60	862,05
HCl	28,20	6,21	4,89	4,86	6,56	5,23	8,30
Manganês (Mn)							
Mehlich-1	97,35	105,98	103,31	89,25	90,73	101,16	86,48
DTPA	49,28	41,62	36,20	28,43	30,47	34,51	22,10
A.O.	171,40	244,52	207,49	161,51	439,43	134,85	158,37
HCl	55,57	46,14	36,43	34,99	38,82	44,56	35,87
Chumbo (Pb)							
Mehlich-1	12,90	13,80	11,81	7,77	9,88	17,13	93,54
DTPA	11,09	11,25	10,01	7,46	8,70	14,89	64,26
A.O.	10,78	12,80	11,37	8,83	24,11	13,93	47,19
HCl	9,81	11,34	8,29	5,60	7,44	12,72	74,92
Zinco (Zn)							
Mehlich-1	6,48	11,89	17,64	23,23	34,80	87,10	360,23
DTPA	2,74	5,38	7,50	11,43	19,12	53,42	241,79
A.O.	4,05	8,32	9,86	14,88	68,11	44,86	141,14
HCl	4,65	9,31	10,95	18,65	29,12	68,83	261,32

⁽¹⁾ Média de quatro repetições;

⁽²⁾ Abaixo do limite de detecção de 0,0030 mg L^{-1} para Cd com o extrator HCl.

A eficiência do extrator em avaliar os teores fitodisponíveis nos tratamentos avaliados foi constatada pela significância das correlações. Na Figura 9 e 10 encontram-se as correlações para Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn entre os extratores avaliados e os teores na folha diagnóstico do arroz.

Os teores extraídos por DTPA, HCl e Mehlich-1 apresentaram correlação significativa com os teores de Cd, Cu e Fe na planta, exceto o extrator Ácidos Orgânicos. Sendo que para Cd e Fe todos os extratores apresentaram nível de significância a 1% ($p < 0,01$) e para Cu o nível de significância foi de 5% ($p < 0,05$).

O Mn apresentou coeficiente de correlação significativo apenas para os extratores DTPA e HCl, à 1 e 5%, respectivamente. Os extratores Mehlich-1 e Ácidos Orgânicos não apresentaram correlação significativa.

Para Zn todos os extratores avaliados apresentaram correlação significativa a 1% com o teor na planta. Resultado semelhante foi relatado por Accioly (1996) em experimento com pó-de-aciaria em plantas de milho e alface. No entanto para Pb, nenhum extrator correlacionou significativamente com o teor na folha diagnóstico.

Accioly (1996) ao avaliar o efeito da aplicação de pó-de-aciaria ao solo, constatou que os extratores Mehlich-1 e DTPA não foram eficientes em extrair Pb e Cd do solo, sendo apenas para Zn. Santos et al. (2002) utilizando os mesmos extratores verificaram que nenhum deles foi eficiente em avaliar a disponibilidade de Pb, Cd, Cr e Ni para plantas de milho.

Os dados obtidos concordam em parte, pois Cd apresentou correlação significativa com o extrator DTPA. A falta de correlação significativa para Pb pode ser decorrente da pequena variação dos teores do elemento no solo e na planta. Resultados semelhantes foram relatados por Abreu et al. (1995) ao avaliar a eficiência dos métodos DTPA e Mehlich-1 para elementos traço.

O extrator Ácidos Orgânicos, apesar de ter extraído maior quantidade de Cd, Cu, Fe e Mn nos tratamentos, não apresentou correlação com os teores na planta. Apresentou correlação significativa apenas para os teores de Zn na planta, ao nível de 5%. Pires; Mattiazzo e Berton (2004) obtiveram correlação significativa para este método ao avaliarem Cu, Ni, Pb e Zn em folhas de bananeira, pupunheira e café. No entanto, pode-se ressaltar que estes elementos traço avaliados no solo, foram adicionados através do lodo de esgoto, rico em material orgânico. Esta seria uma provável explicação quanto ao fato de o extrator não ter sido eficiente, dado que o solo deste experimento apresentou teor de matéria orgânica ao redor de 35 g dm^{-3} , enquanto que o solo referente aos estudos de Pires; Mattiazzo e Berton (2004) foi adicionado lodo de esgoto, material

este rico em matéria orgânica. Outra hipótese seria que os ácidos orgânicos utilizados nesta solução não foram eficientes para solubilizar os elementos traço disponíveis para o arroz. Pires (2003) para determinar os tipos de ácidos orgânicos e suas concentrações, para elaborar o extrator, utilizou culturas como cana-de-açúcar, braquiária e milho, culturas estas pertencente à família *Poaceae* como o arroz.

Também foram correlacionados os teores extraídos pelos extratores e os teores na folha de arroz no final do ciclo (Figura 11 e 12). Observam-se algumas poucas diferenças quando comparadas às correlações com a folha diagnóstico. Para Cd, os extratores DTPA, HCL e Mehlich-1 apresentaram correlação significativa a 1% de probabilidade, enquanto que Cu, Pb e Zn, todos extratores se correlacionaram com o teor na folha em final de ciclo ($p < 0,01$). No caso do Mn, apenas os extratores HCL e DTPA apresentaram correlação, ao nível de 1 e 5%, respectivamente. Já para o Fe não houve correlação com nenhum extrator.

Quando se correlacionou os teores de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn extraídos pelos extratores DTPA, Mehlich-1, Ácidos Orgânicos e HCL com os teores em sementes de arroz (Figuras 13 e 14) verificou-se correlação apenas para Pb, nos extratores DTPA e HCL, ao nível de 1 e 5%, respectivamente.

Para alguns elementos traço ainda não há definição clara de pesquisa sobre quais métodos utilizar. No Brasil, os resultados obtidos relativo ao emprego de diferentes extratores de elementos traço do solo são bastante contraditórios, em especial, aqueles referentes à disponibilidade de Pb e Cd (ABREU et al., 1995).

Figura 9 – Correlações lineares entre concentração de Cd, Cu e Fe na folha diagnóstico de arroz e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 10 – Correlações lineares entre concentração de Mn, Pb e Zn na folha diagnóstico de arroz e teores extraídos no solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 11 – Correlações lineares entre concentração de Cd, Cu e Fe nas folhas em final de ciclo do arroz e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ns – não significativo)

Figura 12 – Correlações lineares entre concentração de Mn, Pb e Zn nas folhas em final do ciclo do arroz e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 13 – Correlações lineares entre concentração de Cd, Cu e Fe em sementes de arroz e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 14 – Correlações lineares entre concentração de Mn, Pb e Zn em sementes de arroz e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

2.3.4.2 Soja

Na Tabela 21 pode-se observar os teores de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn no solo extraídos pelos diferentes extratores avaliados após a cultura da soja. Nota-se que o extrator Ácidos Orgânicos extraiu maior quantidade de Cu, Fe, Mn e Pb disponível no solo nos tratamentos onde o solo se encontrava mais distante da fonte de poluição, em relação aos outros extratores. Do mesmo modo, como ocorreu com o arroz para Fe e Mn, esses valores foram maiores em todos os tratamentos.

Para Zn o extrator Mehlich-1 foi o que mais extraiu, seguido pelo HCl, ambos extratores ácidos. Pode-se observar também que no tratamento mais próximo à fonte de poluição, e consequentemente, o mais contaminado, exceto para Fe e Mn, os extratores que mais extraíram foram o Mehlich-1 seguido do HCl.

Como foi observado por Paula et al. (1991) tanto em condições de campo como também de casa de vegetação, extratores de ácidos diluídos como o Mehlich-1 e HCl 0,1 mol L⁻¹ extraíram mais elementos do solo que os agentes quelantes, no caso o DTPA. Segundo Martens et al. (1966) por reduzir o pH do extrato em torno de 2,5, os extratores ácidos possivelmente solubilizem compostos não dissolvidos por agentes quelantes.

Tabela 21 - Teores de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn no solo, em mg dm^{-3} , extraídos pelos métodos Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos (A.O.) e HCl 0,1 mol L^{-1} nos diferentes tratamentos, após a cultura da soja

Extratores	⁽¹⁾ Tratamentos						
	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
----- mg dm^{-3} -----							
Cádmio (Cd)							
Mehlich-1	0,03	0,05	0,08	0,11	0,15	0,23	0,86
DTPA	0,03	0,04	0,03	0,04	0,09	0,15	0,60
A.O.	0,13	0,08	0,13	0,11	0,12	0,18	0,43
HCl	0,01	0,01	0,03	0,05	0,10	0,15	0,75
Cobre (Cu)							
Mehlich-1	11,62	15,51	12,86	9,62	11,38	18,71	101,55
DTPA	10,78	11,37	10,47	8,58	9,48	16,22	71,64
A.O.	21,35	26,23	22,42	17,31	20,27	34,81	91,98
HCl	8,93	12,08	9,30	6,50	9,03	14,55	86,12
Ferro (Fe)							
Mehlich-1	43,25	40,63	38,28	37,21	35,70	32,57	31,95
DTPA	19,22	13,20	13,44	13,41	13,76	13,88	12,57
A.O.	1043,36	957,43	971,29	937,91	867,12	869,56	983,26
HCl	10,52	6,93	6,09	5,71	8,77	7,17	8,30
Manganês (Mn)							
Mehlich-1	88,92	116,15	102,20	97,25	95,57	105,60	89,94
DTPA	73,98	55,78	43,22	42,41	42,24	47,01	24,55
A.O.	197,12	248,49	201,71	197,90	190,73	177,07	175,22
HCl	54,64	63,12	45,23	41,12	57,97	51,90	37,27
Chumbo (Pb)							
Mehlich-1	10,51	14,04	11,53	8,41	10,10	16,71	92,59
DTPA	10,12	10,83	10,04	8,22	9,09	15,69	64,49
A.O.	11,66	14,07	12,51	10,03	11,53	19,10	51,18
HCl	7,79	10,45	7,92	5,41	7,69	12,37	74,21
Zinco (Zn)							
Mehlich-1	7,05	11,73	15,58	25,39	36,65	79,93	362,70
DTPA	3,49	5,64	7,90	13,75	23,57	57,16	259,12
A.O.	5,38	7,82	10,62	16,44	27,34	64,64	176,19
HCl	5,53	9,40	12,04	18,05	32,00	65,97	255,92

⁽¹⁾ Média de quatro repetições.

Nas Figuras 15 e 16 encontram-se as correlações para Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn entre os extratores avaliados e os teores na folha diagnóstico da soja. Observa-se que para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn todos os extratores avaliados apresentaram correlação significativa à 1% ($p < 0,01$) com os teores na folhas diagnóstico.

Resultados semelhantes foram relatados por Ribeiro-Filho et al. (2001), trabalhando com as soluções de DTPA e Mehlich-1, onde ambas foram adequadas para avaliar a disponibilidade de Cd, Ni, Zn e Pb e por Abreu; Abreu e Andrade (1998) para Pb extraído com DTPA e Mehlich-3.

Para Mn apenas o extrator DTPA apresentou correlação significativa ($p < 0,05$), enquanto que para Fe nenhum dos extratores foi eficiente. Uma explicação possível para o Fe seria sua competição com Cd por sítios de absorção na membrana plasmática (SIEDLECKA; KRUPA, 1999), como também devido à similaridade entre o raio iônico do Fe e Zn (WOOLHOUSE, 1983), o excesso de Zn inibiria a absorção de Fe, levando a deficiência na planta mesmo tendo Fe disponível na solução do solo.

O extrator Ácidos Orgânicos, ao contrario do que ocorreu com o arroz, apresentou correlação significativa com o teor de Cd, Cu, Pb e Zn na folha diagnóstico, concordando com resultados obtidos por Pires, Mattiazzo e Berton (2004). Esses resultados descartam a suposição de que este extrator seria eficiente apenas para solos com alto teor de matéria orgânica, dado que foi utilizado o mesmo solo para as duas culturas. Porém ressalta a possibilidade de que esta mistura de ácidos orgânicos talvez não pudesse ser utilizada para qualquer cultura, necessitando de mais estudos.

Nas Figuras 17 e 18 pode-se observar as correlações entre os teores extraídos pelos extratores e os teores na folha de arroz no final do ciclo. Os resultados obtidos foram semelhantes quando se correlacionou com a folha diagnóstico, para os elementos Cd, Cu, Pb e Zn todos os extratores avaliados apresentaram correlação significativa ($p < 0,01$), enquanto que o Mn apenas o DTPA apresentou resultado satisfatório ($p < 0,05$), e para o Fe nenhum extrator apresentou correlação.

Quando se correlacionou os teores de Cd, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn extraídos pelos extratores DTPA, Mehlich-1, Ácidos Orgânicos e HCl com os teores em sementes de soja (Figuras 19 e 20), os elementos Cd, Cu, Pb e Zn apresentaram correlação significativa a 1% com todos os extratores estudados, enquanto que para o Fe e Mn nenhum extrator foi eficiente.

Figura 15 – Correlações lineares entre concentração de Cd, Cu e Fe na folha diagnóstico de soja e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 16 – Correlações lineares entre concentração de Mn, Pb e Zn na folha diagnóstico de soja e teores extraídos no solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 17 – Correlações lineares entre concentração de Cd, Cu e Fe nas folhas em final de ciclo da soja e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 18 – Correlações lineares entre concentração de Mn, Pb e Zn nas folhas em final do ciclo da soja e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 19 – Correlações lineares entre concentração de Cd, Cu e Fe em sementes de soja e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ^{ns} – não significativo)

Figura 20 – Correlações lineares entre concentração de Mn, Pb e Zn em sementes de soja e teores extraídos do solo pelos extratores Mehlich-1, DTPA, Ácidos Orgânicos e HCl (* - significativo à 1%; ** - significativo à 5%; ns – não significativo)

2.3.5 Fracionamento dos teores totais de elementos traço no solo

A avaliação exata da distribuição de espécies químicas de um determinado elemento é muito difícil, uma vez que envolve vários equilíbrios acoplados e necessitaria de técnicas muito avançadas. O que se tem tentado fazer é uma avaliação aproximada de técnica de extração (EGREJA FILHO, 1993). Em sistemas contaminados por elementos traço, os métodos de extração seqüencial têm sido utilizados para identificar as formas químicas nas quais esses elementos se encontram ou predominam associados (AMARAL SOBRINHO; VELLOSO; OLIVEIRA, 1997). O uso desses métodos, apesar do maior tempo despendido nas análises, permite inferências sobre a origem, forma de ocorrência, biodisponibilidade, fluxos, mobilidade e transporte de elementos traço (TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979). Nessas extrações pode-se observar a presença de elementos nas formas químicas mais lábeis: solúvel, trocável e ligada a carbonatos, ou mais estáveis e de menor mobilidade e/ou biodisponibilidade: ligados a óxidos de Fe ou de Mn, ligados à matéria orgânica e residual do solo (SILVA, 1999a).

2.3.5.1 Cádmio (Cd)

A distribuição do Cd nas diversas formas químicas não apresentou grandes variações entre os tratamentos (locais) no solo inicial, no entanto observa-se que após os cultivos de arroz e soja houve variação entre os tratamentos (Figura 21).

É evidente a menor distribuição de Cd nas frações solúvel + trocável e ligada à matéria orgânica em todos os tratamentos no solo inicial. No solo após o cultivo de arroz e soja observa-se ligeiro aumento da porcentagem de Cd nestas frações, sendo mais evidente para o solo após a cultura do arroz. Estas formas encontram-se ligada por forças eletrostática nas cargas negativas da argila e da matéria orgânica do solo.

Quantidades consideráveis foram extraídas pelas frações ligadas à óxidos de Fe e Al e residual em todos os tratamentos, demonstrando a importante participação dos óxidos de Fe na adsorção desse elemento em solos com baixo teor de matéria orgânica. Após a cultura do arroz observa-se que houve aumento na porcentagem de Cd ligada a óxidos de Fe do T1 para o T7, do local mais distante para o mais próximo à fonte de poluição, sendo que o T5 foi o que apresentou maior porcentagem. Nos solos sob clima tropical, os óxidos de Fe e Al exercem importante papel no comportamento dos elementos traço. A adsorção desses elementos aos óxidos de Al pode

ocorrer por meio da formação de ligações covalentes com o OH e/ou O na superfície desses colóides (HSU, 1989). Em menores valores de pH pode haver maior oxidação da matéria orgânica, liberando o Fe complexado (BERTONI, 2003). Esse fato poderia justificar o aumento do Cd na fração óxidos de Fe no solo após cultivo. Vários estudos têm mostrado que aplicação de óxidos de Fe e Mn reduz significativamente a solubilidade de Cd por aumentar sua retenção nos solos (MENCH et al., 1994; CHEN; LEE; LIU, 2000).

Na Tabela 22 encontram-se os teores de Cd extraído nas frações do solo para o solo inicial e após o cultivo de arroz e soja. Observa-se que não houve grandes diferenças estatísticas na fração solúvel + trocável (F1) entre os tratamentos no solo antes e após as culturas. O mesmo ocorrendo para a fração ligada a matéria orgânica (F2), no entanto pode-se notar que nesta fração aumento no teor de Cd ligado a matéria orgânica do T1 para o T7, tanto no solo inicial quanto no solo após as culturas.

Na fração ligada a óxidos de Fe e Al (F3) apenas após o cultivo houve diferença entre os tratamentos, verifica-se que o solo mais contaminado (T7) apresentou maior teor ligado a óxidos apenas após o cultivo do arroz, porém não houve diferença estatística entre o tratamento com menor contaminação por Cd (T1) e o de maior contaminação. Na fração residual (F4) observa-se tendência em diminuir o teor de Cd nesta fração do T1 para o T7, para o solo inicial e após o cultivo do arroz.

Figura 21 – Distribuição percentual de Cd em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração de amostra de solo contaminado, após o procedimento de fracionamento, para os tratamentos antes e após cultivo de arroz e soja. Letras compararam as frações em cada tratamento, pelo teste de Tukey a 5%

Tabela 22 – Teores de Cd, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz e soja, para cada tratamento

Frações	Tratamentos	Solo Inicial	Arroz	Soja
1	1	0,69 ab	0,68 b	0,81 ab
	2	0,69 ab	0,64 b	0,66 bc
	3	0,80 a	0,88 a	0,66 bc
	4	0,51 b	0,64 b	0,54 c
	5	0,63 ab	0,67 b	0,80 ab
	6	0,74 a	0,75 ab	0,54 c
	7	0,62 ab	0,79 ab	0,85 a
2	1	⁽¹⁾ -	-	-
	2	-	-	0,06 c
	3	0,10 c	-	0,08 c
	4	0,08 c	-	0,17 b
	5	0,10 c	-	0,07 c
	6	0,17 b	-	0,20 b
	7	0,32 a	0,33	0,36 a
3	1	5,82 a	6,78 ab	7,23 ab
	2	5,87 a	5,78 c	6,56 abc
	3	5,97 a	6,64 bc	7,73 a
	4	5,79 a	6,18 bc	6,42 abc
	5	6,04 a	6,18 bc	6,08 bc
	6	6,48 a	6,20 bc	6,17 bc
	7	5,86 a	7,65 a	5,80 c
4	1	20,17 b	9,99 a	10,79 abc
	2	21,32 a	10,29 a	10,01 c
	3	19,45 c	9,99 a	10,22 bc
	4	16,96 e	6,50 c	11,85 ab
	5	13,67 g	5,29 d	9,20 c
	6	15,89 f	7,51 bc	9,88 c
	7	17,92 d	8,00 b	12,19 a

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey;

⁽¹⁾ Abaixo do limite de detecção de 0,0035 mg L⁻¹

2.3.5.2 Cobre (Cu)

A porcentagem de Cu nas diversas frações químicas variou no T7 e entre o solo inicial e após o cultivo de arroz e soja (Figura 22). A participação da forma solúvel + trocável foi significativamente menor em todos os tratamentos. Com relação à fração ligada à matéria orgânica observa-se afinidade do Cu. Schnitzer (1969) apud Gomes et al (1997) verificou reação deste elemento com os grupos COOH e OH – fenólicos, simultaneamente, formando complexos

altamente estáveis. Embora a associação do Cu com a matéria orgânica seja amplamente relatada na literatura (ALLOWAY, 1995, McBRIDE; SAUVÉ; HENDERSHOT, 1997), no presente estudo verificou-se que a sua participação na retenção do Cu foi pequena (<10%), ao contrário do encontrado por Illera et al. (2000), que relatam retenção de cerca de 40% do Cu pela matéria orgânica.

A maior parte do Cu foi encontrada associada às formas ligadas a óxidos de Fe e Al e principalmente à fração residual. Apenas no T7 a porcentagem de Cu na fração ligada a óxidos de Fe e Al foi significativamente maior que a fração residual. A afinidade de Cu por óxidos de Fe, segundo McKenzie (1980), é bem documentada na literatura.

Elementos presente na fração residual são aqueles ligados aos silicatos, óxidos de Fe bem cristalizados e outros minerais mais resistentes, os quais não foram solubilizados nas extrações anteriores (BERTONI, 2003). Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) as maiores concentrações de Cu em solos, encontram-se adsorvidas nos óxidos de Fe e Mn bem cristalizados (hematita, goethita e burnessita) e argilominerais, os quais são os componentes básicos da fração residual. Alguns autores consideram que a fração residual não é muito significativa, sendo importante apenas para completar o cálculo de balanço de massas dos elementos no solo (WASAY, BARRINGTON; TOKUNAGA, 1998). No entanto, esta consideração deve ser importante para solos mais recentemente contaminados, para os quais não houve tempo ou condições termodinâmicas suficiente para a incorporação na rede cristalina dos argilominerais (BERTONI, 2003).

Observando o solo inicial e após o cultivo de arroz e soja nos tratamentos pode-se notar que houve ligeiro aumento na porcentagem do Cu ligados a óxidos de Fe e Al juntamente com a diminuição do residual, sendo mais evidente a partir do T5, e mais pronunciado no T7.

Na Tabela 23 encontram-se os teores de Cu extraído nas frações do solo para o solo antes e após o cultivo de arroz e soja. Na fração solúvel + trocável obteve-se maior extração no tratamento T7 para o solo inicial e após o cultivo da soja, enquanto que após o cultivo do arroz, a maior extração foi observada para o T1. Para a fração ligada à matéria orgânica nota-se que tanto para o solo inicial quanto para o solo após o cultivo do arroz e soja, houve uma maior extração para o T7, seguindo tendência em diminuição na extração do T7 para o T1.

Figura 22 – Distribuição percentual de Cu em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração de amostra de solo contaminado, após o procedimento de fracionamento, para os tratamentos antes e após cultivo de arroz e soja. Letras compararam as frações em cada tratamento, pelo teste de Tukey a 5%

Observando a fração ligada a óxidos de Fe e Al verifica-se que a extração de Cu foi maior no T7 seguido, em ordem decrescente, do T2, T1, T3, T6, T4 e T5 para o solo antes e após o cultivo de arroz e soja. Na fração residual obtiveram-se maiores no T7 para o solo inicial que diferiu estatisticamente dos demais tratamentos, no T1 e T2 para o solo após cultivo do arroz, e para o T2 para o solo após o cultivo da soja.

Tabela 23 – Teores de Cu, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz e soja, para cada tratamento

Frações	Tratamentos	Solo Inicial	Arroz	Soja
1	1	0,78 c	0,97 a	0,40 b
	2	0,76 c	0,83 b	0,29 c
	3	0,84 bc	0,79 c	0,28 c
	4	0,91 ab	0,37 e	0,28 c
	5	0,80 bc	0,44 d	0,31 c
	6	0,85 bc	0,31 f	0,28 c
	7	0,98 a	0,45 d	0,56 a
2	1	5,05 d	5,78 e	6,95 de
	2	5,60 d	5,00 e	8,04 de
	3	5,80 cd	5,94 de	6,74 e
	4	6,08 cd	6,76 cd	8,17 d
	5	6,83 bc	7,30 c	9,80 c
	6	7,76 b	12,36 b	11,96 b
	7	15,31 a	28,78 a	23,16 a
3	1	39,93 c	41,13 c	43,42 bc
	2	45,68 b	44,40 b	47,96 b
	3	39,65 c	38,82 d	32,78 bc
	4	28,17 e	28,43 f	25,07 c
	5	25,75 e	26,05 g	22,25 c
	6	34,34 d	32,82 e	30,40 bc
	7	133,98 a	138,38 a	116,35 a
4	1	107,58 c	91,59 a	70,09 ab
	2	114,07 b	94,41 a	75,91 a
	3	97,81 e	79,15 b	60,32 c
	4	85,45 f	48,77 c	53,82 d
	5	81,62 g	39,89 c	47,85 d
	6	97,82 d	47,30 c	73,71 ab
	7	121,87 a	71,66 b	68,42 b

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey;

2.3.5.3 Manganês (Mn)

Os processos químicos mais importantes que influenciam o comportamento do Mn no solo e sua disponibilidade para as plantas são os que se relacionam com sua adsorção no solo, aceitando-se, geralmente que as concentrações na solução do solo, e conseqüentemente, a disponibilidade para as plantas é controlada por reações de sorção-dessorção (HOGG; McLAREN; SWIFT, 1993). O pH do solo, na maioria dos casos, é o mais importante fator de controle de disponibilidade, além da oxi-redução.

A distribuição do Mn nas diversas formas químicas apresentou variações entre os tratamentos no solo após o cultivo de arroz. Para o solo inicial e após o cultivo da soja houve pouca variação das frações entre os tratamentos (Figura 23). Observa-se menor distribuição de Mn nas frações solúvel + trocável e ligada à matéria orgânica em todos os tratamentos. Segundo McBride (1994) os complexos orgânicos formados com o Mn são de pouca estabilidade, uma vez que o complexo formado com o ácido húmico tem caráter inteiramente eletrostático e os ácidos fúlvicos apresentam limitado número de sítios de complexação específicos para o elemento.

Quantidades consideráveis foram extraídas pelas frações ligadas à óxidos de Fe e Al e residual em todos os tratamentos, demonstrando a importante participação dos óxidos de Fe na adsorção desse elemento. A associação dos elementos traço aos óxidos ocorre preferencialmente por adsorção específica (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Na Tabela 24 encontram-se os teores de Mn extraído nas frações do solo, no solo antes e após o cultivo de arroz e soja. Observa-se na fração solúvel + trocável que o T2 apresentou maior teor de Mn extraído no solo inicial e após o cultivo de arroz e soja, no entanto no solo após cultivo da soja, não houve diferença estatística entre os tratamentos T2, T3, T4, T5 e T6.

Na fração ligada à matéria orgânica as maiores extrações foram observadas para o T2, no solo inicial e após cultivo da soja, e para o T6 no solo após cultivo do arroz, sendo que este não diferiu estatisticamente dos tratamentos T4, T5 e T2. Resultados semelhantes foram observados na fração ligada à óxidos onde, para o solo inicial e após cultivo da soja, o T2 foi o que apresentou maior teor extraído, diferindo dos demais tratamentos ao nível de probabilidade de 5%. Já para o solo após cultivo do arroz, o tratamento T7 foi o que apresentou maior teor extraído.

Figura 23 – Distribuição percentual de Mn em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração de amostra de solo contaminado, após o procedimento de fracionamento, para os tratamentos antes e após cultivo de arroz e soja. Letras compararam as frações em cada tratamento, pelo teste de Tukey a 5%

Para a fração residual verifica-se que no solo inicial o tratamento que apresentou maior teor foi o T2, diferindo dos demais. Para o solo após cultivo do arroz, os maiores teores foram para o T3 e T2, e após o cultivo da soja para os tratamentos T1, T7 e T2.

Tabela 24 – Teores de Mn, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz e soja, para cada tratamento

Frações	Tratamentos	Solo Inicial	Arroz	Soja
1	1	39,38 de	29,21 c	40,23 b
	2	58,94 a	44,12 a	58,23 a
	3	42,84 c	35,13 b	55,73 a
	4	40,75 cd	24,88 cd	49,26 ab
	5	49,26 b	26,53 cd	49,40 ab
	6	38,11 e	23,62 d	51,49 a
	7	29,26 f	25,19 cd	30,27 c
2	1	12,34 cd	14,19 c	21,18 e
	2	28,18 a	29,93 ab	47,18 a
	3	22,58 b	22,16 bc	30,99 c
	4	19,85 b	31,49 a	35,98 b
	5	20,90 b	31,35 a	35,38 b
	6	13,75 c	32,83 a	25,10 d
	7	8,34 d	20,23 c	15,36 f
3	1	136,41 bcd	143,38 cd	224,87 ab
	2	163,85 a	172,48 b	244,07 a
	3	145,16 b	160,07 bc	186,96 bcd
	4	132,39 cd	132,63 d	177,83 cd
	5	127,77 d	126,59 d	173,91 d
	6	113,79 e	167,23 b	149,38 d
	7	141,06 bc	268,16 a	220,63 abc
4	1	382,32 e	321,84 b	197,48 a
	2	468,24 a	465,16 a	192,18 ab
	3	453,78 b	486,47 a	173,03 bc
	4	389,74 d	164,05 c	176,36 abc
	5	337,70 g	151,74 c	156,58 c
	6	397,04 c	153,26 c	163,27 c
	7	360,96 f	165,48 c	196,07 ab

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey;

2.3.5.4 Chumbo (Pb)

A distribuição do Pb nas diversas formas químicas não apresentou grandes variações entre os tratamentos (Figura 24). Observa-se uma predominância de Pb ligado a óxidos de Fe e Al,

sendo superior, estatisticamente, às demais frações, exceto no T1 e T2 no solo inicial. Bertoni (2003) relatou que 54% do Pb presente nos Latossolos estavam associados à fração óxidos de Fe, enquanto Gomes et al (1997) reportam valores em torno de 23%. Os dados obtidos neste trabalho não diferem dos citados, variando de 32 a 40% da soma de todas as frações, dependendo do grau de contaminação, chegando até 51% no T7 após o cultivo do arroz. Os óxidos de Fe e Mn são os principais adsorvedores de Pb nos solos (SHEPPARD; THIBAUT, 1992). Segundo McBride (1994) a retenção de Pb aos óxidos de Fe é altamente específica (quimissorção) e o processo resulta na formação de complexos de esfera interna. Isto faz com que este elemento seja pouco móvel nos solos, uma vez que as reações de quimissorção são menos reversíveis que as de troca iônica.

Observando o solo inicial e após o cultivo de arroz e soja nos tratamentos pode-se notar que houve ligeiro aumento na porcentagem do Pb ligados à óxidos de Fe e Al, semelhante ao que foi observado por Santos (2005), no entanto em condições diferentes. O autor observou aumento no teor de Pb na fração óxido à medida que o pH do solo aumentou o que ocasionaria uma desprotonação, liberando sítios para adsorção de Pb nos óxidos de Al, explicando assim a maior retenção nesta fração. Neste trabalho, o pH do solo não aumentou, pelo contrário, devido à interação das raízes com o solo, ocorreu leve acidificação do solo. Oliveira (2002) relatou que estudos com 17 Latossolos brasileiros revelaram que estes possuem grande capacidade de retenção de Pb, sendo que as quantidades adsorvidas dependem do pH. Cabe salientar que, segundo Pierangeli et al (2001a e b), considerável fração de Pb permanece adsorvida mesmo em pH 4,5 mostrando que em valores de pH mais baixos a disponibilidade de Pb em Latossolos pode ser reduzida.

Nota-se também que o Pb na fração trocável manteve-se constante, enquanto que na fração ligada à matéria orgânica, ocorreu pequeno aumento após os cultivos. O Pb na forma trocável aumenta o risco de contaminação. Existem evidências que a matéria orgânica do solo forma quelatos de baixa solubilidade com o Pb (OLIVEIRA, 2002).

Na Tabela 25 pode-se observar os teores de Pb extraído das frações do solo, no solo antes e após o cultivo de arroz e soja. Verifica-se que na fração solúvel + trocável não houve diferença entre os tratamentos no solo inicial. No solo após cultivo pode-se verificar tendência, do maior para o menor teor extraído, do T1 para o T7, sendo mais pronunciado no solo após cultivo da soja.

Figura 24 – Distribuição percentual de Pb em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração de amostra de solo contaminado, após o procedimento de fracionamento, para os tratamentos antes e após cultivo de arroz e soja. Letras compararam as frações em cada tratamento, pelo teste de Tukey a 5%

Já para a fração ligada à matéria orgânica e a fração ligada aos óxidos de Fe e Al, observa-se tendência contrária, ou seja, aumento no teor extraído do T7 para o T1 nos três casos avaliados. Na fração residual os maiores teores extraídos foram obtidos no tratamento T7 para o solo inicial e após cultivo da soja e T2 e T7 para o solo após o cultivo do arroz.

Tabela 25 – Teores de Pb, em mg kg⁻¹, extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz e soja, para cada tratamento

Frações	Tratamentos	Solo Inicial		Arroz		Soja	
1	1	49,23	a	50,24	a	47,27	a
	2	48,87	a	49,55	a	46,47	ab
	3	49,60	a	49,13	a	45,82	bc
	4	48,32	a	47,12	b	46,35	ab
	5	49,52	a	47,35	b	45,09	c
	6	47,98	a	45,87	b	45,02	c
	7	48,99	a	46,17	b	45,48	bc
2	1	13,70	c	17,48	e	16,63	e
	2	15,95	b	19,58	d	19,44	cd
	3	16,66	b	21,50	bc	18,17	de
	4	16,77	b	22,37	bc	18,93	cd
	5	16,26	b	20,88	cd	20,61	bc
	6	16,07	b	23,05	b	22,28	b
	7	28,12	a	34,70	a	30,29	a
3	1	74,10	cd	85,20	b	94,36	b
	2	82,32	b	85,62	b	99,37	b
	3	81,33	bc	86,11	b	73,72	b
	4	69,72	d	72,72	c	84,49	b
	5	67,43	d	72,31	c	84,33	b
	6	75,19	bcd	82,19	b	90,07	b
	7	141,96	a	170,61	a	148,47	a
4	1	91,59	c	72,11	b	70,18	c
	2	97,00	b	83,30	a	78,43	bc
	3	78,54	d	62,98	c	87,61	b
	4	63,59	f	54,35	d	48,27	d
	5	40,31	g	32,46	e	23,17	e
	6	68,72	e	55,63	d	50,29	d
	7	113,79	a	80,47	a	108,40	A

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey;

2.3.5.5 Zinco (Zn)

A porcentagem de Zn nas diversas frações químicas apresentou variação, sendo esta mais evidente no T7, tanto no solo inicial quanto após o cultivo de arroz e soja (Figura 25). Em todos os tratamentos o Zn esteve mais associado às formas ligadas aos óxidos de Fe e residual. Shuman (1985) estudando os efeitos das propriedades do solo na adsorção de Zn verificou que os solos com elevados teores de argila silicatada possuem maior capacidade de adsorção de Zn do que solos arenosos. Kabata-Pendias e Pendias (2001) e Bertoni (2003) relatam que 14 a 38% do Zn presente no solo está associado com óxidos de Fe e Al. No presente trabalho a variação ficou entre 12 e 24% no solo inicial, 15 e 52% no solo após cultivo do arroz e 22 e 45% no solo após cultivo da soja. Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001) elementos traço de origem antropogênica são potencialmente mais móveis que aqueles inerentes ao material geológico componente da matriz do solo. Nyamangara (1998) também observou em seus trabalhos que 53% do Zn nativo estava presente na fração residual.

Muitos estudos referentes a adsorção e retenção de Zn revelam que minerais de argila e a matéria orgânica presente no solo são capazes de reter esse elemento muito fortemente (LINDSAY, 1972), enquanto outros relatam pequena participação do Zn na fração trocável (OLIVEIRA; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2003). A matéria orgânica é um constituinte do solo que apresenta íntima relação com elementos traço. Estima-se que aproximadamente 1,5 a 2,3% do Zn presente nos solos esteja associado à matéria orgânica (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). No presente estudo foi obtida uma grande variação na participação da matéria orgânica na retenção do Zn, variou de 0,8 à 14% no solo inicial, 0 à 18% no solo após cultivo do arroz e de 0 à 13% no solo após cultivo da soja. Observa-se que o aumento na fração ligada à matéria orgânica se deu do T1 para o T7, tanto no solo inicial quanto após os cultivos, no entanto o teor de matéria orgânica no solo em todos os tratamentos manteve-se praticamente constante (Tabela 1 e Anexo A e B). Uma explicação para tal resultado poderia ser pelo fato de que os mecanismos de adsorção e retenção de elementos traço, em solos contaminados com vários elementos, é extremamente competitivo e os elementos com maior afinidade pela matéria orgânica podem ter deslocado o Zn dos sítios de adsorção. Os teores de Zn no solo são menores no T1 aumentando gradualmente até o T7, tanto no solo inicial (Tabela 1) quanto no solo após os cultivos (Tabelas 20 e 21), enquanto que elementos como o Cu, que tem alta afinidade com a matéria orgânica, mantêm-se alto em todos os tratamentos.

A participação da forma solúvel + trocável foi significativamente menor em todos os tratamentos, no entanto observa-se que aumento na sua participação do T1 para o T7.

Observando o solo inicial e após o cultivos de arroz e soja nos tratamentos pode-se notar que houve ligeiro aumento na porcentagem do Zn ligados à óxidos de Fe e Al, sendo mais evidente do T4 ao T7. O mesmo foi observado para o Zn trocável + solúvel e ligado à matéria orgânica, conseqüentemente houve diminuição do Zn residual. A relação entre pH e a disponibilidade do Zn é bem enfatizada por McBride (1994) e Chlopecka et al (1996). A diferença de pH entre o solo inicial e após o cultivo, que pode ser justificado pela reação das raízes com o solo, influenciou os teores de Zn disponível. Segundo Planquart et al., (1990) o decréscimo de uma unidade de pH aumenta a solubilidade dos elementos traço em dez vezes.

Na Tabela 26 observa-se os teores de Zn extraídos das frações do solo, no solo antes e após o cultivo de arroz e soja. Verifica-se que para as frações solúvel + trocável, ligada à matéria orgânica e ligada a óxidos de Fe e Al apresentou maior extração no T7, tratamento este com maior grau de contaminação por Zn, diminuindo estatisticamente do T7 para o T1, conforme diminui a contaminação (Tabelas 1, 20 e 21).

A mesma tendência não foi observada na fração residual, apesar de a maior extração ter sido verificado também para o T7.

Figura 25 – Distribuição percentual de Zn em relação ao somatório da quantidade extraída em cada fração de amostra de solo contaminado, após o procedimento de fracionamento, para os tratamentos antes e após cultivo de arroz e soja. Letras compararam as frações em cada tratamento, pelo teste de Tukey a 5%

Tabela 26 – Teores de Zn, em mg kg^{-1} , extraído em cada fração de amostra de solo contaminado, antes e após cultivo de arroz e soja, para cada tratamento

Frações	Tratamentos	Solo Inicial		Arroz		Soja	
1	1	1,89	cd	2,49	bc	3,03	c
	2	1,02	d	1,75	c	2,16	c
	3	1,08	d	1,71	c	2,18	c
	4	1,64	cd	2,52	bc	3,42	c
	5	4,92	bc	6,08	bc	8,31	bc
	6	6,15	b	7,25	b	14,39	b
	7	54,30	a	54,26	a	106,21	a
2	1	0,82	f	⁽¹⁾ -		-	
	2	1,66	ef	0,66	e	1,52	d
	3	1,99	e	0,63	e	1,49	d
	4	4,10	d	2,97	d	4,02	cd
	5	6,92	c	5,62	c	8,11	c
	6	16,23	b	19,95	b	17,81	b
	7	76,81	a	95,19	a	63,65	a
3	1	12,27	f	15,32	d	19,35	c
	2	16,97	e	17,71	d	23,94	c
	3	18,54	de	20,29	cd	26,32	bc
	4	20,18	d	21,52	cd	31,99	bc
	5	24,01	c	24,68	c	38,43	bc
	6	41,62	b	68,98	b	70,88	b
	7	136,13	a	281,65	a	201,42	a
4	1	87,00	d	83,91	b	64,85	b
	2	88,35	c	84,49	b	63,34	bc
	3	84,02	e	81,92	b	54,91	cd
	4	79,77	f	42,07	d	50,54	de
	5	76,91	g	44,53	d	42,68	e
	6	124,71	b	57,06	c	52,90	d
	7	286,38	a	101,82	a	105,90	a

Nota: Médias seguidas por letras iguais na coluna não diferem entre si ao nível de 5% pelo teste de Tukey;

⁽¹⁾ Abaixo do limite de detecção de $0,0410 \text{ mg L}^{-1}$

3 CONCLUSÕES

- A soja e o arroz foram sensíveis aos níveis de elementos traço, essenciais e não essenciais disponíveis no solo, exibindo sintomas de fitotoxidez, principalmente pelo Zn manifestados como clorose e inibição do crescimento das plantas.
- O arroz mostrou-se mais sensível do que a soja à presença de elevados teores de elementos traço, essenciais e não essenciais, no solo.
- As plantas de arroz e soja agiram como barreira para a transferência de Cd e Cu do solo para a semente, limitando a entrada destes elementos traço na cadeia alimentar. Para o Mn e Zn as plantas de arroz e soja se comportam como um mecanismo de transferência do solo para as sementes, podendo atingir a cadeia trófica.
- Todas as soluções extratoras, Mehlich-1, HCl 0,1 mol L⁻¹, DTPA e Ácidos Orgânicos foram eficientes para predição da fitodisponibilidade de elementos traço essenciais e não essenciais em solo com elevados teores. Para soja, os quatro extratores foram eficientes para Cd, Cu, Pb e Zn, tanto ao correlacioná-los com teor na folha diagnóstico quanto na folha no final do ciclo enquanto que para o arroz, os mais eficientes foram o Mehlich-1, HCl 0,1 mol L⁻¹ e o DTPA para o Cd, Cu, Fe e Zn. O extrator Ácidos Orgânicos foi eficiente na avaliação da fitodisponibilidade de Cd, Cu, Pb e Zn para soja. Para o Mn apenas o DTPA foi mais eficiente. Para o Fe os extratores se mostraram pouco eficientes.
- Os maiores teores de Cd, Cu, Mn e Zn no solo encontram-se nas frações com ligações químicas mais estáveis (ligados a óxidos e residual) sendo as frações trocável + solúvel e orgânica de menor representatividade, em relação ao total encontrado.
- O Pb, apesar de predominar nas frações ligadas a óxidos e residual, oferece grande potencial de contaminação ambiental por também apresentar-se nas frações trocável + solúvel e orgânica em teores consideráveis. O mesmo ocorrendo para o Zn, onde os teores totais foram mais elevados.
- É fundamental, em estudos que visam avaliar a possível transferência de elementos traço do solo para a cadeia alimentar, caracterizar o teor desses elementos nas sementes originais.

REFERÊNCIAS

- ABREU, C.A.; ANDRADE, J.C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.) **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001, p.240-250.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Distribuição de Chumbo no perfil do solo avaliado pelas soluções de DTPA e Mehlich-3. **Bragantia**, Campinas, v.57, p. 185-192, 1998.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solos para metais pesados. In: **Tópicos Ciências do Solo**. Viçosa, v.2, p.1-48, 2002.
- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; RAIJ, B. van; SANTOS, W.R. Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.19, p. 463-468, 1995.
- ACCIOLY, A.M.A. **Pó de forno de siderurgia como fonte de micronutrientes e seu efeito no solo e na planta**. 1996. 70p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1996.
- ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação do solo. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v.1, p. 299-351, 2000.
- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 1986. 533p.
- ADRIANO, D.C.; PAULSEN, G.M.; MURPHY, L.S. Phosphorus-iron and phosphorus-zinc relationship in corn (*Zea mays* L.) seedlings as affected by mineral nutrition. **Agronomy Journal**, Madison, v.63, p.36-39, 1971.
- AGARWALA, S. C.; BISHT, S. S.; SHARMA, C. P. Relative effectiveness of certain heavy metals in producing toxicity and symptoms of iron deficiency in barley. **Canadian Journal of Botany**, Ottawa, v. 55, p.1299-1307, 1977.
- AHNSTROM, Z.S.; PARKER, D.R. Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of soil cadmium. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.63, p. 1650-1658, 1999.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; **Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo Podzólico vermelho amarelo**. 1993. 163p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. de Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n.1, p. 9-16, 1997.

ANTOSIEWICZ, D.M. Adaptation of plants to an environmental polluted with heavy metals. **Acta Societatis Botanicorum Polinial**, Warszawa, v. 61, p. 281-299, 1992.

AGENCIA NACIONAL DE VIGILANCIA SANITÁRIA. **Legislação em Vigilância Sanitária: Decreto Nº 55.871 de 26 de março de 1965**. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 07 jun. 2006.

ARDUINI, I.; GODBOLD, D.L.; ONNIS, A. Cadmium and copper uptake and distribution in Mediterranean tree seedlings. **Physiologia Plantarum**, Oxford, v. 97, p.111-117, 1996.

ASSCHE, F. van; CLIJSTERS, H. Effects of metals on enzyme activity in plants. **Plant Cell and Environmental**, Oxford, v. 13, p. 195-206, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE ALIMENTAÇÃO. **Compêndio da legislação dos alimentos**. São Paulo: ABIA, 1985. n.p.

BAKER A.J.M. Accumulators and excluders - strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.3, p.643- 654, 1981.

BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. Respuesta de las plantas a la contaminacion por metales pesados. **Suelos y Planta**, Madrid, v. 2, p. 345 – 361, 1992.

BATAGLIA, O.C.; RAIJ, B. van. Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.18, p.457-461, 1994.

BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludges-treated soils. **Advances in Soil Science**, New York, v.9, p.143-173, 1989.

BECKETT, P.H.T. Critical tissue concentration as indicators of toxicity. **Suelos Ecuatoriales**, Bogotá, v. 21, p. 39-44, 1991.

BERTON, R.S. Fertilizantes e poluição. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., Piracicaba, 1992. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. p. 299-313.

BERTON, R.S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. IN: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.) **Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto**. Jaguariúna. EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p.259-268

BERTONCINI, E.I. **Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em Latossolos sucessivamente tratados com biossólido: extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas**. 2002. 195p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2002.

BERTONI, J.C. **Fracionamento de Cd, Cu, Pb e Zn em solos oxídicos: proposta de metodologia e sua aplicabilidade para área contaminada**. 2003. 117p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição Mineral de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

BORKERT, C.M.; COX, F.R.; TUCKER, M.R. Zinc and cooper toxicity in peanut, soybean, rice and corn in soil mixtures. **Communication Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, p. 2991-3005, 1998.

BORKERT, C.M.; PAVAN, M.A.; BATAGLIA, O.C. Disponibilidade e avaliação de elementos catiônicos: ferro e manganês. In: FERREIRA, M.E. (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p.151-185

BOUSSAMA, N.; OUARIT, O.; SUZUKI, A.; GHORBAL, M.H. Cd-stress on nitrogen assimilation. **Journal of Plant Physiology**. Oxford, v. 155, n. 3, p. 310-317, 1999.

BOWEN, H.J.M. **Environmental chemistry of elements**. London: Academic Press, 1979. 275p.

BRUMMER, G.W. Heavy metal species, mobility and availability in soils. In: BRINCKAMN, F.E.; SADLER, P.J. (Ed.) **The importance of chemical speciation in environmental processes**., Berlin: Springer-Verlag, 1986. p. 169-192

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônômico**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1986. 94p. (Boletim Técnico, 106)

CHANEY, R. L. Health risks associated with toxic metals in municipal sludge. In: BITTON, G., DAMRON, B.L.; EDDS, G.T.; DAVIDSON, J.M. (Ed.). **Sludge-Health risks of land application**. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1980. p.59-83.

CHANEY, R. L.; RYAN, A.J. Heavy metals and toxic organic pollutants in MSW- composts: research results on phytoavailability, bioavailability, fate, etc. In: HOITINK, H.A.J.; KEENER, H.M. (Ed.). **Science and Engineering of Composting: Design, Environmental, Microbiological and Utilization Aspects**. Worthington: Renaissance, 1993. p. 451–506.

CHANEY, R. L.; OLIVER, D. P. Sources, potential adverse effects and remediation of agriculture soil contaminants. In: NAIDU, R., Ed. **Contaminants and the soil environment in the Australasia-Pacific region**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. p.323-359.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E.; GRGUREVIC, E. Sequential extraction on soil heavy metals following a sludge application. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.13, p. 33-38, 1987.

CHAO, T.T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. **Journal of Geochemical Exploration**, Elmsford, v.20, p. 101-135, 1984.

CHEN, Z.S.; LEE, G.L.; LUI, J.C. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. **Chemosphere**, Oxford, v.41, n.1/4, p.235-242, 2000.

CHEN, Y.; STEVENSON, F.J. **The role of organic matter in modern agriculture**. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1986. p. 73-112.

CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. Forms of cadmium, lead and zinc in contaminated soils from southwest Poland. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, n.1, p.69-79, 1996.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Decisão de diretoria Nº. 195-2005- E, de novembro de 2005: Valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em 3 mai. 2006.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2001. 247p. (Relatório Técnico CETESB).

COSTA, A.C.S.da; ALMEIDA, V.de C.; LENZI, E.; NOVAKI, J. Determinação de cobre, alumínio e ferro em solos derivados do basalto através de extrações sequenciais. **Química Nova**, São Paulo, v.25, n.4, p. 548-552, 2002.

DUFFUS, J. H. "Heave metals" – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v.74, n.5, p.793-807, 2002.

EGREJA FILHO, F.B. **Avaliação da ocorrência e distribuição química de metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano**, 1993. 176p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1993.

EHLKEN, S.; KIRCHNER, G. Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: a review. **Journal Environmental Radioactivity**, Washington, v. 58, p.97-112, 2002.

EMBRAPA. **Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solo**. Brasília: Embrapa Produção de Informação, 1999. 412p.

ESTADOS UNIDOS. **Environmental Protection Agency. Method 3052**: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices (compact disk). Washington, 1996.

FOY, C.D.; CHANEY, R.L.; WHITE, M. C. The Physiology of Metal Toxicity in Plants. **Annual Review of Plant Physiology**, Palo Alto, v. 29, p. 511-566, 1978.

GALLEGO, S.M.; BENAVIDES, M.P.; TOMARO, M.L. Effect of heavy metal ion excess on sunflower leaves: evidence for involvement of oxidative stress. **Plant Science**, Oxford, v.121, p.151–159, 1996.

GAST, R.G. **Encyclopedia of Soil Science**. Stroudsburg Pa.: Hutchinson and Ross, 1979. p. 148-152.

GIMENO-GARCIA E.; ANDREU V.; BOLUDA R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v.92, n.1, p. 19-25, 1996.

GODO, G.H.; REISENAUER, H.M. Plant effects on soil manganese availability. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.44, p.993-995, 1980.

GOMES, P.C. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho-Amarelo**. 1996. 161p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, Viçosa, v. 21, p. 543-551, 1997.

GUILHERME, L.R.G. Poluição do solo e qualidade ambiental. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 27., 1999, Brasília. **Anais....** Brasília, SBCE, 1999. CD ROM

GUPTA, U.C. Micronutrientes e elementos tóxicos em plantas e animais. In: FERREIRA, M.E. (Ed) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p.13-42.

GUPTA, U.C.; GUPTA, S.C. Trace element toxicity relationship to crop production and livestock and human health: implications for management. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.29, p.1491-1522, 1998.

GUSSARSSON, M.; ADALSTEINSSON, P.J.; ASP, H. Cadmium and copper interactions on the accumulation and distribution of Cd and Cu in birch seedlings. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 171, p. 185-187, 1995.

HAYES, K.F.; TRAINA, S.J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: HUANG, P.M. (Ed) **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil Science Society of America, 1998. p. 45-84. (SSSA Special Publication, 52)

HEENAN, D.P.; CARTER, O.G. Influence of temperature on expression of manganese toxicity by two soybean varieties. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 47, p. 219-227, 1977.

HOGG, D.S.; McLAREN, R.G.; SWIFT, R.S. Desorption of copper from some New Zealand soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.57, 1993. p.361-366.

HSU, P.H. Aluminum oxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 331-378.

- ILLERA, V.; WALTER, I.; SOUZA, P.; CALA, V. Short-term effects of biossólido and municipal solid waste applications on heavy metals distribution in a degraded soil under a semi-arid environmental. **The Science of the Total Environmental**, Amsterdam, v.255, n.1/3, p.29-44, 2000.
- IYENGAR, S.S.; MARTENS, D.C. MILLER, W.P. Distribution and plant availability of soil zinc fractions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.45, p. 735-739, 1981.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 331p.
- KAHLE, H. Response of roots of trees to heavy metals. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 33, p.99-119, 1993.
- KEENEY, D. R. **Encyclopedia of Soil Science**. Stroudsburg Pa.: Hutchinson and Ross, 1979. p. 8-9.
- KOO, B.J. **Assessing bioavailability of metals in biosolid treated soils: rot exudates and their effects on solubility of metals**. 2001, 261p. Thesis (PhD) – University of California. Riverside, 2001.
- KRASNODEBSKA-OSTREGA, B.; EMONS, H.; GOLIMOWSKI, J. Selective leaching of elements associated with Mn-Fe oxides in Forest soil and comparison of two sequential extraction methods. **Frenesius Journal Analytical Chemistry**, Heidelberg, v.371, p. 385-390, 2001.
- KRISHNAMURTI, G.S.R.; CIELINKY, G.; HUANG, P.M.; REES, K.C.J. van. Kinetics of cadmium release from soils as influenced by organic acids: implication in cadmium availability. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.26, p. 271-277, 1997.
- KUO, S.; HEILMAN, P.E.; BAKER, A.S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. **Soil Science**, Baltimore, v. 135, p.101–109, 1983.
- LEE, S.M.; LEUSTEK, T. The effect of cadmium on sulfate assimilation enzymes in *Brassica juncea*. **Plant Science**, Oxford, v. 141, p. 201-207, 1999.
- LINDSAY, W.L. Zinc in soils and plant nutrition. **Advanced Agronomy**, New York, v.24, p. 147, 1972.
- LINDSAY, W.L. **Chemical equilibrium in soils**. New York: Jonh Wiley, 1979. 449p.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.42, p.421-428, 1978.

LUCAS, R.E.; KNEZEK, B.D. Climatic and soil conditions promoting micronutrient deficiencies in plant. In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. Madison: Soil Science Society of America, 1972. p. 265-288.

MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Ceres. 1980. 251p.

MALAVOLTA, E. **Micronutrientes para cafeeiro**. In: SEMINARIO TALLER SOBRE NUTRICION MINERAL DEL CAFETO. Antigua: IICA, Promecafe. 1989. 170p.

MALAVOLTA, E. **Micronutrientes e metais pesados: mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994. 140p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2 ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319p.

MANN, S.S.; RITCHIE, G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in foru west Australian soils. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 31, p. 255-270, 1993.

MARCHIORI JUNIOR, M **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no estado de São Paulo**. 2003, 138p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista” Julio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2003.

MARQUES, T.C.L.L. S.; MOREIRA, F.M. S.; SIQUEIRA, J.O. Crescimento e teor de metais de mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.35, p.121-132, 2000.

MARSCHNER, H. General introduction to the mineral nutrition of plant. In: **Encyclopedia of Plant Physiology**. New Series. Berlim – Heidelberg: Spring-Verlag. 1983. v. 15. 449p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1995. 889p.

MARTENS, D.C.; CHESTERS, G.; PETERSON, L.A. Factors controlling the extractability of soil zinc. **Proccediments in Soil Science Society American**, Madison, v. 30, p. 67-69, 1966.

MATTIAZZO, M. E.; ANDRADE, C. A. Aplicabilidade do bio sólido em plantações florestais: lixiviação de N orgânico e toxicidade de metais pesados. IN: BETTIOL, W.; CAMARGO O. A. (Ed.). **Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. p. 203-213.

MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p. 213-234.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406p.

McBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.48, n.2, p. 337-346, 1997.

McGRATH, S.P.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of Science of Food and Agriculture**, Barking, v.36, p.794- 798, 1985.

McKENZIE, R.M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.18, n.1, p.61-73, 1980.

MENCH, M. J.; MARTIN, E. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L. and *Nicotiana rustica* L. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.132, p.187-196, 1991.

MENCH, M. J.; DIDIER, V.L.; LOFFLER, M.; GOMEZ, A.; MASSON, P. Amimicked in-situ remediation study of metal-contaminated soils with emphasis on cadmium and lead. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.23, n.1, p. 58-63, 1994.

MENGEL, K; KIRKBY, E. **Principles of plant nutrition**. 5th ed. Dordrecht/Boston/London: Kluwer Academic Publishers, 2001. 849p

MERCX, R.; VANGINKEL, J.H.; SINNAEVE, J.; CREMERS, A. Plant-induced changes in the rhizosphere of maize and wheat. II. Complexation of cobalt, zinc, and manganese in the rhizosphere of maize and wheat. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.96, p.95-108, 1986.

MILLER, W.P.; MARTENS, D.C.; ZELAZNY, L.W. Effect of sequence in extration of trace metals from soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.50, p.598-601, 1986.

MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F.; CHANEY, R.L. Residual heavy metal concentration in sludge-amented coastal plain soils – I. Comparasion of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.22, n.9/10, p.919-941, 1991.

NIEUWENHUIZE, J.; POLEY-VOS, C.H.; AKKER, A.H. van den; DELFT, W. van. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determinations of metals in soil, sediment and sludge sample by atomic spectrometry. **The Analyst**, London, v.116, p.347-351, 1991.

NYAMANGARA, J. Use of sequential extraction to evaluate zinc and cooper in a soil amended with sewage sludge and inorganic salts. **Agriculture, Ecosystems & Environmental**, Amsterdam, v. 69, n.2, p. 135-141, 1998.

OLIVA, S.R.; RAITIO, H.; MINGORANCE, M.D. Comparison of two wet digestion procedures for multi-element analysis of plant samples. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.34 p.2913-2923, 2003.

OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N. Solubilidade de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.1, p. 171-181, 2003.

OLIVEIRA, R. de C. **Avaliação do movimento de cádmio, chumbo e zinco em solo tratado com resíduo-calcário** 2002. 85p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição Mineral de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2002.

PAULA, M.B.; CARVALHO, J.G.; NOGUEIRA, F.D.; MESQUITA, H.A. Curva de resposta e avaliação de extratores para zinco disponível em solos hidromórficos e aluviais sob arroz inundado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 15, p. 49-55, 1991.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R.; LIMA, J.M. Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 25, p.279-288, 2001a.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N.; SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p.1077-1084, 2001b.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soil and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 313p.

PIRES, A.M.M. **Ácidos orgânicos da rizosfera: aspectos qualitativos e quantitativos e fitodisponibilidade de metais originários de biossólidos**. 2003. 94p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S. Ácidos orgânicos como extratores de metais pesados fitodisponíveis em solos tratados com lodo de esgoto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 39, n. 7, p. 671-676, 2004.

PLANQUART, P.; BONIN, G.; PRONE, A.; MASSIANE, C. Distribution, movement and plant availability of trace metals in soils amended with sewage sludge compost: application to low metal loading. **Science Total Environmental**, Oxford, v.241, p.161-179, 1999.

PUHAKAINEN, M.; RIEKKINEN, I.; HEIKKINEN, T.; JAAKKOLA, T.; STEINNES, E.; RISSANEN, K.; SUOMELA, M.; THORRING, H. Effect of chemical pollution on forms of ^{137}Cs , ^{90}Sr and $^{239, 240}\text{Pu}$ on Arctic soil studies by sequential extraction. **Journal Environmental Radioactivity**, Washington, v.52, p. 17-29, 2001.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2 ed. Campinas, Instituto Agrônômico: Fundação IAC, 1996. 285p. (Boletim Técnico, 100)

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; ABREU, C.A. Os métodos de análise química do sistema IAC de análise de solo no contexto nacional. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001, p. 251-261.

RESENDE, M.; CURI, N.; RESENDE, S.B. de; CORREA, G.F. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. 2 ed. Viçosa: NEPUT, 1997. 367p.

RIBEIRO FILHO, M.R. **Materiais orgânicos como agentes amenizantes da toxicidade de metais pesados no solo**. 2003. 102p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição Mineral de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2003.

RIBEIRO FILHO, M.R.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O.; P MOTA, P.E.F. Metais pesados em solos de rejeitos de indústria de processamento de zinco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p.453-464, 1999.

RIBEIRO FILHO, M.R.; SIQUEIRA, J.O.; CURY, N.; SIMÃO, J.B.P. Fracionamento e biodisponibilidade de metais em solo contaminado incubado com materiais orgânicos e inorgânicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, p. 495-507, 2001.

ROCCA, J.; POMARES, F. Prediction of available heavy metals by six chemical extractants in a sewage sludge-amended soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.22, p.2119-2136, 1991.

ROMHELD, V. Aspectos fisiológicos dos sintomas de deficiência e toxicidade de micronutrientes e elementos tóxicos em plantas superiores. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p.71-85.

ROMHELD, V.; MARSCHNER, H. Function of micronutrients in plant. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M.. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2nd ed. Madison, Soil Science Society of America, 1991. p. 297-328.

ROSOLEM, C.A. **Nutrição mineral e adubação da soja**. Piracicaba: Instituto Potassa & Fosfato/ Instituto Internacional da Potassa, 1982. 80p. (Boletim, 6).

ROSOLEM, C.A. Manganese toxicity in soybeans. In: WORLD SOYBEAN RESEARCH CONFERENCE, 4., Buenos Aires, 1989. **Proceedings...** Buenos Aires: Association Argentina de Soja, 1989. p. 225-231.

ROSOLEM, C.A.; QUAGGIO, J.A.; SILVA, N.M. da. Algodão, amendoim e soja. In: FERREIRA, M.E. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p.319-354.

SALVADOR, J. O.; MOREIRA, A.; MURAOKA, T. Sintomas visuais de deficiências de micronutrientes e composição mineral de folhas em mudas de goiabeira. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.34, n.9, p.1655-1662, 1999.

SANTOS, G.C.G. **Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes de matéria orgânica como amenizante do efeito tóxico.** 2005. 150p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

SANTOS, G.C.G.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F. Pós-de-aciaria como fonte de zinco para milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v.61, n. 3, p. 257-266, 2002.

SAUERBECK, D.R.; TIETZ, E. Soil-chemical evaluation of different extractants for heavy metals in soil. In: DAVIES, R.D.; HUCKER, G.; L’HERMITE, P. (Ed.). **Environmental effects of organic and inorganic contaminants in sewage sludge.** Dordrecht: Reidel Publishing, 1983. p. 147-160

SCHWERTMANN, U. Differentiation of iron oxide in soils by a photochemical extraction with acid ammonium oxalate. **Zeitung Pflanzenernaehr, Bodenkd.** v.105, p. 194-202, 1964.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides, **Plant and Soil**, Dordrecht, v.130, p. 1-25, 1991.

SCHWERTMANN, U.; MURAD, E. Effect of pH on the formation of goethite and hematite from ferrihydrite. **Clays and Clay Minerals**, Lawrence, v.31, p. 277-284, 1983.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R.M. Iron oxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). **Minerals in soil environments.** 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 379-438

SHAW, A.J. **Heavy metals tolerant in plant:** evolutionary aspects. New York: CCR Press, 1989. 355p.

SHEPPARD, M.I.; THIBAUT, D.H. Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. **Soil science Society of America Journal**, Madison, v.56, p.415-423, 1992.

SHUMAN, L.M. Fractionation method for soil microelements. **Soil Science**, Baltimore, v.140, n. 1, p.11-22, 1985.

SHUMAN, L. M. Chemical forms of micronutrients in soils. In: MORTVEDT, J. J., (Ed.). **Micronutrients in agriculture.** 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 113-144.

SIEDLECKA, A.; KRUPA, Z. Cd/Fe interactions in higher plants – Its consequences for the photosynthetic apparatus. **Photosynthetica**, New York, v. 36, n. 3, p. 321-331, 1999.

SILVA, F.A.M. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais para o feijoeiro (*Pahseolus vulgaris* L.) em solos tratados com pó de forno de aciaria elétrica.** 1999. 80p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição Mineral de Plantas) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, 1999a.

SILVA, F.C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasília: Embrapa, 1999b, 370p.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração sequencial e especiação iônica de zinco, cobre e cádmio em Latossolos tratados com bio sólido**. 2002. 166p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SOARES, C.R.F.S. **Toxidez de zinco, cobre, cádmio chumbo para eucalipto em solução nutritiva**. 1999. 132p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.

SOARES, C.R.F.S.; GRAZZIOTTI, P.H.; SIQUEIRA, J.O.; CARVALHO, J.G.; MOREIRA, F.M.S. Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 2, p. 339-348, fev. 2001.

SOLTANPOUR, P.N. Determination of nutrient availability and elemental toxicity by AB-DTPA soil test and ICPS. **Advances in Soil Science**, New York, v.16, p.165-190, 1991.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G. **Applied environmental geochemistry**. London: Ed. Thomson, I. Academic Press., 1983. p. 123-170.

SPOSITO, G. **The surface chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 234p.

SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A. C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludges: 1. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil science Society of America Journal**, Madison, v.46, p.60-264, 1982.

STEFFENS, J.C. The heavy metal-binding peptides of plants. **Annual Review Plant Physiology and Plant Molecular**, Palo Alto, v. 41, p.553-575, 1990.

TAYLOR, R.W.; IBEABUCHI, I.O.; SISTANI, K.R.; SHUFORD, J.W. Heavy metal concentration in forage and extractability from some acid mine spoils. **Water, Air and Soil Pollution**, New York, v.68, p.363-372, 1993.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, Easton, v.51, p.844-851, 1979.

TILLER, K.G. Heavy metals in soil and their environmental significance. **Advances in Soil Science**, New York, v.9, p.113-142, 1989.

URE, A.M. Trace elements in soil, soils extracts in solution. **Microchimica Acta**, New York, v.2, p.49-57, 1991.

VERKLEIJ, J.A.C.; PAREST, J.E. Cadmium tolerance and co-tolerance in *Silene vulgaris* (Moench.). **The New Phytologist**, Bristol, v. 111, p. 637-645, 1989.

VIETZ JUNIOR, F.G. Chemistry and availability of micronutrients in soils. **Journal Agricultural and Food Chemistry**, Philadelphia, v.10, p. 174-178, 1962.

VITORIA, A.P.; LEA, P.J.; AZEVEDO, R.A. Antioxidant enzymes responses to cadmium in radish tissues. **Phytochemistry**, Washington, v.57, n.5, p.701-710, 2001

WASAY, S.A.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S. Retention form of heavy metals in three polluted soils. **Journal of Soil Contamination**, Boca Raton, v.7, n. 1, p. 103-119, 1998.

WEAR, J.I.; SOMMER, A.L. Acid-extractable zinc of soils in relation to the occurrence of zinc deficiency symptoms of corns: a method of analysis. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 12, p. 143-144, 1947.

WHITE, M.C.; CHANEY, R.L.; DECKER, A.M. Role of roots and shoots of soybean in tolerance to excess soil zinc. **Crop Science**, Maryland, v. 19, p. 126-128, 1979

WINSLOW, M.D. Silicon, disease resistance, and yield of rice genotypes under upland cultural conditions. **Crop Science**, Maryland, v. 32, p.1208-1213, 1992.

WOOLHOUSE, H. W. Toxicity and tolerance in the responses of plant to metals. In: LANGE, O. L.; OSMOND, C. B.; ZIEGLER, H. (Ed.). **Encyclopedia of plant physiology**. Berlin: Springer, v.12, 1983. p. 245-300.

XIAN, X. F. Chemical partitioning of Cd, Zn, Pb and Cu in soils near smelters. **Journal Environmental Science Health**, Maryland, v. 22, n.6, p. 527-541, 1987.

ANEXOS

Anexo A - Análise química solo após cultivo do arroz.

Determinação	Unidade	Valor						
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
^(1,2) pH CaCl ₂		4,1	4,7	4,8	5,0	4,6	5,0	5,1
^(1,3) Matéria orgânica	g dm ⁻³	26,5	26,3	27,7	26,0	25,1	29,1	25,1
^(1,4) Fósforo	g dm ⁻³	19,9	21,0	18,0	17,2	46,2	31,1	57,5
^(1,4) Potássio	mmol _c dm ⁻³	3,4	5,3	5,1	5,2	3,6	9,2	15,3
^(1,4) Cálcio	mmol _c dm ⁻³	8,5	19,5	19,5	22,3	24,8	28,8	36,8
^(1,4) Magnésio	mmol _c dm ⁻³	2,0	7,5	8,8	10,0	9,0	12,5	6,0
^(1,5) Al	mmol _c dm ⁻³	8,5	1,4	1,0	1,1	1,5	1,1	1,0
^(1,6) H + Al.	mmol _c dm ⁻³	36,4	25,2	24,4	47,4	31,0	21,0	21,7
SB	mmol _c dm ⁻³	13,9	32,3	33,4	37,4	37,4	50,5	58,1
T	mmol _c dm ⁻³	50,3	57,5	57,8	84,9	68,4	71,5	79,8
V	%	27,6	56,2	57,8	44,2	54,7	70,6	72,8
m	%	37,9	4,2	2,9	2,8	3,9	2,1	1,7

⁽¹⁾ Raij et al. (2001);⁽²⁾ pH em cloreto de cálcio;⁽³⁾ método colorimétrico;⁽⁴⁾ resina trocadora de íons;⁽⁵⁾ cloreto de potássio 1 mol L⁻¹;⁽⁶⁾ acetato de cálcio 1 mol L⁻¹.

Anexo B - Análise química solo após cultivo da soja.

Determinação	Unidade	Valor						
		L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7
^(1,2) pH CaCl ₂		4,1	4,9	5,0	5,2	5,0	5,3	5,6
^(1,3) Matéria orgânica	g dm ⁻³	29,8	29,5	28,8	29,8	30,2	28,8	25,1
^(1,4) Fósforo	g dm ⁻³	19,6	17,3	17,7	19,6	44,1	31,2	66,7
^(1,4) Potássio	mmol _c dm ⁻³	2,1	3,4	2,9	4,2	2,8	11,2	14,6
^(1,4) Cálcio	mmol _c dm ⁻³	7,8	20,5	25,8	28,5	28,0	34,3	52,3
^(1,4) Magnésio	mmol _c dm ⁻³	2,0	7,5	10,5	13,0	10,3	17,0	8,0
^(1,5) Al	mmol _c dm ⁻³	5,5	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,3
^(1,6) H + Al.	mmol _c dm ⁻³	38,7	23,0	21,6	20,3	23,5	17,6	16,0
SB	mmol _c dm ⁻³	11,9	31,4	39,2	45,7	41,1	62,5	74,9
T	mmol _c dm ⁻³	50,6	54,4	60,8	66,0	64,6	80,1	90,9
V	%	23,5	57,7	64,5	69,2	63,6	78,0	82,4
m	%	31,6	3,7	3,0	2,8	3,1	2,2	1,7

⁽¹⁾ Raij et al. (2001);⁽²⁾ pH em cloreto de cálcio;⁽³⁾ método colorimétrico;⁽⁴⁾ resina trocadora de íons;⁽⁵⁾ cloreto de potássio 1 mol L⁻¹;⁽⁶⁾ acetato de cálcio 1 mol L⁻¹.