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

**Derivação de valores críticos de elementos potencialmente tóxicos em solos
e avaliação de risco ao ambiente e à saúde humana**

Alexys Giorgia Friol Boim

Dissertação apresentada, para obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2014**

Alexys Giorgia Friol Boim
Engenheira Ambiental

**Derivação de valores críticos dos elementos potencialmente tóxicos em solos e avaliação
de risco ao ambiente e à saúde humana**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI**

Dissertação apresentada, para a obtenção do título de
Mestra em Ciências. Área de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas

Piracicaba
2014

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Boim, Alexys Giorgia Friol

Derivação de valores críticos de elementos potencialmente tóxicos em solos e avaliação de risco ao ambiente e à saúde humana / Alexys Giorgia Friol Boim. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2014.

85 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.
Bibliografia.

1. Modelos empíricos 2. Planilha CETESB 3. CSOIL 4. Metais potencialmente disponíveis I. Título

CDD 631.41
B679d

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

À minha família sempre presente,

OFEREÇO

*Aos meus pais Rosangela e Hélio Boim pelo amor
incondicional, paciência, incentivos, amizade e
principalmente por todo apoio,*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por guiar meus passos e orientar minhas decisões, por equilibrar minha vida e ajudar a enfrentar os desafios.

Ao Prof. Luís Alleoni pela orientação, amizade e pela confiança em mim depositada para realização deste trabalho.

À Dra. Sónia Rodrigues pela supervisão, atenção e contribuição no trabalho desenvolvido durante o mestrado sanduíche no Departamento de Química da Universidade de Aveiro em Portugal.

Ao Programa de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas e ao Departamento de Ciência do Solo (LSO) da ESALQ, pela oportunidade de realizar o curso e todo suporte no desenvolvimento do projeto de pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão de bolsa de estudos no país e pela bolsa de estágio pesquisa no exterior (BEPE). E à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos no país durante o primeiro semestre de mestrado.

À Universidade de Aveiro e ao Departamento de Química, pelo apoio e infraestrutura para a realização das análises químicas, e principalmente à Profa. Eduarda Pereira, que permitiu a realização do estágio.

Aos técnicos de nível superior, Marina Colzato e Luiz Silva, do Laboratório de Análises Químicas do Solo do LSO, pelo auxílio nas análises químicas.

À Sabrina Novais dos Santos-Araújo, pela amizade e pela disponibilização das fotos e dos resultados dos atributos químicos e físicos dos solos utilizados no capítulo 3.

Ao Prof. Leônidas Melo, da Universidade Federal de Viçosa, pela parceria na derivação das concentrações críticas dos elementos potencialmente tóxicos nos solos e no uso do modelo CSOIL.

À Companhia Ambiental de São Paulo (CETESB), pelo apoio no desenvolvimento do trabalho do capítulo 2, principalmente ao Dr. Fábio Moreno, pela ajuda e treinamento com a planilha CETESB.

Ao Dr. Frank Swartjes, do *National Institute for Public Health and the Environment* – RIMV (Holanda), pela pronta disposição em ajudar e auxiliar no procedimento de cálculo do BCF.

À Cláudia Coelho e Nuno Cruz, pela atenção, auxílio nas análises químicas e pelos agradáveis momentos no laboratório em Aveiro.

Aos meus pais, Rosangela e Helio Boim, que sempre acreditaram e confiaram em mim, por me deixar compartilhar todos os bons momentos e por me ajudarem a superar todos os ruins. Obrigada pela paciência principalmente nos momentos de ausência.

Aos meus irmãos Alick e Alysson Boim, pela confiança e paciência, principalmente nos momentos difíceis e de ausência.

Ao meu querido Fábio de Moraes Ruela, por ser tão especial, pelo carinho, companheirismo e paciência, principalmente nesses últimos meses de mestrado. Obrigada por todo apoio e incentivo.

À amiga Sheila Santos, pela amizade e convívio e por me ajudar a enfrentar as dificuldades durante o mestrado. Muito obrigada!

Às amigas Mariana Gabos e Susana Blum, pelo incentivo a continuar na pesquisa, pela amizade e carinho. Obrigada por serem tão especiais comigo!

À amiga Senni Poranen, pelo carinho, convivência e pelo privilégio de compartilhar agradáveis momentos em Aveiro.

Aos amigos da Pós Graduação, Cintia Lopes, Altina Lacerda, Eloana Bonfleur, Murilo Campos, Flávio Pinto, João Antonangelo, Anderson Braz, Rodrigo Macedo, Evandro Silva, Suzana Araújo, Simone Vicente, Débora Grandino, Maria Carolina e muitos outros, por serem a minha segunda família em Piracicaba.

Às velhas amigas Caroline Bacchin, Ariane de Almeida, Aline Briques e Isis Franco, que mesmo de longe soubemos preservar a amizade e o respeito. Obrigada pela força em todos os momentos.

E, finalmente, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.” (Arthur Schopenhauer).

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	15
Referências	18
2 DERIVAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE Cu, Cr, Ni, Pb E Zn EM SOLOS NAS REGIÕES TROPICAL ÚMIDA E TEMPERADA	21
Resumo	21
Abstract	21
2.1 Introdução	22
2.2 Material e Métodos	25
2.2.1 Seleção de resultados de referências bibliográficas	25
2.2.2 Procedimento para o cálculo do Fator de Bioconcentração	27
2.2.3 Análise estatística	29
2.2.4 Derivação da concentração crítica dos EPTs utilizando os modelos de Avaliação de Risco: Planilha CETESB e CSOIL	29
2.3 Resultados e Discussão	30
2.4 Conclusões	41
Referências	41
3 TEORES REATIVO, DISPONÍVEL E BIOACESSÍVEL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS CULTIVADOS COM OLERÍCOLAS	49
Resumo	49
Abstract	49
3.1 Introdução	50
3.2 Material e Métodos	53
3.2.1 Seleção das amostras de solo do Estado de São Paulo	53
3.2.2 Determinação dos teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos solos	58
3.2.3 Análises estatísticas dos dados	59
3.3 Resultados e Discussão	60
3.3.1 Caracterização dos solos e teores pseudototais dos elementos potencialmente tóxicos ..	60
3.3.2 Determinação da fração reativa dos elementos potencialmente tóxicos e influência dos atributos do solo	63
3.3.2.1 Razão entre os teores reativo e pseudototal dos elementos potencialmente tóxicos....	63

3.3.2.2 Influência dos atributos dos solos nos teores reativos dos elementos potencialmente tóxicos	65
3.3.3 Fração disponível dos elementos potencialmente tóxicos	69
3.3.4 Bioacessibilidade dos elementos potencialmente tóxicos do solo	70
3.4 Conclusões	73
Agradecimentos	73
Referências	74
ANEXO	79

RESUMO

Derivação de valores críticos dos elementos potencialmente tóxicos em solos e avaliação de risco ao ambiente e à saúde humana

O uso intensivo do solo e descarte incorreto e descontrolado de substâncias tóxicas no solo em decorrência do aumento das atividades agrícolas e industriais pode promover o acúmulo de elementos potencialmente tóxicos (EPTs). Isto ocorre, principalmente, nas camadas superficiais do solo, o que favorece a absorção dos EPTs pelas plantas e pode trazer riscos inaceitáveis à saúde humana, principalmente pela ingestão de alimentos contaminados. No Brasil existem poucos estudos relacionados à acumulação e à forma em que estes elementos estão presentes na solução do solo e podem ser absorvidos por plantas do tipo olerícolas, sendo que várias espécies são consumidas cruas pela população. Dessa forma, há exposição indireta desses elementos via ingestão dos vegetais. Uma das formas de estimar a acumulação do metal nas plantas é por meio do Fator de Bioconcentração (BCF), que é a razão entre a concentração total do EPT no vegetal e no solo. Os objetivos nesse estudo foram: (i) comparar resultados dos teores pseudototais de EPTs de solos e teores totais de plantas encontrados em referências bibliográficas provenientes de regiões tropicais úmidas e de regiões temperadas; (ii) calcular as concentrações críticas de Cu, Ni, Pb e Zn em cenários de exposição urbano e rural, por meio de dois modelos matemáticos para avaliação de risco à saúde humana: Planilha CETESB e CSOIL; (iii) avaliar as frações reativa, disponível e bioacessível de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos; e (iv) estimar os teores dos elementos presentes nas frações por funções empíricas a partir dos teores pseudototais e das propriedades física e químicas do solo. Foram levadas em consideração frações dos vegetais consumidos das áreas contaminadas: 10% para o cenário urbano e 25% para o cenário rural. O BCF foi o principal parâmetro avaliado no cálculo da concentração crítica dos EPTs, sendo que o ideal seria a obtenção de um BCF para cada situação/região, considerando principalmente os atributos físicos e químicos do solo, e tipo e espécie de vegetais cultivados para calcular as concentrações críticas baseada no risco à saúde humana. Os modelos empíricos foram capazes de prever a relação entre as frações reativa e pseudototal desses elementos em função das propriedades dos solos e do seu teor pseudototal. Na fração disponível, 3% e 1% do teor de Ba e Zn, respectivamente, estavam disponíveis na solução do solo em relação aos teores pseudototais, o que sugere baixo potencial de mobilidade destes elementos no solo. O Ba apresentou grande solubilidade em ambientes ácidos, como o baixo pH encontrado no estômago de seres humanos.

Palavras-chave: Modelos empíricos; Planilha CETESB; CSOIL; Metais potencialmente disponíveis

ABSTRACT

Derivation of critical values of potentially toxic elements in soils and environmental risk assessment and human health

The intensive land use and uncontrolled disposal of toxic substances in the soil due to the increase of agricultural and industrial activities can promote the accumulation of potentially toxic elements (PTEs) mainly in the upper soil layers, which favors the uptake by plants and can pose unacceptable risks to human health, mainly by intake of contaminated food. In Brazil, there are few studies regarding the accumulation and the species in which these elements are present in the soil solution and can be absorbed by several vegetable crops eaten raw by the population, i.e., there is an indirect exposure by ingestion of vegetables. The Bioconcentration Factor (BCF) is the ratio of the total concentration of PTE in plant and soil. BCF is used to estimate the metal accumulation in plants. This study was carried out taking the following objectives into account: (i) the comparison of results obtained in bibliographic references from humid tropics and temperate regions; (ii) to calculate the critical concentrations of Cu, Ni, Pb and Zn for both urban and rural scenarios of exposure, using both mathematical models for assessment risk to human health: CETESB and CSOIL spreadsheets; (iii) to evaluate the reactive, available and bioaccessible fractions of Ba, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soils cultivated with vegetable crops in Sao Paulo states, Brazil; and (iv) to estimate the PTEs contents in the fractions by empiric functions from pseudototal concentrations and soil physical and chemical properties. The following fractions of vegetables consumed in contaminated areas have taken into account: 10% for the urban scenario and 25% for the rural scenario. The BCF was the main parameter evaluated in the calculation of the critical concentration of EPTs. For calculating the critical concentrations based on risk to human health, it is suggested that the BCF should be determined for each state/region, mainly considering the physical and chemical soil properties, and the type and species of plants. The empirical models were able to predict the relationship between the reactive and the pseudototal fractions of the PTEs, and this fraction depended on the soil properties and on their pseudototal contents. In the available fraction, 3% and 1 % of Ba and Zn contents, respectively, were available in the soil solution in relation to pseudototal levels, suggesting the poor potential for the mobility of these elements in the soil. Moreover, Ba (bioaccessible fraction) had great solubility in acidic environments, such as the low pH found in the stomach.

Keywords: Empiric models; CETESB spreadsheet; CSOIL; Potentially available metals

1 INTRODUÇÃO

Elementos potencialmente tóxicos (EPTs) são encontrados naturalmente no ambiente, e suas concentrações no solo variam em função do material de origem e do processo de formação do solo. Com o avanço da tecnologia, o aumento da população e a necessidade de atender o mercado consumidor, tem-se observado aumento da carga de substâncias tóxicas no ambiente. O descarte irregular de resíduos, o uso inadequado de insumos agrícolas, além do aumento de áreas rurais próximas às estradas e de indústrias e áreas de mineração tem gerado preocupação na sociedade devido ao aumento da poluição e diminuição da qualidade dos produtos alimentares. Estes elementos podem causar algum efeito danoso sobre o ambiente ou à saúde humana.

EPTs como cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) são micronutrientes de plantas e animais, em baixas concentrações; porém quando em altas concentrações podem ser tóxicos e prejudicar o desenvolvimento destes e até levá-los à morte. Por outro lado, elementos como arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr) e chumbo (Pb) são extremamente tóxicos e podem causar dano ambiental mesmo em baixas concentrações. O comportamento destes elementos é controlado por processos naturais que ocorrem nos solos e também pelas atividades antrópicas.

Cobre, Ni e Zn desempenham papéis importantes nos processos metabólicos e fisiológicos das plantas. Mas, em altas concentrações, geralmente causadas pela entrada de fertilizantes e outros adubos orgânicos ou inorgânicos no sistema, principalmente em solos com pH baixo ($< 5,5$), os EPTs podem ser tóxicos, afetar o desenvolvimento do vegetal e diminuir sua produção (KABATA-PENDIAS, 2011). Em seres humanos Cr, Cu e Zn são essenciais na alimentação. Segundo o *Institute of Medicine, IOM* (2001), a ingestão diária recomendada de nutrientes minerais em adultos é: $0,025 - 0,035 \text{ mg d}^{-1}$ (Cr); $0,9 \text{ mg d}^{-1}$ (Cu); e $8 - 11 \text{ mg d}^{-1}$ (Zn). O Cr é essencial para o metabolismo de seres humanos e animais; porém depende da concentração e da forma de Cr, pois o Cr (VI) é extremamente tóxico e em concentrações elevadas pode acarretar a formação de câncer, assim como falência de diversos órgãos (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Ba e Pb não são metabolizados pelo organismo humano ou pelas plantas, e são extremamente tóxicos quando em excesso. Segundo Kabata-Pendias e Mukherjee (2007), o organismo humano não diferencia o Pb do Ca; logo o EPT pode se concentrar principalmente nos ossos e nos dentes dos seres humanos. Além disso, quando ocorre aumento da concentração de Ba no organismo, a concentração de K pode diminuir em nível celular, pois ambos os elementos apresentam raio iônico semelhante.

Com o intensivo uso do solo e a entrada contínua de substâncias inorgânicas ou orgânicas (nocivas ou não ao ambiente) no sistema, pode haver aumento das suas concentrações nesse compartimento. Devido à alta persistência e à baixa mobilidade nos solos, os EPTs podem acumular na camada superficial e ser absorvidos pelas plantas, o que limita a produção agrícola e, também, podem trazer riscos inaceitáveis à saúde humana via cadeia alimentar.

A fitotoxicidade de cada elemento nas espécies vegetais é influenciada pela concentração e pela espécie química do elemento no solo (FOY; CHANEY; WHITE, 1978). Na maioria das plantas, os íons Cd^{+2} e Zn^{+2} são translocados facilmente da raiz para a parte aérea, enquanto Cu^{+2} , Cr^{+3} e Pb^{+2} tendem a acumular nas raízes, sendo uma pequena parte translocada para a parte aérea (KABATA-PENDIAS, 2011). Silva; Vitti e Trevizam (2007) avaliaram a absorção e a capacidade de translocação dos EPTs do solo para grãos de arroz, e observaram elevado acúmulo de Cd, Cu, Fe, Mn e Pb na raiz e de Zn na parte aérea.

O comportamento do elemento no solo depende de suas propriedades e dos atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo e suas interações. A transferência solo-solução dos EPTs é fortemente influenciada pela competição entre os cátions nos sítios de troca, principalmente com o íon H^{+} , a presença da matéria orgânica, argila e os óxidos de Al, Fe e Mn (RIEUWERTS et al., 2006). As partículas da fração argila têm pequeno tamanho, alta área superficial específica (ASE) e comportamento coloidal. Geralmente, tem carga negativa que favorece o fenômeno de sorção dos cátions metálicos (BRADY; WEIL, 2002).

Solos que apresentam minerais com cargas permanentes, principalmente minerais silicatados do tipo 2:1, não dependem do pH e tem maiores capacidade de troca catiônica (CTC) e ASE do que solos de cargas variáveis, em que predominam minerais silicatados do tipo 1:1, principalmente a caulinita, e óxidos de Al e de Fe com cargas que podem ser positivas ou negativas conforme o pH do meio, capazes de adsorver os metais de forma não-específica (eletrostática) ou específica (covalente) em sua superfície (ARAÚJO et al., 2002; DUBE et al., 2001; FONTES; ALLEONI, 2006; SOLLINS; ROBERTSON; UEHARA, 1988). A presença do óxido de manganês (Mn) também é importante nos solos. Estes óxidos são muito reativos, apresentam alta ASE e retém fortemente Ba, Co, Ni e Zn, além de participar na reação de oxidação do Cr(III) a Cr(VI), o que aumenta sua mobilidade e toxicidade (VODYANITSKII, 2009).

Em solução, os EPTs podem limitar o desenvolvimento das plantas e de organismos do solo. Quando ocorre aumento do pH, a atividade dos EPTs diminui em solução, devido a perdas dos prótons H^{+} pela reação de hidrólise, predominando na forma de complexos

metálicos ou precipitados (KABATA-PENDIAS, 2004). Rieuwerts et al. (2006) avaliaram a influência dos atributos do solo nas concentrações disponíveis de Cd, Pb e Zn e observaram que o pH foi o parâmetro que apresentou maior coeficiente de correlação com os teores disponíveis de metais e que a diminuição de duas unidades de pH aumentava dez vezes a concentração dos elementos na solução.

Outro fator importante é a presença da matéria orgânica (MO), que pode influenciar a disponibilidade desses elementos no solo por adsorção ou pela formação de complexos estáveis com as substâncias húmicas. Zeng et al. (2011) avaliaram a influência do pH e da matéria orgânica na disponibilidade dos EPTs em solos de várzea cultivados com arroz na China e observaram que solos ácidos com alto teor de MO apresentavam altas concentrações de Cu, Cr, Fe e Zn extraídas por EDTA, consideradas disponíveis no solo.

Atividades antrópicas podem contribuir no aumento da entrada dos EPTs de forma não controlada no sistema solo, alterando sua qualidade e ocasionando prejuízos nas suas funções. Com isso, órgãos ambientais, como a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), estabelecem valores orientadores para solos e águas subterrâneas como instrumento para subsidiar a gestão da qualidade desses compartimentos, com foco na proteção da qualidade do solo e no gerenciamento de áreas contaminadas. Em São Paulo, a Lei 13.577 de 8 de julho de 2009, regulamentada pelo Decreto nº 56.263 de 5 de junho de 2013, tem como objetivo garantir o uso sustentável do solo, protegendo-o de contaminações e prevenindo alterações nas suas características e funções. Na legislação paulista, o valor de intervenção é utilizado no gerenciamento de áreas contaminadas que indica se a concentração de uma substância no solo está acima do valor que possa causar riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana (SÃO PAULO, 2009).

O fator de bioconcentração (BCF) é razão entre a concentração dos EPTs em partes comestíveis dos vegetais e a concentração total nos solos (BRAND et al., 2007). Esse índice é utilizado em modelos de avaliação de risco para estimar a acumulação do metal no vegetal. Porém, os valores de BCF não são constantes, uma vez que dependem do nível de contaminação do solo (SWARTJES et al., 2013).

Entender o comportamento desses elementos em diferentes solos e regiões climáticas distintas é importante no desenvolvimento de modelos matemáticos que estimam a concentração desses elementos nos tecidos vegetais para fins de avaliação de risco à saúde humana e para estabelecimento de concentrações limites em solos baseadas no risco.

Estudos baseados no comportamento dos EPTs relacionando seu potencial de risco à saúde humana não são comuns no Brasil, o que dificulta a padronização das concentrações

críticas dos solos nas condições brasileiras. A utilização de concentrações encontradas nas regiões temperadas é adotada como padrão para comparar com teores encontrados nos solos brasileiros. Porém, esse procedimento não é adequado, uma vez que as condições edafoclimáticas das regiões são contrastantes.

Logo, os objetivos desse estudo foram:

- selecionar e compilar resultados de referências bibliográficas provenientes de regiões tropicais úmidas e de regiões temperadas e comparar os fatores de bioconcentração (BCF) calculados para cada região;
- calcular as concentrações críticas de Cu, Ni, Pb e Zn em cenários de exposição urbano e rural, por meio dos modelos matemáticos para avaliação de risco à saúde humana, Planilha CETESB e CSOIL.
- avaliar as frações reativa, disponível e bioacessível de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos; e
- estimar os teores dos elementos presentes nas frações por função de pedotransferência a partir dos teores pseudototais e das propriedades físicas e químicas do solo.

Referências

- ARAÚJO, W.; AMARAL SOBRINHO, N.M.; MAZUR, N.; GOMES, P. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 17–27, 2002.
- BRADY, N.C.; WEIL, R.R. (2002). **The nature and properties of soils**. 13ed. New Jersey: Pearson Education, 2002. 960p.
- BRAND, E.; OTTE, P.F.; LIJZEN, J.P.A. **CSOIL 2000**: an exposure model for human risk assessment of soil contamination. A model description. RIVM, Bilthoven, the Netherlands, 2007. (RIVM report 711701054)
- DUBE, A.; ZBYTNIIEWSKI, R.; KOWALKOWSKI, T.; CUKROWSKA, E.; BUSZEWSKI, B. Adsorption and migration of heavy metals in soil. **Polish Journal of Environmental Studies**, Olsztyn, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2001.
- FONTES, M.; ALLEONI, L. Electrochemical attributes and availability of nutrients, toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 63, n. 6, p. 589–608, 2006.

FOY, C.; CHANEY, R.; WHITE, M. The physiology of metal toxicity in plants. **Annual Review of Plant Physiology**, Palo Alto, v. 29, p. 511-655, 1978.

INSTITUTE OF MEDICINE. **Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc: a report of the Panel on Micronutrients**. Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes, Food and Nutrition Board. Washington D.C.: National Academy Press; 2001. Disponível em: <http://www.nal.usda.gov/fnic/DRI/DRI_Vitamin_A/full_report.pdf>. Acesso em: 24 abr. 2014.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements—an environmental issue. **Geoderma**, Amsterdam, v. 122, n. 2/4, p. 143–149, 2004.

_____. **Trace elements in soils and plants**. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 534 p.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A.B. **Trace elements from soil to human**. Berlin: New York, Springer-Verlag. 2007. 550p.

RIEUWERTS, J.S.; ASHMORE, M.R.; FARAGO, M.E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 366, n. 2/3, p. 864–875, 2006.

SÃO PAULO. Lei no 13.577, de 8 de julho de 2009. **Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas**. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2009/lei-13577-08.07.2009.html>>. Acesso em: 18 dez. 2012.

SILVA, M.L.D.S.; VITTI, G.C.; TREVIZAM, A.R. Concentração de metais pesados em grãos de plantas cultivadas em solo com diferentes níveis de contaminação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 42, n. 4, p. 527–535, 2007.

SOLLINS, P.; ROBERTSON, G.P.; UEHARA, G. Nutrient mobility in variable- and permanent-charge soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 6, n. 3, p. 181–199, 1988.

SWARTJES, F.A.; VERSLUIJS, K.W.; OTTE, P.F. A tiered approach for the human health risk assessment for consumption of vegetables from with cadmium-contaminated land in urban areas. **Environmental Research**, San Diego, v. 126, p. 223–231, 2013.

VODYANITSKII, Y. Mineralogy and Geochemistry of Manganese : A Review of Publications. **Eurasian Soil Science**, Moscow, v. 42, n. 10, p. 1170–1178, 2009.

ZENG, F.; ALI, S.; ZHANG, H.; OUYANG, Y.; QIU, B.; WU, F.; ZHANG, G. The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. **Environmental Pollution**, Barking, v. 159, n. 1, p. 84–91, 2011.

2 DERIVAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA DE Cu, Cr, Ni, Pb E Zn EM SOLOS NAS REGIÕES TROPICAL ÚMIDA E TEMPERADA

Resumo

A contaminação dos solos por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) pode causar efeitos nocivos nos organismos vivos e promover bioacumulação na cadeia alimentar. O estabelecimento das concentrações críticas dos EPTs no solo é importante para monitorar o cultivo de plantas e o contato direto dos seres humanos com solos contaminados. A concentração destes elementos nos vegetais e sua ingestão diária podem ser previstas por meio do uso de modelos matemáticos para avaliação de risco à saúde humana e pode ser feita em diferentes cenários de exposição em função do uso do solo. Modelos empíricos são utilizados para descrever a função solo-planta e explicar a diferença na disponibilidade dos EPTs em vários tipos de solos. Para estimar a acumulação do metal nas plantas é utilizado o Fator de Bioconcentração (BCF), que é a razão entre a concentração total do EPT no vegetal e no solo. O BCF é utilizado no cálculo da concentração crítica dos EPTs no solo que potencialmente não causaria nenhum efeito tóxico crônico à saúde humana. No modelo matemático da CETESB (Planilha CETESB) são utilizados BCFs, que foram calculados para solos da Holanda utilizados no modelo CSOIL. Porém, esses fatores não são constantes, pois podem variar para o mesmo elemento em solos com propriedades químicas diferentes. Nesse estudo objetivou-se: (i) avaliar modelos de transferência solo-planta e calcular o BCF a fim de derivar a concentração crítica para Pb, Cu, Cr, Ni e Zn, a partir de resultados de referências bibliográficas provenientes de solos de regiões tropical úmida e da região temperada; (ii) avaliar as concentrações aceitáveis no solo que não causam riscos à saúde humana (adultos e crianças) por meio dos modelos matemáticos CSOIL e a Planilha CETESB, considerando os cenários de exposição urbana e rural. Os resultados dos teores pseudototais dos EPTs no solo e o absorvido pelas plantas foram comparados; e foram avaliados os modelos de transferência solo-planta por meio de modelos lineares, a fim de obter os valores dos BCFs. Os modelos lineares tiveram baixa capacidade preditiva ($R^2 < 0,5$ e erro padrão $> 0,5$) e foram desconsiderados. Assim, os BCFs foram calculados a partir da média geométrica, incluindo o fator de correção para o tipo de solo. Houve diferença entre os BCFs calculados para cada região e aqueles utilizados pelos modelos da CETESB e CSOIL. Foram consideradas as seguintes frações dos vegetais consumidos das áreas contaminadas: 10% para o cenário urbano e 25% para o cenário rural tanto no modelo CSOIL e CETESB. O BCF foi o único parâmetro avaliado no cálculo da concentração crítica dos EPTs, e conclui-se que em estudos para estabelecimento de concentrações críticas de EPTs em solos deve-se obter um BCFs para cada situação/região considerando principalmente os atributos físicos e químicos do solo, e tipo e espécie de vegetais cultivados.

Palavras-chave: Fator de bioconcentração; Risco à saúde humana; Região tropical úmida; Planilha CETESB; CSOIL

Abstract

Soil contamination by potentially toxic elements (PTEs) can cause harmful effects to organisms and promote bioaccumulation in the food chain. To establish critical concentrations of PTEs' content in soil it is important to monitor the cultivation and the direct contact of humans with contaminated soil. The concentration of these elements in plants and their intake can be predicted by using mathematical models to assess the risk to human health. They can be taken at different exposure scenarios depending on the use of the soil. Empirical models

have been used to describe the soil-plant transfer and to explain the difference in PTEs' availability in various types of soil. Moreover, to estimate the metal accumulation in plants is used Bioconcentration Factor (BCF) that is the ratio of the total concentration of PTEs in the plant and soil. The BCF have used to calculate the critical concentration of PTEs in soil that is not harmful to human health. The mathematical model for risk assessment of CETESB (CETESB Spreadsheet) employs generic BCFs, which was calculated for the Netherlands soils, used in the CSOIL model, but these factors are not constants, because they can vary for the same element in soils with different chemical properties. In this study we aimed to: (i) evaluate models of soil-plant transfer and calculate the BCF in order to derive the critical concentration for copper (Cu), chromium (Cr), lead (Pb), nickel (Ni) and zinc (Zn), based on results of bibliographic references from humid tropical regions and from temperate region soils; (ii) evaluate the acceptable concentrations in soil without cause risk to human health (adults and children) by means of mathematical models (CSOIL and CETESB Spreadsheet) taking into account the urban and the rural exposure scenarios. The results of the pseudototal contents of PTEs in the soil and the contents absorbed by plants were compared and the soil-plant relationship were evaluated to obtain the BCFs. Linear models had low predictive power ($R^2 < 0.5$ and standard error > 0.5) and were disregarded. Thus, the BCFs were calculated by using the geometric mean, including the correction factor for type of soil. Differences were observed between BCFs calculated for each region and those used in the models CETESB and CSOIL. The following fractions of vegetables consumed in contaminated areas have taken into account: 10% for the urban scenario and 25% for the rural scenario, either CSOIL or CETESB models. BCF was the main parameter evaluated in the calculation of the critical concentration of PTE. It is concluded that BCF should be determined for each condition/region mainly considering the physical and chemical soil properties, and the type of species of vegetable cultivated to calculate the critical concentrations based on risk to human health.

Keywords: Bioconcentration factors; Human health risk; Humid tropical region; CETESB Spreadsheet; CSOIL

2.1 Introdução

Elementos potencialmente tóxicos (EPTs) ocorrem naturalmente no solo, e sua concentração depende do tipo do material de origem e dos processos de formação do solo. Com o intensivo uso do solo e a entrada contínua no sistema de substâncias inorgânicas ou orgânicas, nocivas ou não ao ambiente, pode ocorrer aumento da concentração destes elementos no solo. Consequentemente, aumentam os riscos de acúmulo, principalmente, nas camadas superficiais do solo (0-20 cm). Tais elementos podem, portanto, ser absorvidos pelas plantas e pelos organismos do solo.

Os valores orientadores da qualidade do solo são usados como guias para gerenciamento de áreas contaminadas e garantia da proteção da saúde humana. Em São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB lançou em 2001 uma lista com os valores orientadores para solos e águas subterrâneas para o Estado de São Paulo e que foi atualizada em 2005 com a Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, publicada no Diário Oficial

(CETESB, 2001; 2005). Em 2009, baseado nos resultados obtidos pela CETESB, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) publicou a Resolução nº 420 que definiu e estabeleceu os valores orientadores de qualidade do solo: valores de referência da qualidade, de prevenção e de investigação, sendo que o primeiro deverá ser estabelecido em cada Estado ou para cada tipo de solo do país (CONAMA, 2009). E em 2014, a CETESB publicou no Diário Oficial a Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20-02-2014 que substituiu a Tabela de Valores Orientadores de 2005 com novos valores de orientadores (SÃO PAULO, 2014). Pela legislação, as concentrações críticas ou limite crítico dos EPTs nos solos são chamados de Valor de Intervenção (CETESB, 2001) ou Valor de Investigação (CONAMA, 2009), que é a concentração de um elemento no solo ou na água subterrânea que pode causar algum dano direto ou indireto à saúde humana (CONAMA, 2009). Tais valores, são utilizados no gerenciamento de áreas contaminadas, nas medidas de prevenção ou intervenção no solo a ser remediado e, também, para manejo correto do solo.

No Brasil, o número de estudos relacionados à acumulação ou disponibilidade dos EPTs em solos cultivados com espécies vegetais comestíveis ainda é limitado, o que prejudica os levantamentos realizados para a obtenção de valores orientadores dos EPTs nos solos, nas águas e nos alimentos, tomando como base o risco à saúde humana. É comum a utilização de resultados de trabalhos realizados em regiões temperadas para derivação da concentração crítica dos EPTs em solos da região tropical úmida, o que não é adequado, uma vez que as condições edafoclimáticas das regiões são contrastantes (CETESB, 2001).

Para avaliação do risco potencial à saúde humana são necessárias informações sobre a concentração dos EPTs nos alimentos a taxa de ingestão diária pelos habitantes e a fração do consumo total de vegetais consumidos de uma determinada área contaminada (SWARTJES et al., 2012). Em estudos recentes com solos de áreas contaminadas ou próximas à fonte poluidora, Cao et al. (2010) avaliaram a concentração de Cu, Zn, Pb, Cr, Hg e Cd em arroz e vegetais e nos solos cultivados da China para estimar o risco da exposição humana a esses elementos por meio do consumo das culturas agrícolas. Os autores observaram que Cu, Zn e Pb foram os principais elementos que apresentaram algum tipo de risco à saúde da população, principalmente quando relacionados à ingestão de arroz.

A razão entre a concentração dos EPTs em partes comestíveis dos vegetais e a concentração total nos solos é chamada fator de bioconcentração (BCF). Esse índice é utilizado nos modelos de avaliação de risco para estimar a concentração do metal nas plantas e subsequente exposição humana por meio do consumo do vegetal (MELO; ALLEONI; SWARTJES, 2011). Entretanto, o BCF não é um valor constante, pois pode variar para o

mesmo elemento em solos com propriedades químicas diferentes (SWARTJES et al., 2007). Melo; Alleoni e Swartjes (2011) reuniram resultados de diversos estudos relacionados ao Cd em regiões tropicais úmidas e em regiões temperadas e observaram que o BCF do elemento foi maior para a primeira região, sendo a diferença atribuída às condições climáticas e características dos solos. A concentração crítica de Cd derivada com base em resultados da região tropical foi menor do que a das regiões temperadas, devido à alta disponibilidade de Cd no solo e ao acúmulo nos vegetais, apresentando alta exposição à população. Uma das conclusões de Melo; Alleoni e Swartjes (2011) foi a necessidade de mais estudos com outros EPTs em áreas sujeitas às fontes de contaminação.

A relação entre a disponibilidade dos EPTs no solo e a absorção pelas plantas pode ser descrita por uma regressão simples baseada nos modelos solo-planta. Modelos empíricos têm sido propostos para descrever a transferência solo-planta, sendo utilizados para explicar as diferenças na disponibilidade dos EPTs em vários tipos de solos (RÖMKENS et al., 2009). Segundo Swartjes et al. (2007), a concentração acumulada de EPTs para cada espécie vegetal pode ser obtida a partir da função logarítmica da concentração total de EPTs no solo e de seus principais atributos químicos (pH do solo, teor e tipo de argila, matéria orgânica, teor de óxidos de Al, Fe e Mn entre outros fatores).

Os modelos de exposição são utilizados para caracterizar as vias relacionadas à contaminação do solo e absorção pelas plantas. Servem também para predizerem a transferência dos contaminantes aos alimentos, com consequente exposição do consumidor a partir da ingestão dos produtos (RODRIGUES et al., 2012). O potencial de risco será significativo caso a concentração no solo cause acúmulo nos vegetais que serão consumidos pelos seres humanos (ELERT et al., 2011) em limites acima da dose de referência (RfD). Na avaliação de risco considera-se a concentração dos metais nas partes comestíveis das plantas (raiz, folha ou frutos) e a ingestão diária desses alimentos, a qual varia consideravelmente entre as regiões do mundo. Por exemplo, o consumo *per capita* de frutas e vegetais (incluindo hortaliças) na Ásia, América do Norte, Europa, África e América do Sul é de 144, 127, 117, 57 e 49 kg ano⁻¹, respectivamente (FAO, 2010).

A CETESB desenvolveu um modelo para avaliação de risco de áreas contaminadas (Planilha CETESB) que simula o risco de uma população sujeita à exposição de um contaminante. No modelo são incluídas vias de exposição para os compartimentos solo e água subterrânea. Por exemplo, na chamada “camada superficial do solo” (denominação da CETESB para a camada até 1 m de profundidade), são incluídas as seguintes vias: inalação (vapores e partículas), contato dérmico, ingestão de solo e ingestão de vegetais. Outro modelo

de avaliação de risco muito utilizado no mundo é o CSOIL, desenvolvido pelo Instituto de Saúde Pública e Meio Ambiente (RIVM), Holanda. O CSOIL foi utilizado inicialmente pela CETESB para derivação dos valores de intervenção baseados em risco à saúde humana (CETESB, 2001).

Nesse trabalho foram avaliados os modelos de transferência solo-planta, bem como derivadas as concentrações críticas de Cu, Cr, Ni, Pb e Zn no solo, a partir de resultados de referências bibliográficas e calculados pelos modelos matemáticos CSOIL e a Planilha CETESB, considerando-se os cenários de exposição urbano e rural.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Seleção de resultados de referências bibliográficas

Um banco de dados foi elaborado a partir de levantamento bibliográfico a fim de derivar a relação solo-planta para chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn). A seleção foi realizada em fontes secundárias disponíveis em bases de dados de pesquisa, como *Web of Science*, *Scopus*, *SciELO*, entre outras, e cadastrados em planilha eletrônica.

O procedimento adotado está descrito em Melo; Alleoni e Swartjes (2011). Os trabalhos selecionados fornecem resultados da concentração pseudototal de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos, pH do solo, os teores de argila da camada superficial do solo (0-20 cm) e de carbono orgânico total (C-org) ou matéria orgânica (M.O), em alguns casos foi feita a conversão do C-org em M.O. multiplicando o primeiro atributo pelo fator 1,724; e a concentração de EPTs absorvida pelas plantas (folhas e raízes comestíveis) coletadas no mesmo local. Foram utilizados resultados da concentração dos EPTs nos vegetais com base em massa seca. Entretanto, os resultados apresentados com base em massa fresca foram convertidos em massa seca considerando o teor de água no vegetal ou utilizando fatores de conversão disponíveis em: Swartjes et al. (2007) e USEPA (1996).

Os resultados foram selecionados de experimentos realizados geralmente em áreas agrícolas próximas a áreas potencialmente poluidoras, como indústrias, mineradoras, rodovias, ou que sofreram alguma contaminação por resíduos agroindustriais, como de lodo de esgoto etc. Foram também utilizados resultados de experimentos realizados sob condições controladas (vasos em casa-de-vegetação). Não foram utilizados resultados de artigos em que a contaminação foi artificial, ou seja, foi feita adição de sais, como os de nitrato ou de cloreto. Os artigos selecionados foram agrupados por região: (i) temperada (acima do Trópico de Câncer) e (ii) tropical úmida, segundo a classificação Köppen-Geiger, como mostra a Figura 1

(KOTTEK et al., 2006) e divididos em duas categorias de acordo com a porção comestível do vegetal: (i) folhosos e (ii) de raiz (tubérculos, raízes e bulbos).

Figura 1- Mapa do Mundo segundo a Classificação Climática de Köppen-Geiger, modificado de Kottek et al. (2006)

No total foram selecionados 43 artigos científicos com resultados de 26 países. Entretanto, não necessariamente todos os elementos foram encontrados em todos os artigos (Tabela 1). Para obtenção da relação solo-planta foram selecionados apenas os valores menores do que o Valor de Intervenção Residencial estabelecido pela CETESB (2005) para cada elemento: Cr total (300 mg kg^{-1}); Cu (400 mg kg^{-1}); Ni (100 mg kg^{-1}); Pb (300 mg kg^{-1}) e Zn (1000 mg kg^{-1}) em ambas as regiões.

O trabalho de Ding et al. (2013) foi considerado em ambas as regiões, uma vez que a China é um país muito grande, e as áreas em que os solos foram coletados nas regiões norte e centro subtropical da China. Não foram encontrados trabalhos desenvolvidos no Brasil com as especificações detalhadas anteriormente. Estudos de transferência solo-planta de EPTs, principalmente em olerícolas, são raros no país. Logo, percebe-se a necessidade de estudos mais detalhados nessa área do conhecimento visando à avaliação de risco em seres humanos.

Tabela 1 - Seleção de referências bibliográficas separadas por região e país para composição do banco de dados

Região	País	Elementos estudados	Referência
Temperada	Bulgária	Cu, Pb e Zn	Angelova et al. (2010)
	Canadá	Cu, Pb e Zn	Murray; Thompson e Macfie (2009)
	China	Pb	Ding et al. (2013)
		Cu, Pb e Zn	Hao et al. (2009)
		Pb	Huang et al. (2012)
		Cu, Pb e Zn	Li et al. (2006)
		Cr	Liao et al. (2011)
		Cr	Xiao et al. (2013)
		Cr	Larsen; Moseholm; Nielsen (1992)
		Ni e Pb	Alegria et al. (1991)
	Espanha	Cu	Castro; Mañas e Heras. (2009)
		Zn	Madejón et al. (2011)
		Pb e Zn	Cobb e Sands (2000)
	EUA	Pb e Zn	Cobb e Sands (2000)
	França	Cr, Cu, Ni e Zn	Baraud e Leleyter (2012)
	Grécia	Cu, Ni, Pb e Zn	Fytianos et al. (2001)
	Inglaterra	Cu e Zn	Datta e Young (2005)
		Cu	Davies (1992)
		Cr, Cu, Pb e Zn	Adamo et al. (2003)
	Itália	Cu, Ni e Zn	Salvatore, Carratù e Carafa (2009)
		Pb e Zn	Filipović-Trajković et al. (2012)
	Kosovo	Pb e Zn	Filipović-Trajković et al. (2012)
	Portugal	Cu e Zn	Gonzalez-Fernandez et al. (2011)
	Romênia	Cu, Pb e Zn	Lăcătușu e Lăcătușu (2008)
		Cu e Zn	Senila, Levei e Senila (2012)
	Turquia	Cu e Zn	Keser e Buyuk (2012)
Tropical úmida	África do Sul	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Pillay e Jonnalagadda (2007)
	Bangladesh	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Ahmad e Goni (2010)
		Pb	Ding et al. (2013)
	China	Cu, Ni, Pb, Zn	Liu et al. (2012)
		Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Itanna (2004)
		Cr, Cu, Zn	Weldegebriel, Chandravanshi e Wondimu (2012)
	Etiópia	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Itanna (2004)
	Gabão	Cu, Zn	Ondo et al. (2013)
		Cu, Pb, Zn	Pandey e Pandey (2009)
	Índia	Cr	Gupta et al. (2009)
		Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Sahu et al. (2007)
		Cu, Pb, Zn	Singh e Kumar (2006)
	Jamaica	Cr, Cu, Zn	Wright, Jones e Omoruy (2012)
	Nigéria	Zn	Abdu et al. (2011)
		Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Agbenin; Danko e Welp (2009)
		Cu, Ni	Yusuf, Arowolo e Bamgbose (2003)
	Nova Zelândia	Cu, Pb	Gaw et al. (2008)
	Uganda	Pb, Zn	Nabulo; Oryem-Origa e Diamond (2006)
		Pb, Zn	Nabulo; Oryem-Origa e Diamond (2006)
	Vietnam	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Marcussen; Joergensen e Holm (2008)
	Zimbabwe	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Mapanda et al. (2007)

2.2.2 Procedimento para o cálculo do Fator de Bioconcentração

O Fator de Bioconcentração (BCF) é a razão entre a concentração do EPT no vegetal (mg kg^{-1} em massa seca) e a concentração do EPT no solo (mg kg^{-1} massa seca) eq. (1). O BCF pode ser utilizado como um indicador da quantidade de metal acumulado na planta, porém, varia com a espécie do vegetal e com as propriedades do solo (SWARTJES et al. 2007).

$$BCF = \frac{[EPT]_{\text{vegetal}}}{[EPT]_{\text{solo}}} \quad (1)$$

Muito pesquisadores utilizam modelos empíricos do tipo Freundlich, eq. (2), para calcular a concentração de metais acumulados na planta (MELO; ALLEONI; SWARTJES, 2011; RÖMKENS et al., 2004; YAYLALI-ABANUZ; TÜYSÜZ, 2009;).

$$c_{\text{planta}} = b \times c_{\text{solo}}^a \quad (2)$$

em que c_{solo} é a concentração do EPT no solo e c_{planta} concentração na planta e a e b são coeficientes empíricos de Freundlich. A equação pode ser linearizada por transformação logarítmica, eq. (3):

$$\log[c_{\text{planta}}] = a \times \log[c_{\text{solo}}] + b \times \log[\text{atributos do solo}] \quad (3)$$

sendo: $\log[c_{\text{planta}}]$ = logaritmo (base 10) da concentração do EPT na parte comestível do vegetal (mg kg^{-1}); $\log [c_{\text{solo}}]$ = logaritmo (base 10) da concentração total do EPT no solo (mg kg^{-1}).

Quando a relação solo-planta não foi significativa, ou seja, quando o coeficiente de determinação (R^2) foi menor ou igual a 0,5 e o erro padrão (e.p) foi maior ou igual a 0,5 (MELO; ALLEONI; SWARTJES, 2011), o Fator de Bioconcentração final (BCF') foi calculado a partir da média geométrica ($MG_{(BCF)}$) dividido pelo fator de correção (eq. 4) para o tipo de solo (FC), conforme Swartjes et al. (2007). Este fator de correção é função do teor de matéria orgânica e de argila do solo e é dado pela equação 5.

$$BCF' = \frac{MG(BCF)}{FC} \quad (4)$$

$$FC = \frac{A + (B \times \%argila) + (C \times \%MO)}{A + (B \times \%Argila_{\text{média}}) + (C \times \%MO_{\text{média}})} \quad (5)$$

sendo: $\%argila$ = teor médio de argila do solo do banco de dados (%); $\%MO$ = teor médio de matéria orgânica do solo do banco de dados (%); $\%argila_{\text{média}}$ = teor médio de argila (25%

adotado em ambas as regiões); %MO_{média} = teor médio de matéria orgânica; A, B, C = variáveis específicas do metal, adotadas de Swartjes et al. (2007). O valor de pH não é incluso nesta equação por não ser considerado um parâmetro estável. Foi adotado o teor 2% de MO para solos tropicais úmidos, por ser um teor típico na maioria destes solos (SOARES; ALLEONI, 2008) e 10% para solos da região temperada, conforme sugerido por Versluijs; Otte (2001 apud SWARTJES et al., 2007).

2.2.3 Análise estatística

A estatística descritiva e as análises estatísticas dos resultados foram realizadas com uso do programa SPSS 17.0 para *Windows*. Os resultados do teor pseudototal dos metais no solo e o absorvido pelas plantas foram submetidos a comparações de médias pelo teste t. O teste de Levene permitiu averiguar a homogeneidade das variâncias. Os resultados foram log-transformados, exceto para pH, para normalização da distribuição das variáveis. Para avaliar o grau de correlação entre as variáveis foi utilizada a correlação de Pearson, com intervalo de confiança de 95%.

Para derivação da relação solo-plantas, a concentração total de EPTs no solo, pH, % argila e de carbono orgânico total foi utilizada dentro da faixa do percentil 5 e 95. A significância dos parâmetros da regressão foi verificada aplicando-se o teste-F a 5%. O método *stepwise* foi utilizado para calcular as concentrações de metais nas culturas a partir da análise de regressão linear múltipla, conforme Marôco (2011).

2.2.4 Derivação da concentração crítica dos EPTs utilizando os modelos de Avaliação de Risco: Planilha CETESB e CSOIL

O cálculo da concentração crítica foi realizado com uso dos modelos de avaliação de risco CSOIL 2000 (BRAND et al., 2007) e a Planilha CETESB (CETESB, 2014). As concentrações críticas dos EPTs nos solos foram obtidas com base na exposição humana, considerando somente a via de ingestão de vegetais contaminados em ambos os modelos. O BCF foi o único fator avaliado na comparação entre os modelos no cálculo de via de ingestão de vegetais. Na planilha CETESB a concentração dos EPTs foi derivada a partir do cálculo da concentração máxima aceitável (CMA) na camada superficial (0 a 100 cm) do solo conforme a Eq. 6, sendo que todas as variáveis são fixas no modelo (Tabela 2), exceto o valor dos BCFs. A planilha CETESB considera uma fração de vegetais consumidos provenientes de áreas contaminadas nos cenários rural de 25% (0,25) e urbano de 10% (0,1). Essas frações estão inseridas no Fator de Ingresso (IF) para adultos e crianças na planilha.

$$CMA = \frac{THI \times RfDo}{IF \times \left[IRL \times \left(\frac{BCFf + CDp}{fbr} \right) \right] + \left[IRR \times \left(\frac{BCFr}{frk} \right) \right]} \quad (6)$$

Tabela 2 – Parâmetros utilizados no cálculo da concentração máxima aceitável (CMA) de EPTs na camada superficial e subsuperficial do solo, conforme a Planilha CETESB para os Cenários Rural e Urbano

Variável	Descrição	Unidade	Valor			
			Crianças		Adultos	
			Rural	Urbano	Rural	Urbano
THI	Quociente de Risco não Carcinogênico	-	1,0		1,0	
RfDo	Dose de referência para ingestão	mg kg ⁻¹ dia	Depende do elemento (Valor dado na planilha CETESB)			
IF*	Fator de ingresso – ingestão de vegetais	dia kg ⁻¹ dia	0,0211	0,00256	0,00502	0,000548
CDp	Concentração na planta a partir da deposição de partículas	mg kg ⁻¹ peso seco	0,01		0,01	
IRL	Taxa de ingestão de culturas caseiras folhosas/estruturais	kg dia ⁻¹	0,008	0,007	0,016	0,013
IRR	Taxa de ingestão de culturas caseiras tuberosas	kg dia ⁻¹	0,019	0,016	0,038	0,031
fbr	Fator de conversão de peso em base seca para base úmida para culturas folhosas	(-)	10,2		10,2	
frk	Fator de conversão de peso em base seca para base úmida para raízes	(-)	5,99		5,99	
BCFf	Fator de bioconcentração para folhosas	(-)	Depende do valor calculado como descrito no item 2.2.2			
BCFr	Fator de bioconcentração para raízes	(-)				

*Fator utilizado para substâncias não carcinogênicas.

(-) adimensional

A concentração crítica dos EPTs no modelo CSOIL foi derivada com uso dos parâmetros descritos em Melo; Alleoni e Swartjes (2011). A taxa de ingestão dos vegetais foi alterada conforme o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE (2010), também utilizado na planilha CETESB (IRL e IRR). As concentrações foram simuladas a partir da taxa de consumo de vegetais nas frações de 25% no cenário rural e 10% no cenário urbano a fim de comparar com o modelo utilizado pela CETESB.

2.3 Resultados e Discussão

O Anexo A apresenta o relatório da estatística descritiva realizado no pacote estatístico SPSS 17.0 referente ao levantamento do banco de dados para chumbo (Pb), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni) e zinco (Zn). Não foi possível criar um banco de dados com o mesmo número de observações para todas as variáveis devido à falta de informações fornecidas nos artigos pesquisados. O número de observações foi diferente entre as variáveis em ambas as regiões, sendo menor o banco de dados para vegetais do tipo raiz.

A faixa da concentração dos EPTs nos solos das regiões foi ampla (Anexo A), sendo que as maiores médias do teor pseudototal dos EPTs no solo foram encontradas nos solos da

região temperada (RTE) do que na região tropical úmida (RTU) ($p < 0,05$). Não houve diferença entre as regiões para o Ni e Cr ($p > 0,05$) (Figura 2). Os países considerados desenvolvidos apresentaram maiores teores de EPTs nos solos do que os países em desenvolvimento, provavelmente, porque a maioria dos artigos selecionados apresentarem resultados de áreas com alta atividade industrial ou mineração. Por outro lado, a maioria dos artigos com resultados de solos da RTU foram de áreas agrícolas que receberam algum tipo de tratamento, como águas residuárias ou defensivos agrícolas que continham os elementos, porém em menor concentração do que nos solos da RTE.

O acúmulo do EPT na planta depende da espécie: existem aquelas que acumulam grandes quantidades de EPTs, sendo extremamente tolerantes a um determinado contaminante no solo e outras nem tanto (SWARTJES et al. 2007). Algumas espécies de vegetais podem regular a biodisponibilidade do EPT no solo (MURRAY; THOMPSON; MACFIE, 2009) e reduzir a biodisponibilidade do elemento na zona da raiz, o que consequentemente diminui a relação solo-planta (de VRIES; RÖMKENS; SHÜTZE, 2007). Luis et al. (2014) concluíram que a concentração dos macronutrientes, micronutrientes e metais (Cd e Pb) em batatas-doces são influenciadas pela variedade do tubérculo, tipo de solo e área de produção agrícola.

A absorção de EPTs pelas plantas é influenciada pelos atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo. Mas, neste estudo não foi possível esclarecer de modo apropriado quais atributos poderiam ter afetado a absorção e o comportamento dos elementos no solo em todas as observações devido à falta de informações na maioria dos artigos selecionados (Anexo A). Mesmo com estas lacunas no banco de dados, foi aplicado o modelo de regressão linear múltipla, pelo método *stepwise*, entre os teores dos EPTs na planta e no solo e seus principais atributos, a fim de avaliar o impacto das propriedades do solo na concentração absorvida pelos vegetais. A maioria dos solos do banco de dados (tropicais e temperados) apresentarem $\text{pH} > 6$, em que as espécies dominantes dos EPTs na solução do solo encontram-se na forma de precipitados insolúveis (McLAUGHLIN, 2002), ou seja, não estão disponíveis para absorção das plantas. Como esperado, a correlação foi baixa entre a concentração dos EPTs no solo e na planta. Os modelos lineares tiveram baixa capacidade preditiva, ou seja, $R^2 \leq 0,5$ e erro padrão $\geq 0,5$ ou relação ausente, ou com premissas de normalidade e de linearidade violadas em todos os grupos (resultados não mostrados).

Figura 2 – Box-plot da concentração dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no solo por região

A regressão linear para os EPTs foi relativamente fraca, pois menos da metade da variação da concentração do elemento nos vegetais pode ser explicada pela variação da concentração do teor pseudototal no solo nas duas regiões. Para tentar um melhor ajuste as variáveis (atributos) do solo, os valores de pH e os teores de carbono orgânico no solo e de argila foram adicionadas ao modelo.

O número de observações diminuiu mais de 50% para o banco de dados de Zn (resultados não mostrados), o que reduziu a representatividade dos países na região temperada. Para os demais elementos, não houve relação entre a concentração de EPTs nos vegetais, os atributos e a concentração pseudototal do EPT no solo. Os resultados utilizados não satisfizeram os pressupostos do modelo de regressão múltipla, como normalidade dos resíduos, e apresentaram distribuição heterocedástica, exceto para Pb na região temperada para vegetais do tipo raiz, em que as premissas não foram violadas.

A regressão linear múltipla permitiu identificar as variáveis teor de argila, carbono orgânico total e pH como preditores significativos ($p < 0,05$) da concentração total de Pb nas raízes na região temperada ($R^2 = 0,74$; erro padrão = 0,32; $n = 26$). O valor de R^2 (0,74) indicou bom ajuste entre os valores do banco de dados e os valores previstos com base no modelo de regressão linear para o Pb (Figura 3). Porém, não foi encontrada relação linear entre o teor pseudototal de Pb no solo e na raiz, o que pode ser explicado pelo alto valor de pH (média =

6,8) do banco de dados, ou seja o elemento estava na forma de complexos ou precipitados indisponíveis para absorção das plantas. Portanto, a equação não foi utilizada para calcular o BCF, uma vez que são necessários dois valores do BCF (para folha e para raiz) nos modelos de avaliação de risco.

Figura 3 - Correlação entre o teor de Pb na planta previsto pelo modelo de regressão linear múltipla e o teor de Pb na planta selecionado no banco de dados. * e ** coeficientes significativos $p < 0,05$ e $p < 0,01$, respectivamente.

Os resultados não significativos podem ser explicados por diversos fatores, como a inexistência de um critério na seleção de artigos com o mesmo tipo de procedimento de extração da concentração pseudototal dos EPTs. Os pesquisadores e os órgãos ambientais de cada país adotam diferentes métodos para extração do teor pseudototal, sendo o mais comum a extração por água régia ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, 1:3 v/v). Cada extrator pode extrair quantidades diferentes de metal (NEMATÍ et al., 2010) o que resulta uma grande quantidade de “ruídos” no banco de dados que podem influenciar a capacidade preditiva dos modelos (RÖMKENS et al., 2004). Além disso, a gama de tipos de solos foi ampla, com materiais de origem e mineralogia diferentes, mesmo após a subdivisão das informações por grupo de países da região tropical úmida e da região temperada. Outros fatores como clima e tipo de vegetação podem influenciar o comportamento dos EPTs no solo.

Devido a essa fraca relação solo-planta, optou-se calcular o BCF a partir da média geométrica (Eq. 1 e 4), conforme sugerido por Swartjes et al. (2007) e Swartjes; Versluijs e Otte (2013). Os valores extremos (menor que o percentil 5 e maior que o percentil 95) foram

excluídos no cálculo do BCF médio a fim evitar erros de extrapolação. Para o cálculo do Fator de Correção para o tipo de solo (FC), eq. 5, os teores médios de matéria orgânica (MOS) e de argila (%) do banco de dados foram empregados mesmo com diferentes números de observações.

Os BCFs dos EPTs foram calculados para ambas as regiões e separados por grupos de vegetais comestíveis, folhas e raiz (tubérculos, raiz e bulbos). A Tabela 3 mostra uma comparação entre os BCFs calculados neste estudo e os utilizados nos modelos de avaliação de risco Planilha CETESB (brasileiro) e CSOIL (holandês). A ordem dos BCFs para a região temperada foi: (i) raiz: $Zn > Cu > Ni > Pb > Cr$ e (ii) folha: $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr$. Por sua vez, a ordem para a região tropical foi: (i) raiz: $Ni > Cu > Pb > Zn > Cr$ e (ii) folha: $Zn > Cu > Ni > Cr > Pb$. O BCF calculado para folhas na região tropical úmida (RTU) foi maior do que o calculado para folhas na região temperada (RTE). Já para raízes, o valor do BCF variou com o elemento. Os valores do fator para Pb e Ni na RTU foram 3 e 9 vezes, respectivamente, maiores do que na RTE, enquanto Cu, Cr e Zn foram 2,5; 1,5 e 13 vezes maiores na RTE, respectivamente, em relação a RTU.

Os valores de Cr na planilha CSOIL são dados para as formas Cr(III) e Cr(VI) e, portanto, não foram considerados neste trabalho (Tabela 3). Nos modelos de avaliação de risco, os fatores de bioconcentração estão divididos em grupos de raízes e folhas. No modelo CSOIL, os BCFs são baseados em diferentes espécies de vegetais e em solos com valores de pH, argila e matéria orgânica não padronizados (OTTE et al., 2001). Os valores dos BCFs em ambos os modelos são baseados em Bockting; Van den Berg (1992 *apud* OTTE et al., 2001).

Tabela 3 - Comparação entre os Fatores de Bioconcentração (BCFs) baseado na média geométrica para as regiões temperada e tropical úmida e BCF utilizados nos modelos de avaliação de risco CETESB 2013 e CSOIL

	Cu		Cr*		Ni		Pb		Zn	
	Folha	Raiz	Folha	Raiz	Folha	Raiz	Folha	Raiz	Folha	Raiz
BCF – Tropical	0,29	0,066	0,084	0,0021	0,15	0,58	0,070	0,011	0,60	0,014
BCF – Temperada	0,12	0,16	0,0050	0,0031	0,095	0,065	0,017	0,038	0,29	0,18
CETESB (2013)	0,10	0,10	0,020	0,0020	0,10	0,070	0,030	0,0010	0,40	0,10
CSOIL vs. 2000	0,30	0,16	-	-	0,056	0,015	0,044	0,0017	0,36	0,031

*Na planilha CSOIL o BCF para Cr é dado como Cr (III) e Cr (VI).

O valor de BCF calculado, de modo geral, foi maior nas folhas do que nas raízes, exceto para Ni na região tropical e o Cu e Pb na região temperada. Resultado semelhante foi encontrado por Melo; Alleoni e Swartjes (2011), que selecionaram diversos estudos

relacionados ao Cd em regiões tropicais úmidas e em regiões temperadas. Por outro lado, Murray; Thompson e Macfie (2009) calcularam o BCF do Cu nas partes comestíveis de alface, cenoura e rabanete e observaram que os BCFs em quatro solos (dois agrícolas, um florestal e um comercial) foram sempre maiores nos vegetais do tipo raízes. Logo, o BCF dos elementos potencialmente tóxicos não pode ser considerado constante, uma vez que varia com os atributos do solo e com a capacidade de absorção e acumulação do vegetal.

A concentração crítica do solo foi calculada de acordo com a Eq. 6, a mesma utilizada no modelo de avaliação de risco da Planilha CETESB e com o modelo CSOIL. As Figuras 4 a 7 comparam os valores calculados nas regiões tropical, temperada com o valor utilizado na Planilha CETESB, MCB (A e B) e com o valor utilizado no modelo CSOIL, MCS (C e D). Foram calculadas as concentrações críticas para crianças e adultos nos cenários rural e urbano. O BCF foi o único parâmetro da equação avaliado, sendo fixos os valores dos demais parâmetros. Os valores de BCF utilizados na Planilha CETESB e CSOIL foram retirados de Bockting; Van den Berg (1992 *apud* OTTE et al., 2001), cujos valores foram obtidos de solos e vegetais cultivados na Holanda. O BCF variou de região para região (Tabela 3) Alonso et al. (2003); Amin et al. (2013); Ondo et al. (2013) e Samsøe-Petersen et al. (2002) observaram que o BCF variou com a espécie de vegetal e com os tipos solos para a mesma espécie de vegetal e que esse fator diminui com o aumento da concentração do elemento no solo. O BCF diminui com o aumento da concentração do EPT no solo porque a planta tem capacidade limitada de absorção em relação ao contaminante, ocorrendo saturação do meio e estabilização da concentração do tecido vegetal (McLAUGHLIN et al., 2011).

Sendo assim, é interessante realizar mais estudos baseados na transferência solo-planta, assim como encontrar valores de BCF para cada situação/região considerando principalmente os atributos físicos e químicos do solo e tipo e espécie de vegetais cultivados.

A concentração crítica é a máxima concentração do elemento no solo que não representa risco aos seres humanos. Neste estudo, para calcular estas concentrações, foi apenas considerada a via de exposição para ingestão de vegetais nos modelos CSOIL e CETESB. Os valores utilizados pela CETESB foram menos restritivos para Cu e o Pb do que aqueles calculados para as regiões tropical e temperada. Para Ni e para Zn, os valores menos restritivos foram obtidos de BCFs de regiões temperada e tropical, respectivamente. Isto ocorreu devido, principalmente, ao valor baixo do BCF, pois quanto maior a concentração do EPT no solo, geralmente, menor é o acúmulo do EPT no vegetal; logo o BCF será menor.

O modelo CSOIL também calcula a concentração máxima que uma substância química inorgânica (SQI) pode causar algum risco à saúde humana. Porém é chamada de SCR

(do inglês, *Serious Concentration Risk*), utilizada na derivação do valor de intervenção (BRAND et al., 2007). Os resultados de nosso estudo foram superiores aos encontrados na planilha CETESB. A concentração crítica no CSOIL foi calculada levando em consideração a fração de vegetais consumidos a partir de uma área contaminada, enquanto neste estudo foram consideradas as frações 10% para o cenário urbano e 25% para o cenário rural. A concentração crítica dos EPTs calculada no CSOIL foi maior em comparação às concentrações calculadas para regiões tropical e temperada, exceto o Cu, em que a concentração foi maior na região tropical (Figura 4c e 4d).

Observou-se, também, que as maiores concentrações foram encontradas no cenário urbano para adultos (Figuras 4 a 7) em ambos os modelos. A concentração crítica é mais restritiva às crianças para todos os elementos. Crianças são mais sensíveis à exposição dos EPTs, pois estão em fase de desenvolvimento tornando-se mais vulneráveis aos efeitos tóxicos. Além disso, o fator de ingresso (FI), conforme a Tabela 2 é maior para crianças, ou seja, o consumo de vegetais contaminados por quilo é maior que em adultos (massa corpórea média: 15 kg para criança e 70 kg para adultos) (CETESB, 2001).

Não foi possível calcular a concentração crítica para o Cr, pois o valor de referência diário (RfD) do elemento é dado na forma de Cr^{3+} e não na forma de Cr total.

Figura 4 – Concentração Crítica de cobre para o solo superficial conforme o modelo de avaliação de risco da CETESB (MCB) e CSOIL (MCS), comparando com as regiões tropical (RTU) e temperada (RTE) para adultos (■) e crianças (□) nos cenários rural e urbano.

Figura 5 – Concentração Crítica de Chumbo para o solo superficial conforme o modelo de avaliação de risco da CETESB (MCB) e CSOIL (MCS), comparando com as regiões tropical (RTU) e temperada (RTE) para adultos (■) e crianças (□) nos cenários rural e urbano.

Figura 6 – Concentração Crítica de Níquel para o solo superficial conforme o modelo de avaliação de risco da CETESB (MCB) e CSOIL (MCS), comparando com as regiões tropical (RTU) e temperada (RTE) para adultos (■) e crianças (□) nos cenários rural e urbano.

Figura 7 – Concentração Crítica de Zinco para o solo superficial conforme o modelo de avaliação de risco da CETESB (MCB) e CSOIL (MCS), comparando com as regiões tropical (RTU) e temperada (RTE) para adultos (■) e crianças (□) nos cenários rural e urbano.

Ao comparar as concentrações utilizando os BCFs calculados para as regiões tropical úmida e temperada, observou-se que as maiores concentrações foram encontradas na RTE para Pb e Ni, enquanto Cu e Zn foram maiores na RTU. Esta diferença ocorreu, provavelmente, devido aos valores de BCF. Zn e Cu apresentaram as maiores diferenças entre os BCFs de raiz e de folha. O BCF para folhas foi cerca de uma ordem de grandeza em comparação com o BCF de raiz (Tabela 2), e essa diferença influenciou no cálculo da concentração crítica.

As Figuras 8 e 9 comparam as concentrações críticas derivadas de cada modelo. A comparação foi feita para o cenário rural e urbano para crianças por apresentarem os valores mais restritivos, podendo ser utilizados para calcular os valores de intervenção. Porém, para se calcular o valor de intervenção é necessário considerar todas as vias de exposição. O modelo CETESB foi mais conservador que o modelo CSOIL (Figuras 8a e 9a), ou seja, a partir do modelo CETESB foram obtidas concentrações críticas mais restritivas, exceto para Pb e Cu no cenário urbano, onde o modelo CSOIL foi mais conservador. Já no cenário rural, as concentrações de Pb foram semelhantes em ambos os modelos.

Quando a concentração crítica foi calculada utilizando os BCF encontrados para as regiões tropical úmida e temperada observou-se diferença entre os cenários de exposição. No cenário rural, todos os elementos tiveram as menores concentrações críticas calculadas pelo modelo da CETESB, que foi mais conservador para nesse cenário. As concentrações de Zn e de Pb foram mais restritivas quando calculadas pelo modelo CSOIL. Para o Ni, as concentrações foram semelhantes para ambos os modelos, e para Cu a concentração foi menor quando calculada pelo modelo da CETESB.

As concentrações críticas calculadas para o cenário urbano foram maiores para todos os elementos em relação ao cenário rural, pois no cenário rural o Fator de Ingresso e as taxas de ingestão de culturas caseiras folhosas e tuberosas são maiores do que aquelas utilizadas no cenário urbano, o que influencia o valor final da concentração crítica baseada na ingestão de vegetais. Além disso, são nas áreas rurais onde há maior probabilidade de ocorrer exposições pela ingestão de vegetais contaminados. Portanto espera-se que as concentrações críticas deste cenário sejam mais conservadoras que em cenários urbanos.

Figura 8 – Comparação entre as concentrações críticas de Cu, Pb, Ni e Zn no solo derivadas dos modelos CETESB, MCB (□) e CSOIL, MCS (■) no cenário rural para criança. (A) comparação entre as concentrações críticas atuais dos modelos CETESB e CSOIL; (B) Região Tropical; (C) Região Temperada

Figura 9 – Comparação entre as concentrações críticas de Cu, Pb, Ni e Zn no solo derivadas dos modelos CETESB, MCB (□) e CSOIL, MCS (■) no cenário urbano para criança. (A) comparação entre as concentrações críticas atuais dos modelos CETESB e CSOIL; (B) Região Tropical; (C) Região Temperada

2.4 Conclusões

Não foi possível calcular o Fator de Bioconcentração (BCF) por meio dos modelos de transferência solo-plantas ($R^2 < 0,5$ e e.p. $> 0,5$), o que foi atribuído à falta de detalhamento da caracterização dos solos selecionados e também por não adotar um método padrão para a extração da concentração dos EPTs nos solos e nas plantas. Outros fatores como tipos de solo, mineralogia, tipos de vegetais etc. diferem entre as regiões, o que influencia o comportamento dos EPTs do solo e consequentemente gera um BCF para cada situação. Ao se calcular o BCF a partir da média geométrica, foi possível observar que o BCF calculado para folhas na RTU foi maior do que o calculado para folhas na RTE. Já para raízes, o valor do BCF variou com o elemento. As concentrações críticas calculadas pelo modelo CSOIL foram diferentes daquelas calculados pela Planilha CETESB. De forma geral, o modelo da CETESB foi mais conservador do que o CSOIL, sendo que as concentrações críticas calculadas para o cenário urbano foram maiores para todos elementos em relação ao cenário rural. As maiores concentrações críticas foram encontradas na RTE para Pb e Ni, enquanto Cu e Zn foram maiores na RTU.

Como o BCF é um dos fatores que controlam a concentração crítica de risco aos seres humanos, seria interessante calculá-lo para cada grupo de vegetais/ tipo de solo da região e, assim, calcular a concentração máxima aceitável de acordo com as características da população local. Com isso, este trabalho pode servir como um direcionamento de pesquisas ou de futuros estudos para revisão dos Valores Orientadores da CETESB ou no estabelecimento destes valores por outras agências ambientais do Brasil.

Referências

- ABDU, N.; AGBENIN, J.O.; BUERKERT, A. Phytoavailability, human risk assessment and transfer characteristics of cadmium and zinc contamination from urban gardens in Kano, Nigeria. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Malden, v. 91, n. 15, p. 2722–2730, 2011.
- ADAMO, P.; DENAIX, L.; TERRIBILE, F.; ZAMPELLA, M. Characterization of heavy metals in contaminated volcanic soils of the Solofrana river valley (southern Italy). **Geoderma**, Amsterdam, v. 117, n. 3/4, p. 347–366, 2003.
- AGBENIN, J.O.; DANKO, M.; WELP, G. Soil and vegetable compositional relationships of eight potentially toxic metals in urban garden fields from northern Nigeria. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Malden v. 89, n. 1, p. 49–54, 2009.
- AHMAD, J.U.; GONI, M.A. Heavy metal contamination in water, soil, and vegetables of the industrial areas in Dhaka, Bangladesh. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 166, n. 1/4, p. 347–57, 2010.

ALEGRIA, A.; BARBERA, R.; BOLUDA, R.; ERRECALDE, F.; FARRÉ, R.; LAGARDA, M.J. Environmental cadmium, lead and nickel contamination: possible relationship between soil and vegetable content. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin v. 339, p. 654–657, 1991.

ALONSO, J.; GARCÍA, M.A; PÉREZ-LÓPEZ, M.; MELGAR, M.J. The concentrations and bioconcentration factors of copper and zinc in edible mushrooms. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York v. 44, n. 2, p. 180–188, 2003.

AMIN, N.; HUSSAIN, A.; ALAMZEB, S.; BEGUM, S. Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. **Food chemistry**, Oxford v. 136, n. 3/4, p. 1515–1523, 2013.

ANGELOVA, V.R.; IVANOVA, R.V; TODOROV, J.M.; IVANOV, K.I. Lead, cadmium, zinc, and copper bioavailability in the soil-plant-animal system in a polluted area. **The Scientific World Journal**, New York, v. 10, p. 273–285, 2010.

BARAUD, F.; LELEYTER, L. Prediction of phytoavailability of trace metals to plants: Comparison between chemical extractions and soil-grown radish. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris v. 344, p. 385–395, 2012.

BRAND, E.; OTTE, P.F.; LIJZEN, J.P.A. **CSOIL 2000**: an exposure model for human risk assessment of soil contamination. A model description. RIVM, Bilthoven, the Netherlands, 2007. (RIVM report 711701054)

CAO, H.; CHEN, J.; ZHANG, J.; Zhang, H.; Qiao, L.; Men, Y. Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China. **Journal of Environmental Sciences-China**, Beijing v. 22, n. 11, p. 1792–1799, 2010.

CASTRO, E.; MAÑAS, P.; HERAS, J. de las. A comparison of the application of different waste products to a lettuce crop: Effects on plant and soil properties. **Scientia Horticulturae**, Amsterdam, v. 123, n. 2, p. 148–155, 2009.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Estabelecimento de valores de referência de qualidade e valores de intervenção para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2001. 92p. (Relatório Final. Série Documentos Ambientais).

_____. **Decisão de Diretoria no 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005; em substituição aos Valores Orientadores de 2001; e dá outras providências**. São Paulo, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo de 03 de dezembro de 2005, retificada em 13 de Dezembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 18 dez. 2012.

_____. **Planilhas para avaliação de risco em áreas contaminadas sob investigação.** Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avalia%E7%E3o-de-risco/8-planilhas>>. Acesso em: 01 abr. 2014.

COBB, G.; SANDS, K.; WATERS, M.; WIXSON, B.G.; DORWARD-KING, E. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 19, n. 3, p. 600–607, 2000.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBEINTE. **Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.** Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em: 18 dez. 2012.

DATTA, S.P.; YOUNG, S.D. Predicting Metal Uptake and Risk to the Human Food Chain from Leaf Vegetables Grown on Soils Amended by Long-Term Application of Sewage Sludge. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 163, n. 1/4, p. 119–136, 2005.

DAVIES, B. Inter-relationships between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by radish (*Raphanus sativus* L.). **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 63, p. 331–342, 1992.

DING, C.; ZHANG, T.; WANG, X.; ZHOU, F.; YANG, Y.; YIN, Y. Effects of soil type and genotype on lead concentration in rootstalk vegetables and the selection of cultivars for food safety. **Journal of Environmental Management**, London, v. 122, p. 8–14, 2013.

ELERT, M.; BONNARD, R.; JONES, C.; SCHOOF, R.A.; SWARTJES, F.A. Human exposure pathways. In: SWARTJES, F.A. (Ed.). **Dealing with Contaminated Sites: From Theory Towards Practical Application.** Dordrecht: Springer, 2011. chap. 11, p. 455-515.

FAO. **Food balance sheets.** June 2010. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/368/default.aspx#ancor>>. Acesso em: 29 abr. 2012.

FILIPOVIĆ-TRAJKOVIĆ, R.; ILIĆ, Z.; ŠUNIĆ, L.; ANDJELKOVIĆ, S. The potential of different plant species for heavy metals accumulation and distribution. **Journal of Food Agriculture & Environment**, Helsinki, v. 10, p. 959–964, 2012.

FYTIANOS, K.; KATSIANIS, G.; TRIANTAFYLLOU, P.; ZACHARIADIS, G. Accumulation of Heavy Metals in Vegetables Grown in an Industrial Area in Relation to Soil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 67, n. 3, p. 423–430, 2001.

GAW, S.K.; KIM, N.D.; NORTHCOTT, G.L.; WILKINS, A.L.; ROBINSON, G. Uptake of Sigma DDT, arsenic, cadmium, copper, and lead by lettuce and radish grown in contaminated horticultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 56, n. 15, p. 6584–6593, 2008.

GONZALEZ-FERNANDEZ, O.; BATISTA, M. J.; ABREU, M. M.; QUERALT, I.; CARVALHO, M. L. Elemental characterization of edible plants and soils in an abandoned mining region: assessment of environmental risk. **X-Ray Spectrometry**, Hoboken, v. 40, n. 5, p. 353–363, 2011.

GUPTA, S.; SATPATI, S.; NAYEK, S.; GARAI, D. Effect of wastewater irrigation on vegetables in relation to bioaccumulation of heavy metals and biochemical changes. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 165, n. 1/4, p. 169–77, 2009.

HAO, X.-Z.; ZHOU, D.-M.; HUANG, D.-Q. CANG, L.; ZHANH, H.-L.; WANG, H. Heavy Metal Transfer from Soil to Vegetable in Southern Jiangsu Province, China. **Pedosphere**, Beijing, v. 19, n. 3, p. 305–311, 2009.

HUANG, Z.-Y.; CHEN, T.; YU, J.; QIN, D.-P.; CHEN, L. Lead contamination and its potential sources in vegetables and soils of Fujian, China. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 34, n. 1, p. 55–65, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009**. Aquisição alimentar domiciliar per capita no Brasil. Rio de Janeiro, Brasil:IBGE, 2010. 282p.

ITANNA, F. Metals in leafy vegetables grown in Addis Ababa and toxicological implications. **Ethiopian Journal of Health Development**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 3, p. 295-302, 2004.

KESER, G.; BUYUK, G. Effects of wastewater irrigation on chemical and physical properties of *Petroselinum crispum*. **Biological Trace Element Research**, Totowa, v. 146, n. 3, p. 369–75, 2012.

KOTTEK, M.; GRIESER, J.; BECK, C.; RUDOLF, B.; RUBEL, F. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, Stuttgart, v. 15, n. 3, p. 259–263, 2006.

LĂCĂTUȘU, R.; LĂCĂTUȘU, A. Vegetable and fruits quality within heavy metals polluted areas in Romania. **Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences**, Baia Mare, v. 3, n. 2, p. 115–129, 2008.

LARSEN, E. H.; MOSEHOLM, L.; NIELSEN, M. M. Atmospheric deposition of trace elements around point sources and human health risk assessment. II. Uptake of arsenic and chromium by vegetables grown near a wood preservation factory. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 126, n. 3, p. 263–275, 1992.

LI, J.; XIE, Z. M.; XU, J. M.; SUN, Y. F. Risk assessment for safety of soils and vegetables around a lead/zinc mine. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 28, n. 1-2, p. 37–44, 2006.

LIAO, Y.; WANG, Z.; YANG, Z.; CHAI, L.-Y.; CHEN, J.-Q.; YUAN, P.-F. Migration and transfer of chromium in soil-vegetable system and associated health risks in vicinity of ferro-alloy manufactory. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Amsterdam, v. 21, n. 11, p. 2520–2527, 2011.

- LIU, J.; WANG, J.; QI, J.; LI, X.; CHEN, Y.; WANG, C.; WU, Y. Heavy Metal Contamination in Arable Soils and Vegetables around a Sulfuric Acid Factory, China. **Clean-Soil, Air, Water**, Hoboken, v. 40, n. 7, p. 766–772, 2012.
- LUIS, G.; RUBIO, C.; GUTIÉRREZ, A.J; et al. Evaluation of metals in several varieties of sweet potatoes (*Ipomoea batatas* L.): comparative study. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 186, p. 433–440, 2014.
- MADEJÓN, P.; BARBA-BRIOSO, C.; LEPP, N. W.; FERNÁNDEZ-CALIANI, J. C. Traditional agricultural practices enable sustainable remediation of highly polluted soils in Southern Spain for cultivation of food crops. **Journal of Environmental Management**, London, v. 92, n. 7, p. 1828–1836, 2011.
- MAPANDA, F.; MANGWAYANA, E. N.; NYAMANGARA, J.; GILLER, K. E. Uptake of heavy metals by vegetables irrigated using wastewater and the subsequent risks in Harare, Zimbabwe. **Physics and Chemistry of the Earth**, Oxford, v. 32, n. 15/18, p. 1399–1405, 2007.
- MARCUSSEN, H.; JOERGENSEN, K.; HOLM, P. E.; et al. Element contents and food safety of water spinach (*Ipomoea aquatica* Forssk.) cultivated with wastewater in Hanoi, Vietnam. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht v. 139, n. 1/3, p. 77–91, 2008.
- MARÔCO, J. **Análise estatística com o SPSS Statistics**. 5th ed. Pêro Pinheiro: Report Number, 2011. 980p.
- McLAUGHLIN, M.J. Heavy metals. In: LAL, R (Ed.). **Encyclopedia of soil science**. New York: Marcel Dekker. 2002. p. 650-653.
- McLAUGHLIN, M.J., SMOLDERS, E., DEGRYSE, F., RIETRA, R. Uptake of metals from soil into vegetables. In: SWARTJES, F.A. (Ed.), **Dealing with Contaminated Sites**. Springer: Netherlands. 2011 pp. 325-367.
- MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; SWARTJES, F.A. Derivation of Critical Soil Cadmium Concentrations for the State of São Paulo, Brazil, Based on Human Health Risks. **Human and Ecological Risk Assessment**, Philadelphia, v. 17, n. 5, p. 1124–1141, 2011.
- MURRAY, H.; THOMPSON, K.; MACFIE, S.M. Site- and species-specific patterns of metal bioavailability in edible plants. **Botany-Botanique**, Ottawa, v. 87, n. 7, p. 702–711, 2009.
- NABULO, G.; ORYEM-ORIGA, H.; DIAMOND, M. Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda. **Environmental Research**, San Diego v. 101, n. 1, p. 42–52, 2006.
- NEMATİ, K.; KARTINI, N.; BAKAR, A.; RADZI, M; ABAS, B; SOBHANZADEH, E.; LOW, K.H. Comparative study on open system digestion and microwave assisted digestion methods for metal determination in shrimp sludge compost. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 182, p. 453–459, 2010.

ONDO, A.; PRUDENT, P.; MASSIANI, C.; BIYOGO, M.; DOMEIZEL, M.; RABIER, J.; EBA, F. Impact of urban gardening in equatorial zone on soils and metal transfer to vegetables. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Belgrade, v. 78, n. 7, p. 1045–1053, 2013.

OTTE, P.; LIJZEN, J.; OTTE, J.; SWARTJES, F.A.; VERSLUIJS, C.W. **Evaluation and revision of the CSOIL parameter set**. RIVM, Bilthoven, the Netherlands, 2001. (RIVM report 711701021).

PANDEY, J.; PANDEY, U. Accumulation of heavy metals in dietary vegetables and cultivated soil horizon in organic farming system in relation to atmospheric deposition in a seasonally dry tropical region of India. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 148, n. 1/4, p. 61–74, 2009.

PILLAY, V.; JONNALAGADDA, S. B. Elemental uptake by edible herbs and lettuce (*Latuca sativa*). **Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes**, Philadelphia, v. 42, n. 4, p. 423–428, 2007.

RODRIGUES, S.M.; PEREIRA, M.E.; DUARTE, A.C.; RÖMKENS, P.F.A.M. Soil-plant-animal transfer models to improve soil protection guidelines: a case study from Portugal. **Environment International**, Oxford, v. 39, n. 1, p. 27–37, 2012.

RÖMKENS, P.F.A.M.; GROENENBERG, J.; BONTEN, L.; VRIES, W. DE; BRILL, J. **Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions**. Alterra, Wageningen, 2004. (Alterra report 305).

RÖMKENS, P.F.A.M.; GUO, H.Y.; CHU, C.L.; LIU, T.S.; CHIANG, C.F.; KOOPMANS, G.F. Prediction of Cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines. **Environmental Pollution**, Barking, v. 157, n. 8/9, p. 2435–2444, 2009.

SAHU, R.K.; KATIYAR, S.; TIWARI, J.; KISKU, G.C. Assessment of drain water receiving effluent from tanneries and its impact on soil and plants with particular emphasis on bioaccumulation of heavy metals. **Journal of Environmental Biology**, Lucknow, v. 28, n. 3, p. 685–690, 2007.

SALVATORE, M. DI; CARRATÙ, G.; CARAFA, A.M. Assessment of heavy metals transfer from a moderately polluted soil into the edible parts of vegetables. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, Helsinki, v. 7, n. 2, p. 683–688, 2009.

SAMSØE-PETERSEN, L.; LARSEN, E.H.; LARSEN, P.B.; BRUUN, P. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils. **Environmental Science & Technology**, Washington D.C., v. 36, n. 14, p. 3057–3063, 2002.

SÃO PAULO. Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro 2014. **Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências**. Diário Oficial, São Paulo, 21 fev. 2014. Seção 124, p. 36.

SENILA, M.; LEVEI, E.A.; SENILA, L.R. Assessment of metals bioavailability to vegetables under field conditions using DGT, single extractions and multivariate statistics. **Chemistry Central Journal**, London, v. 6, n. 1, p. 119, 2012.

SINGH, S.; KUMAR, M. Heavy metal load of soil, water and vegetables in peri-urban Delhi. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 120, n. 1/3, p. 79–91, 2006.

SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F. Contribution of Soil Organic Carbon to the Ion Exchange Capacity of Tropical Soils. **Journal of Sustainable Agriculture**, Philadelphia, v. 32, n. 3, p. 439–462, 2008.

SWARTJES, F.A.; BREEMEN, E.M.; OTTE, P.F.; BEELEN, P.; RIKKEN, M.G.J.; TUINSTRA, J.; SPIJKER, J.; LIJZEN, J.P.A.; BREEMEN, E.M.D. van; BEELEN, P. van. **Human health risks due to consumption of vegetables from contaminated sites**. RIVM, Bilthoven, the Netherlands, 2007. (RIVM report 711701040).

SWARTJES, F.A.; RUTGERS, M.; LIJZEN, J.P.A.; JANSSEN, P.J.C.M.; OTTE, P.F.; WINTERSEN, A.; BRAND, E.; POSTHUMA, L. State of the art of contaminated site management in The Netherlands: policy framework and risk assessment tools. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 427-428, p. 1-10, 2012.

SWARTJES, F.A.; VERSLUIJS, K.W.; OTTE, P.F. A tiered approach for the human health risk assessment for consumption of vegetables from with cadmium-contaminated land in urban areas. **Environmental Research**, San Diego, v. 126, p. 223–231, 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Soil Screening Guidance: technical background document**. 447p. 1996. Disponível em: http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/rb-concentration_table/chemicals/SSG_nonrad_technical.pdf. Acesso em: 15 fev. 2014.

de VRIES, W.; RÖMKENS, P.F.A.M.; SCHÜTZE, G. Critical Soil Concentrations of Cadmium, Lead, and Mercury in View of Health Effects on Humans and Animals. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 191, p. 91–130, 2007.

WELDEGEBRIEL, Y.; CHANDRAVANSI, B. S.; WONDIMU, T. Concentration levels of metals in vegetables grown in soils irrigated with river water in Addis Ababa, Ethiopia. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 77, p. 57–63, 2012.

WRIGHT, V.; JONES, S.; OMORUY, F. Effect of Bauxite Mineralized Soil on Residual Metal Levels in Some Post Harvest Food Crops in Jamaica. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 89, p. 824–830, 2012.

XIAO, W.; YANG, X.; ZHANG, Y.; RAFIQ, M.T.; HE, Z.; AZIZ, R.; LI, T.; RAFI, Q.M.T. Accumulation of chromium in pak choi (L.) grown on representative Chinese soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 42, n. 3, p. 758–765, 2013.

YAYLALI-ABANUZ, G.; TÜYSÜZ, N. Heavy metal contamination of soils and tea plants in the eastern Black Sea region, NE Turkey. **Environmental Earth Sciences**, New York, v. 59, n. 1, p. 131–144, 2009.

YUSUF, A.A; AROWOLO, T.A; BAMGBOSE, O. Cadmium, copper and nickel levels in vegetables from industrial and residential areas of Lagos City, Nigeria. **Food and Chemical Toxicology**, Oxford, v. 41, n. 3, p. 375–378, 2003.

3 TEORES REATIVO, DISPONÍVEL E BIOACESSÍVEL DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS CULTIVADOS COM OLERÍCOLAS

Resumo

A entrada contínua de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no ambiente é motivo de grande preocupação, pois quando a concentração dos EPTs está elevada, há risco de acúmulo no ambiente e consequente entrada na cadeia alimentar. Para avaliar o grau de contaminação de solos e o comportamento dos EPTs em solos cultivados com olerícolas no Estado de São Paulo, os extratores HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$ e CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizados para obtenção dos teores de Ba, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn associados à fração reativa e disponível do solo, respectivamente. Foi avaliada, também, a fração bioacessível, que a partir da extração com solução de Glicina $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 1,5 (com HCl), foi possível determinar a concentração do EPT liberado para o sistema gastrointestinal e relacionar com a fração reativa. Estudos recentes indicam que os modelos derivados de funções de pedotransferência podem fornecer estimativas do teor dos EPTs a partir dos atributos do solo e descrever a transferência destes elementos da fase sólida para a solução do solo. Com base na importância destes modelos nos estudos em áreas contaminadas, avaliou-se os teores reativos de Ba, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em solos do Estado de São Paulo e a influência de atributos químicos e físicos dos solos na reatividade, na disponibilidade e na bioacessibilidade de cada elemento. A reatividade dos metais decresceu na ordem de $\text{Ba} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr}$. Os modelos empíricos foram capazes de prever a relação entre as frações reativa e pseudototal desses elementos em função das propriedades dos solos e do seu teor pseudototal, com valores de R^2 variando de 0,60 a 0,87. A concentração de Cr, Cu, Ni e Pb extraídos pela solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nos solos foi menor que o limite de quantificação (LQ), enquanto 3% e 1% do teor de Ba e Zn, respectivamente, estão disponíveis na solução do solo em relação aos teores pseudototais, sugerindo baixa mobilidade destes elementos no solo. As razões entre os teores bioacessível e pseudototal foram 54, 52, 37, 30, 18 e 6% para Ba, Zn, Pb, Cu, Ni e Cr, respectivamente. Observou-se que o Ba apresenta grande solubilidade em ambientes ácidos, como o baixo pH encontrado no estômago, comparado aos demais EPTs.

Palavras-chave: Solos tropicais; HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$; CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; SBET; Função pedotransferência

Abstract

The continuous inputs of potentially toxic elements (PTEs) in the environment are of great concern. When the concentrations of PTEs are high, there is risk of accumulation in the environment because they can entry into the food chain. To assess the behavior of PTEs in soils cultivated with vegetable crops in the state of São Paulo, Brazil, $0.43 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ and $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ solutions were used to extract obtain the contents of Ba, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn associated to reactive and available soil fractions, respectively. The bioaccessible fraction, extracted with a 0.4 mol L^{-1} Glycine at pH 1.5 (with HCl) solution was also evaluated. It was possible to determine the concentration of PTE released to the gastrointestinal system and to relate it with the reactive fraction. Models derived from pedotransfer functions can provide estimates of the levels of PTEs from soil attributes. They can also describe the transfer of these elements from the solid phase to the soil solution. Based on the importance of these models in studies in contaminated areas, we assessed concentrations of reactive contents of Ba, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn in soils from the state of São Paulo, Brazil, and the influence of chemical and physical properties of soils in their reactivity,

availability and bioaccessibility. The reactivity of metals decreased in the order $Ba > Zn > Cu > Pb > Ni > Cr$. The empirical models were able to predict the relationship between the reactive fractions and pseudototal contents and the properties of soils, the R^2 varying varied from 0.60 to 0.87. The concentrations of Cr, Cu, Ni and Pb extracted by $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ in the soil were lower than the limit of quantification, while 3% and 1% of Ba and Zn contents, respectively, were available in the soil solution in relation to pseudototals contents, suggesting low mobility of these elements in the soil. The ratios between bioaccessible and pseudototal pools were 54, 52, 37, 30, 18 e 6% for Ba, Zn, Pb, Cu, Ni and Cr, respectively. Ba had a great solubility in acidic environments, such as low pH found in the stomach, as compared to other EPTs.

Keywords: Tropical soils; $0.43 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$; $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$; SBET; Pedotransfer function

3.1 Introdução

O crescimento populacional e desenvolvimento tecnológico podem trazer alguns prejuízos ao meio ambiente devido ao aumento da exploração de recursos naturais e consequente geração e acúmulo de resíduos. A contaminação dos solos por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) e seus efeitos nocivos sobre os organismos vivos e a possível bioacumulação na cadeia alimentar tem gerado grandes preocupações em todo mundo.

Quando derivados do material de origem, os EPTs são encontrados no solo, geralmente, em baixas concentrações. Entretanto, tem-se observado concentrações elevadas desses elementos, principalmente, em áreas urbanas e próximas às atividades industriais e de mineração (MIHALI et al., 2012; NABULO; ORYEM-ORIGA; DIAMOND, 2006; ZHUANG et al., 2009). A entrada contínua dos EPTs em áreas agrícolas pode prejudicar a produtividade das culturas e aumentar o risco de contaminação devido à absorção pelas raízes e acúmulo em partes comestíveis (McLAUGHLIN; PARKER; CLARKE, 1999), o que prejudica a produtividade das culturas e pode ocasionar problemas de toxicidade em animais e em seres humanos. Como consequência, podem causar graves problemas de toxicidade em animais e seres humanos.

No Brasil, a Resolução nº 420 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA recomenda o uso dos métodos EPA SW-846-3050B ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl} - 10:3:5 \text{ v/v}$), EPA SW-846-3051A ($\text{HNO}_3:\text{HCl} - 3:1 \text{ v/v}$), conforme *United States Environmental Protection Agency* - USEPA (1996; 2007) ou suas atualizações para extração dos teores totais com a finalidade de se comparar com os valores estabelecidos na legislação (CONAMA, 2009). Entretanto, o teor total, mais corretamente denominado pseudototal, não é necessariamente uma boa medida de biodisponibilidade e não é uma ferramenta muito útil para quantificar a contaminação e os riscos potenciais ao ambiente e à saúde humana. Este teor inclui não

somente os íons metálicos presente na solução, mas também os da fração inerte do solo, ou seja, aqueles fortemente ligados à fase sólida e não liberados para a solução do solo (RIEUWERTS et al., 2006). É, portanto, importante conhecer a biogeoquímica e os parâmetros que controlam a liberação desses elementos para a solução do solo, de forma a embasar instrumentos legais e políticas públicas de gestão da qualidade do solo para fins de prevenção da contaminação e manutenção da sua multifuncionalidade.

Rieuwerts et al. (2006) e Rodrigues et al. (2010a) denominaram “reativa” a fração de EPTs potencialmente disponíveis. A fração reativa é representada pelos elementos adsorvidos na superfície da matéria orgânica, de óxidos mal cristalizados e de minerais silicatados, e podem ser facilmente desorvidos para a solução do solo, o que aumenta a mobilidade e/ou disponibilidade dos elementos (SPIJKER et al., 2011). A concentração de metais na forma reativa depende das propriedades do solo e está em equilíbrio com a concentração da solução, influenciando diretamente a distribuição dos EPTs no perfil do solo (de VRIES et al., 2007). A diferença entre o teor pseudototal e o reativo refere-se à quantidade dos EPTs na forma inerte ou indisponível no solo e de lenta liberação ao meio (RÖMKENS et al., 2009).

A reatividade dos metais segue a razão das concentrações reativo:pseudototal. Essa relação foi obtida por Rodrigues et al. (2010a) para solos portugueses na seguinte ordem: Cd > Be > Ba > Pb > U > Mn > Cu > Co > B > Zn > As > Ni > Al > Cr > Se > Fe = Sb > Mo > Li > Hg com valores que variaram de 0,012% a 100%, sendo o Cd o elemento de maior reatividade. A solução mais utilizada para extração dos EPTs na forma reativa é HNO_3 0,43 mol L⁻¹, que extrai os metais presentes no complexo de troca e na solução do solo (RÖMKENS et al., 2004).

A fração disponível está relacionada à concentração dos EPTs na solução do solo e que podem ou ser absorvidos pelas plantas e outros organismos ou ser lixiviados e causar risco de contaminação de águas subterrâneas. A mobilidade e a disponibilidade dos EPTs são controladas por processos biogeoquímicos, climáticos e pelas ações antrópicas, sendo afetadas principalmente pelo pH do solo e por processos biológicos. Segundo Kabata-Pendias (2011), a quantidade de metais catiônicos aumenta na forma livre em solos ácidos.

Extratores salinos não tamponados, como CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, são utilizados em diversos países para estimar a fração disponível de metais (KACHENKO; SINGH, 2006; PEIJNENBURG; ZABLOTSKAJA; VIJVER, 2007; PUEYO; LÓPEZ-SANCHEZ; RAURET et al., 2004; RODRIGUES et al., 2010b; RÖMKENS et al., 2009). Outros extratores comumente utilizados para estimar o teor disponível são agentes complexantes, como DTPA e EDTA, ou soluções de sais fracos, como o NaNO_3 (RIEUWERTS et al., 1998). A solução

CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ é de fácil uso em laboratórios, extrai vários elementos e facilita o uso de técnicas analíticas, como espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (HOUBA et al., 2000).

A transferência de EPTs da fase sólida para a solução do solo pode ser obtida por equações matemáticas, como por exemplo, as funções de pedotransferência que calcula a concentração da fração disponível de um elemento como sendo a função logarítmica da concentração reativa ou da concentração total de EPTs no solo e de seus principais atributos (pH do solo, teor e tipo de argila, matéria orgânica, teor de óxidos de Al, Fe e Mn entre outros fatores) (RÖMKENS et al., 2009). Para muitos elementos obtêm-se modelos mais robustos utilizando a fração reativa e não a pseudototal, pois é a fração adsorvida nas superfícies reativas do solo e, portanto, em equilíbrio com a fração disponível (RODRIGUES et al. 2010b). De acordo com Römken et al. (2004), tais funções permitem estimar a concentração do contaminante disponível para as plantas.

As avaliações de risco são baseadas nas concentrações totais de EPTs, pois, com aumento da concentração na solução, a absorção e o acúmulo dos metais nas plantas tendem a ser maiores o que, consequentemente, aumenta os riscos à saúde humana por causa da ingestão de alimentos contaminados. Além disso, a ingestão direta do solo, principalmente por crianças, é importante via de exposição a ser considerada na avaliação de risco, uma vez que estes elementos, denominados bioacessíveis podem ser liberados da fase sólida do solo para o sistema gastrointestinal dos seres humanos (INTAWONGSE; DEAN 2006).

O método “in-vitro” utilizado na determinação da concentração bioacessível é conhecido como SBET (*Simple Bioaccessibility Extraction Test*). A extração dos EPTs simula a ação do suco gástrico no sistema gastrointestinal dos seres humanos (MADRID; BIASIOLI; AJMONE-MARSAN, 2008). A fração bioacessível é relacionada com o teor reativo e as propriedades dos solos por meio de modelos empíricos (RODRIGUES et al., 2012).

No Brasil existem poucos estudos relacionados à acumulação ou disponibilidade dos EPTs nos solos. Para melhorar os padrões de qualidade do solo e avaliar o risco à saúde humana em solos brasileiros é interessante avaliar e entender os mecanismos de transferência solo-solução dos EPTs, bem como o comportamento destes elementos nos solos em áreas de clima tropical. É também necessário avaliar se a determinação dos teores de EPTs associados à fração reativa do solo pode ser utilizada como ferramenta para a identificação de áreas contaminadas e dos riscos potenciais ao ambiente em países de clima tropical. Essas

informações são importantes para avaliação de risco e para estabelecer critérios de determinação dos valores críticos da concentração dos EPTs nos solos.

Os objetivos nesse estudo foram avaliar as frações reativa, disponível e bioacessível de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e estimar os teores dos elementos presentes nas frações por função de pedotransferência a partir dos teores pseudototais e das propriedades física e químicas do solo. A eficiência da predição das equações propostas foi comparada com uso dos teores reativos extraído pela solução HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$. Foi comparado o papel das propriedades do solo em cada um desses modelos de forma a definir quais as principais propriedades influenciam a disponibilidade de cada elemento. Utilizaram-se amostras de solos do Estado de São Paulo, Brasil, que é o principal produtor e consumidor de olerícolas do país, com cerca de 60 espécies de hortaliças cultivadas em 148.132 ha e produção média anual de 3,8 milhões de toneladas (CAMARGO FILHO; CAMARGO, 2011).

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Seleção das amostras de solo do Estado de São Paulo

Foram selecionadas 50 amostras de solo coletadas na camada superficial (0-20 cm) em 19 cidades paulistas (Figura 1) com população total de 4.024.296 habitantes (IBGE, 2010) e aproximadamente 35.000 hectares de área cultivada com olerícolas (TORRES et al., 2009). Tais amostras fazem parte do projeto FAPESP 2012/3683-2, intitulado “Transferência solo-planta de metais pesados e avaliação de risco à saúde humana em áreas olerícolas do estado de São Paulo”, desenvolvido no Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP. As coletas foram realizadas em propriedades de pequenos e grandes produtores de olerícolas folhosas e tuberosas em áreas urbanas e rurais ou próximas às atividades industriais e rodovias. Para seleção dos solos foram considerados os atributos químicos, físicos e mineralógicos dos solos obtendo um conjunto heterogêneo de dados (Tabela 1).

Os valores de pH foram determinados por potenciometria em solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ razão 1:2,5 conforme método sugerido por Quaggio e Raij (2001). O teor de carbono orgânico foi determinado por combustão a seco (NELSON; SOMMER, 1986) em analisador elementar LECO CN 2000. Para a obtenção das frações granulométricas utilizou-se o método do densímetro descrito em Gee e Or (2002). Os teores dos óxidos cristalinos de Al e de Fe (“livres”) foram determinados após extração com solução de ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB), enquanto os teores dos óxidos de Al, Fe e Mn mal cristalizados em solução ácida de ácido oxálico + oxalato de amônio (CAMARGO et al., 1986).

Figura 1 - Coleta dos solos em áreas cultivadas com olerícolas no estado de São Paulo, Brasil. Fotos cedidas por Sabrina Novaes dos Santos-Araújo, projeto FAPESP 2012/3683-2

Figura 2 - Cidades selecionadas para coleta de solos no Estado de São Paulo

Tabela 1 - Identificação, coordenadas geográficas e caracterização química e física dos solos coletados no Estado de São Paulo*

(continuação)

ID	Cidade	Coordenadas	pH (CaCl ₂ 0,01 M)	Fe ₂ O ₃ _(ox)	Al ₂ O ₃ _(ox)	Mn ₂ O ₃ _(ox)	Fe ₂ O ₃ _(DCB)	Al ₂ O ₃ _(DCB)	C-org	Argila
MC3	Mogi das Cruzes	-23° 33' -46° 08'	5,3	3,1	28,2	0,0	34,7	15,7	45,1	15,1
MM1	Mogi Mirin	-22° 24' -46° 57'	5,4	2,6	38,5	0,1	3,3	8,8	52,7	35,1
MM2	Mogi Mirin	-22° 25' -46° 57'	7,3	9,5	10,2	0,5	14,2	4,5	4,8	25,1
NO1	Nova Odessa	-22° 47' -47° 17'	3,9	6,8	17,9	0,4	27,0	5,0	51,1	20,2
NO2	Nova Odessa	-22° 47' -47° 17'	6,1	5,2	13,8	0,2	30,8	6,7	3,1	23,1
NO3	Nova Odessa	-22° 47' -47° 16'	5,8	1,1	5,4	0,0	7,1	3,3	28,2	14,8
PE1	Piedade	-23°45' -47° 27'	6,7	6,2	31,2	0,1	23,5	12,0	26,8	42,7
PE2	Piedade	-23°44' -47°27'	6,8	1,3	15,5	0,0	17,8	6,8	2,9	45,3
PE3	Piedade	-23° 45' -47° 27'	6,4	2,5	44,2	0,1	3,0	4,7	50,3	55,3
PC1	Piracicaba	-22° 43' -47° 37'	6,0	5,6	7,3	1,1	22,2	5,9	31,2	25,4
PC2	Piracicaba	-22° 42' -47° 42'	5,0	1,4	8,2	0,4	9,4	2,2	15,5	26,1
PC3	Piracicaba	-22° 43' -47° 41'	5,7	17,5	19,8	0,9	49,2	16,8	44,2	47,0
PC4	Piracicaba	-22° 34' -47° 36'	6,1	5,7	11,3	0,5	81,6	17,5	21,6	56,4
SL1	Salesópolis	-23° 31' -45° 53'	5,9	1,4	0,4	0,0	10,9	7,4	16,5	40,2
SL2	Salesópolis	-23° 32' -45° 57'	5,8	1,6	18,0	0,1	5,4	4,5	34,3	17,6
SJ1	São José do Rio Pardo	-21° 40' -46° 55'	5,5	14,6	21,6	0,5	34,9	15,6	2,6	37,7
SJ2	São José do Rio Pardo	-21° 41' -46° 56'	5,2	22,5	23,8	0,3	36,4	10,9	8,8	45,2
SJ3	São José do Rio Pardo	-21° 42' -46° 57'	5,2	9,6	24,9	0,2	1,4	11,9	7,1	50,2
SR1	São Roque	-23° 37' -47° 10'	6,3	2,7	34,3	0,1	33,6	22,6	31,2	55,3
SO1	Sorocaba	-23° 22' -47° 32'	6,3	1,3	2,6	0,1	6,6	2,7	14,2	47,7
SO2	Sorocaba	-23° 23' -47° 33'	5,2	2,5	8,8	0,1	15,3	6,2	20,9	25,1
SO3	Sorocaba	-23° 23' -47° 33'	5,3	2,0	7,1	0,1	10,5	4,4	21,6	32,7
SZ1	Suzano	-23° 40' -46° 18'	6,6	1,9	26,8	0,1	8,2	8,1	23,8	30,2
SZ2	Suzano	-23° 40' -46° 17'	5,5	6,0	2,9	0,1	9,7	11,0	29,5	37,7
SZ3	Suzano	-23° 39' -46° 16'	6,5	4,3	50,3	0,0	37,2	23,7	24,9	60,2

Tabela 1 - Identificação, coordenadas geográficas e caracterização química e física dos solos coletados no Estado de São Paulo*

(conclusão)										
ID	Cidade	Coordenadas	pH (CaCl ₂ 0,01 M)	Fe ₂ O ₃ (ox)	Al ₂ O ₃ (ox)	Mn ₂ O ₃ (ox)	Fe ₂ O ₃ (DCB)	Al ₂ O ₃ (DCB)	C-org	Argila
				----- g kg ⁻¹ -----					----- % -----	
Média			5,8	6,1	19,7	0,2	23,6	11,4	19,5	37,5
Mediana			5,8	4,2	17,3	0,1	22,5	11,1	17,3	37,7
Faixa de concentração			3,9 – 7,3	0,2 – 28,5	0,4 – 52,7	0,0 – 1,1	1,4 – 81,6	2,2 – 23,7	0,4 – 52,7	10,0 – 62,8

Ox = Óxidos de Al, Fe e Mn extraídos por solução ácida de Oxalato de Amônio; DCB = Óxidos de Fe e Al extraídos por Ditionito-Citrato-Bicarbonato de Sódio; C-org = Carbono orgânico; ID = identificação das amostras.

* Projeto FAPESP 2012/3683-2

3.2.2 Determinação dos teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos solos

As amostras de terra foram secas ao ar, destorroadas e tamisadas em peneira de 2 mm e acondicionada em potes plásticos. Na extração dos teores pseudototais, os solos foram moídos e peneirados a 150 μm de malha (100 mesh). A determinação foi feita em triplicata após extração ácida assistida por forno micro-ondas conforme método 3051A EPA (1:3 $\text{HCl}:\text{HNO}_3$, v/v) (USEPA, 2007). Para tanto, 0,500 g de terra foi pesado e transferido para tubo Teflon; em seguida adicionaram-se $9 \pm 0,1$ mL de ácido nítrico concentrado e $3 \pm 0,1$ mL de ácido clorídrico concentrado. Os tubos foram mantidos em sistema fechado e em seguida levados ao forno micro-ondas para digestão. Após a extração, as amostras foram filtradas e transferidas para balões volumétricos de 25 mL, sendo completado o volume com água ultrapura. Os extratos foram diluídos cinco vezes para determinação por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Uma amostra padrão certificada pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST), SRM 2709 (*San Joaquin soil*) foi utilizada para controle de qualidade (Tabela 2).

Tabela 2 - Concentração pseudototal dos EPTs no material de referência extraídos pelo método 3051a EPA (média $\pm$ desvio padrão)

	Valor determinado em ICP-OES		Valor certificado NIST 2709a (mín – max)	
	----- mg kg ⁻¹ -----			
Al	21700	±7400	16000	(13000 -17000)
Fe	24400	±4800	24000	(22000 – 26000)
Cr	54,4	±7,6	53	(46 – 67)
Cu	26,5	±4,8	27	(24 – 28)
Ba	398,7	±114	380	(350 – 400)
Mn	312,6	±85,9	420	(380 – 450)
Ni	52,5	±8,6	66	(59 – 71)
Pb	7,7	±0,9	9,2	(8,1 – 11)
Zn	64,2	±18	79	(69 – 87)

mín – max: concentração mínima e máxima dos elementos

mín – max: concentração mínima e máxima dos elementos

Para extração dos EPTs na fração reativa, as amostras de solos foram peneiradas em malha de 2 mm, e 5,0 g de terra foram pesados em frascos de polipropileno nos quais foram adicionados 50 mL de solução de HNO_3 0,43 mol L⁻¹ (RÖMKENS et al., 2004). O procedimento foi realizado em duplicata. As amostras foram agitadas mecanicamente por 2 h em temperatura ambiente e submetidas à filtração a vácuo com papel filtro fino (0,45 μm). Os extratos foram acondicionados em tubos plásticos e mantidos sob refrigeração até serem

efetuadas as leituras por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

Os teores da fração disponível foram determinados em duplicata mediante extração com solução de cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (HOUBA et al., 2000). Pesaram-se 3,0 g de terra em tubos de centrífuga, e 30 mL da solução extratora foram adicionados. Os frascos foram agitados por 2 h em temperatura ambiente. As amostras foram centrifugadas a $1.800 \times g$ por 10 min e filtradas em papel filtro ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$). Para prevenir a formação de fungos e outros organismos, adicionou-se 0,1 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} . Os extratos foram mantidos em refrigeração e a concentração dos EPTs determinada por ICP-MS.

A extração dos teores dos EPTs na fração bioacessível foi realizada com solução de glicina $0,40 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH } 1,5 \pm 0,05$) (USEPA, 2008). O solo foi passado por peneira de $250 \text{ }\mu\text{m}$, a fim de simular a fração de solo que fica aderida a pele do ser humano, principalmente de crianças que podem levar a mão “suja” à boca. Foi pesado 0,500 g de terra em frascos de polipropileno e adicionados 50 mL de solução de glicina $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ acertado a pH 1,5 por meio de solução de HCl (USEPA, 2008). Em seguida os frascos foram levados para agitação em incubadora a $37 \text{ }^\circ\text{C}$ e 150 rpm durante 1 h. Os extratos foram filtrados a vácuo com papel filtro fino ($0,45 \text{ }\mu\text{m}$). As soluções foram acondicionadas em tubos plásticos e mantidas sob refrigeração até serem efetuadas as leituras por ICP-MS.

Os teores dos EPTs na fração reativa e as propriedades do solo foram utilizados para ajuste aos modelos empíricos na predição da concentração bioacessível dos solos. A extração da fração reativa foi a mesma descrita anteriormente, porém, as amostras de solo foram peneiradas em malha de $250 \text{ }\mu\text{m}$, a mesma utilizada para extração da concentração bioacessível, pois esta fração é considerada a mais perigosa à saúde humana (MADRID; BIASIOLI; AJMONE-MARSAN, 2008; RODRIGUES, et al., 2012).

3.2.3 Análises estatísticas dos dados

O programa estatístico SPSS versão 21.0 (Windows) foi utilizado para estatística descritiva e para a análise de regressão linear múltipla. Todos os resultados dados foram log-transformados, exceto o pH, em busca de uma distribuição normal. Para avaliar o grau de correlação entre as variáveis foi utilizada a correlação de Pearson, com intervalo de confiança de 95%. Por presumir que o comportamento dos EPTs reativos no solo é função dos teores pseudototais e influenciado pelos atributos do solo, a equação de Freundlich log-transformada (1) foi utilizada tal como descrito por Römken et al. (2004, 2009) e Rodrigues et al. (2010a).

$$\log[EPT_{reativo}] = a + b \log[EPT_{pseudototal}] + (c + \dots n) \times \log[atributos\ dos\ solos] \quad (1)$$

sendo: $EPT_{reativo}$: teores reativos dos EPTs nos solos (mg kg^{-1}); $EPT_{pseudototal}$: teores pseudototais dos EPTs em mg kg^{-1} ; a , b e $c+\dots n$: coeficientes de regressão.

Os atributos dos solos foram pH, teores de carbono orgânico, dos óxidos cristalinos (“livre”), mal cristalizados (“amorfos”) e os pseudototais de Al, Fe e Mn e argila.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Caracterização dos solos e teores pseudototais dos elementos potencialmente tóxicos

Os solos foram coletados em áreas agrícolas cultivadas com olerícolas, tanto em regiões rurais como urbanas (próximo a rodovias e indústrias). Os atributos dos solos estão apresentados na Tabela 3. O pH variou de 3,9 a 7,3 logo os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no solo, podem estar na forma disponível, adsorvida ou precipitada, uma vez que o pH é um dos fatores mais importantes no controle da disponibilidade desses elementos. Estes solos foram bastante modificados ao longo dos anos devido ao uso intensivo de corretivos, fertilizantes e condicionadores orgânicos, como esterco.

Como era esperado, o teor de carbono (C) total foi elevado, variando de 0,4 a 53% e mediana de 17% (Tabela 2). Áreas cultivadas com olerícolas, geralmente, tem elevada quantidade de matéria orgânica do solo (MOS), pois, essas culturas geralmente exigem um fornecimento considerável de nutrientes, e a MOS proporciona efeitos significativos nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Os solos apresentaram textura média a argilosa, variando de 30 a 62% de argila, respectivamente (EMBRAPA, 1997).

Os teores de óxido de Al e Fe mal cristalizados foram de 19,7 e 6,1 g kg^{-1} , respectivamente, enquanto teores cristalinos variaram 11,4 e 23,5 g kg^{-1} , respectivamente (Tabela 2). Óxidos de Fe e Al exibem forte interação com os EPTs por ligações covalentes e específicas devido à superfície reativa destes componentes. Quando ocorre aumento do pH do solo até valores acima dos pontos de carga zero dos óxidos, os grupos OH da superfície dos óxidos de Fe e Al dissociam, o número de cargas negativas na superfície aumenta e, consequentemente aumenta a adsorção de metais (ALLEONI et al., 2009).

Observou-se ampla faixa de variação entre os teores pseudototais de todos os elementos extraídos pelo método 3051A EPA nos solos (Tabela 3). Das 50 amostras de solos avaliadas, 39 apresentaram concentração pseudototal de Ba acima do Valor de Referência da Qualidade (VRQ), estabelecidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I (SÃO PAULO, 2014), 15 para Cr, 18 para Cu, 9 para Ni, 22 para

Pb e 14 amostras apresentam a concentração de Zn acima do VRQ (Tabela 3). Estas concentrações podem estar associadas à entrada de fertilizantes e adubos orgânicos no solo durante o cultivo das hortaliças, que contribuíram no aumento e acúmulo dos metais no solo. Uma atenção especial deve ser dada ao Ba, pois das 39 amostras com concentração pseudototal acima do VRQ, sendo que 20 amostras estavam com teores acima do Valor de Prevenção (VP). Segundo a Lei Estadual 13.577 de 8 de julho de 2009 (SÃO PAULO, 2009) e a Decisão de Diretoria N° 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005 (CETESB, 2005) estas concentrações podem prejudicar a qualidade do solo sendo necessário o monitoramento das áreas.

Tabela 3 - Valores médios (desvio padrão), mediana, mínimo e máximo dos teores pseudototais dos EPTs dos solos de São Paulo (n=50)

Elementos	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	P75	VRQ
Al (g kg ⁻¹)	43,3 (20,8)	40,9	13,2	107,7	56,9	-
Ba (mg kg ⁻¹)	157,7 (126,6)	119,6	34,9	628,4	184,8	75
Cr (mg kg ⁻¹)	34,9 (21,0)	2,4	6,9	86,9	42,6	40
Cu (mg kg ⁻¹)	40,5 (50,8)	22,3	5,9	321,0	45,7	35
Fe (g kg ⁻¹)	31,8 (25,7)	27,1	3,2	116,0	41,3	-
Mn (mg kg ⁻¹)	197,1 (206,3)	98,3	30,2	1020,0	233,5	-
Ni (mg kg ⁻¹)	10,0 (6,9)	8,5	<1,8*	43,5	11,3	13
Pb (mg kg ⁻¹)	24,5 (44,3)	16,4	5,2	316,5	21,6	17
Zn (mg kg ⁻¹)	59,7 (71,8)	43,5	14,6	499,4	63,8	60

* Valor menor que o Limite de Quantificação; VRQ = Valor de Referência da Qualidade (SÃO PAULO, 2014); P75 = Percentil 75

Os valores máximos de Ba (628 mg kg⁻¹) e Pb (316 mg kg⁻¹) ultrapassaram os valores de intervenção agrícola no estado de São Paulo (500 e 150 mg kg⁻¹, respectivamente) para algumas amostras de solos (Figura 3). Segundo a Lei 13.577, concentrações acima do Valor de Intervenção (VI) podem causar algum risco potencial, direto ou indireto, à saúde humana (SÃO PAULO, 2009). Entretanto, a concentração da fração pseudototal não é um bom indicativo de contaminação, pois é utilizado um método que pode superestimar o risco. Portanto, é necessária a avaliação dos teores potencialmente disponíveis no solo e que podem causar algum dano ao ambiente e aos seres humanos (RÖMKENS et al., 2004; RIEUWERTS et al., 2006; MADRID; BIASIOLI; AJMONE-MARSAN, 2008; RODRIGUES et al. 2010). Em excesso o Pb, por ser pouco móvel, pode acumular na camada superficial do solo e dependendo da fração em que está presente pode estar adsorvido aos colóides, ou seja estar retido na fração sólida do solo apresentando baixo risco de contaminação ambiental. Por outro lado, Lima et al. (2013) testaram cinco doses de Pb (0,0; 20; 50; 72 e 180 mg kg⁻¹ de solo) em

um Espodossolo distrófico de textura arenosa e observaram que na maior dose (valor de intervenção agrícola estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA na Resolução 420 de 2009) os teores de Pb nas partes comestíveis de cenoura e couve superaram os limites toleráveis recomendados pelo Codex Alimentarius. Lima et al. (2013) observaram também que os teores de Fe e Zn diminuiram nas folhas de repolho.

A mobilidade dos EPTs é favorecida em solos de textura arenosa. Em nosso estudo observou-se que as amostras com altos teores de Pb (102,3 e 316,5 mg kg⁻¹) foram encontrados em solos de textura média (25 a 30% de argila), enquanto a menor concentração de Pb (5,2 mg kg⁻¹) foi observada no solo com mais de 60% de argila (dados não mostrados). Estudos relacionando a concentração de Ba de solos com a planta não são numerosos. O Ba é móvel em solos ácidos e facilmente adsorvido aos óxidos e oxi-hidróxidos no solo. Porém, pode ser precipitado após adição de enxofre (KABATA-PENDIAS, 2011) formando BaSO₄ (barita), sal insolúvel que não causa risco aos seres humanos e ao ambiente (LAMB et al., 2013).

Figura 3 - Teor pseudototal de Ba e Pb no solo, Valor de Intervenção Agrícola (VI) e Valor de Referência da Qualidade (VRQ)

3.3.2 Determinação da fração reativa dos elementos potencialmente tóxicos e influência dos atributos do solo

3.3.2.1 Razão entre os teores reativo e pseudototal dos elementos potencialmente tóxicos

A Tabela 4 apresenta a concentração média, mediana, mínimo e máximo dos teores reativos dos EPTs e razão reativo: pseudototal. Os valores para Ba, Zn, Cu e Pb não diferiram ($p > 0.05$). O mesmo ocorreu entre Ni e Cr ($p > 0,05$) (Figura 4). Tais valores foram ligeiramente maiores daqueles encontrados por Rodrigues et al. (2010a) em solos de Portugal, e a ordem da razão entre o teor reativo e pseudototal que encontraram foi: Ba > Zn > Cu > Pb > Ni > Cr. Estes autores associaram a baixa reatividade de Cr ao forte mecanismo de ligação que existe entre o elemento e os óxidos de Fe, principalmente em solos de baixo pH, enquanto que o Ni está associado, principalmente, aos colóides de argila do solo. Outro fator que pode influenciar a baixa reatividade dos elementos Ni e Cr nos solos é a presença de matéria orgânica. Melo et al. (2007) avaliaram as formas de Ni em um solo arenoso após adição de lodo de esgoto e encontraram a maior parte do Ni associado à fração humina, que é a fração mais estável da MOS, o que o torna indisponível para as plantas e que pode acumular na camada superficial do solo. Liao et al. (2011) observaram aumento do teor de Cr total na camada superficial de um solo de textura média com 3,3% de matéria orgânica, coletado próximo a um canal de esgoto após aplicação de água residuárias e de adubos orgânicos. Liao et al. (2011) atribuíram o acúmulo de Cr na camada superficial ao alto teor de matéria orgânica que favoreceu a formação complexos organometálicos insolúveis.

Tabela 4 - Valores médios, mediana, mínimo e máximo dos teores reativos dos EPTs e razão reativo: pseudototal dos solos de São Paulo (n=50)

Elemento	Teor reativo				Razão Reativo: total
	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	
	-----mg kg ⁻¹ -----				%
Ba	60,9	39,7	7,8	223,3	41
Cr	1,6	0,6	0,08	14,5	6
Cu	18,7	10,2	1,4	217,0	38
Ni	0,8	0,4	0,08	4,9	8
Pb	8,1	4,1	1,3	111,4	32
Zn	31,5	14,8	1,3	383,0	40

O Ba e Zn foram os elementos mais reativos, 41% e 40%, respectivamente. Tais resultados realçam a alta reatividade que estes EPTs apresentam nos solos coletados nas áreas cultivadas com olerícolas. A reatividade é a razão entre o teor reativo e pseudototal; logo 60%

de Ba e Zn estavam na forma inerte e o restante estava ligado aos coloides do solo, podendo ser liberados para a solução do solo em um curto período. O Ba pode ser bastante móvel no solo, principalmente quando está na fração trocável do solo e pode ser facilmente absorvidos pelas plantas (LAMB et al., 2013). Souza et al. (2007) avaliaram a distribuição do Ba em frações de um solo tratado com lodo de esgoto durante nove anos e observaram que o elemento encontrava-se principalmente nas frações trocável e solúvel, ligado aos óxidos de Mn. O mesmo ocorreu com o Zn, Abdu; Agbenin; Buerkert (2012) avaliaram a distribuição das espécies de Zn em solos, de textura arenosa com 1% de matéria orgânica e $\text{pH} > 6$, cultivados com olerícolas em Kano, Nigéria, e observaram que mais de 50% do teor total de Zn estava presente nas frações prontamente disponível, trocável e ligado aos óxidos de Mn, caracterizando ligações fracas, pois o Zn quando ligado a esta fração pode ser facilmente desorvido para a solução do solo devido à susceptibilidade do óxido de Mn a ser reduzido, principalmente em solos sujeitos à irrigação.

Figura 4 – Box-plot demonstrando as diferenças na reatividade entre os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) do solo

Seguido de Ba e Zn, o Cu teve 38% do teor pseudototal ligado a fração reativa. A alta afinidade do Cu pela matéria orgânica do solo (MOS) pode ter influenciado na concentração do elemento na fração reativa destes solos. A MOS é responsável pela retenção e formação de complexos estáveis com o Cu nos solos (SILVEIRA; ALLEONI, 2003). Além disso, a presença de grupos hidroxilas associados às bordas dos óxidos de Fe contribui na

retenção de Cu (SILVEIRA et al., 2002), e que a solução HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$ não foi capaz de extrair.

Em nosso estudo, 68% do teor pseudototal de Pb estava na fração inerte, ou seja, não liberado para a solução do solo mesmo em condições extremas de pH. A baixa reatividade de Pb (32%) observada pode estar associada ou à forte retenção do elemento com a fase sólida do solo ou à precipitação na forma de compostos insolúveis e, portanto, é dificilmente extraído pela solução de HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$ (RODRIGUES et al., 2010). Linhares et al. (2009) avaliaram a capacidade máxima de adsorção de Pb em solos altamente intemperizados com ajuste ao modelo de Langmuir e observaram correlações significativas entre a energia de adsorção de Pb e os teores dos óxidos de Fe e de Al. Segundo Linhares et al. (2009), a interação com os coloides do solo foi de forma específica (complexo de esfera interna). Por outro lado, Lee et al. (1998) em experimento de adsorção com diversos solos na Tailândia observaram que a máxima adsorção de Pb foi correlacionada com o teor de MOS nos pH 4,5 e 6,0. A MOS pode revestir os minerais de argila e aumentar a quantidade de cargas negativas do solo, aumentando assim a capacidade de adsorção.

3.3.2.2 Influência dos atributos dos solos nos teores reativos dos elementos potencialmente tóxicos

Os teores pseudototais dos EPTs foram bons preditores para os teores reativos, exceto para Cr ($R^2 = 0,030$) e Ni ($R^2 = 0,20$), conforme a Figura 5. A baixa correlação de Cr e Ni indica que a maior parte do teor pseudototal é de origem geogênica, ou seja faz parte da matriz mineral do solo (Figura 4). A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de regressão linear múltipla e seus respectivos coeficientes de determinação (R^2). Os modelos foram melhorados quando foram incluídos valores de pH, carbono orgânico, argila, teores dos óxidos e pseudototais de Al, Fe e Mn. Os valores de R^2 variaram de 0,60 a 0,87.

A presença do teor pseudototal de Fe dos solos melhorou o ajuste dos modelos para todos os elementos, exceto para Cu, em que o ajuste não foi significativo ($p > 0,05$). Com o aumento do teor de Fe no solo, a concentração dos EPTs na fração reativa diminui (Tabela 5). Segundo Rodrigues et al. (2010a), o coeficiente negativo pode ser explicado pela forte afinidade que os EPTs tem com os óxidos de Fe. Ao incluir no modelo os teores de Fe pseudototal e Fe_{DCB} , a relação entre as variáveis do modelo ajustado para o Cr foi de 3% para 60%. No ambiente o Cr pode ser encontrado tanto na forma Cr(III) como Cr(VI), sendo a última forma tóxica aos seres vivos. Por ser oxiânion, o Cr(VI) não é sorvido nos coloides de carga negativa dos solos, ou seja, é móvel e, conseqüentemente, pode estar biodisponível nos

solos. Essa forma de Cr, geralmente, é mais estável em ambientes de condições oxidadas, porém, pode formar complexos de esfera interna com os oxi-hidróxidos de Fe e Al e diminuir o risco de contaminação (FENDORF, 1995).

Os teores pseudototais de Fe e de Pb influenciaram o teor de Pb da fração reativa. O Pb está associado, principalmente, aos óxidos de Fe e de Mn. Porém, Rodrigues et al. (2010a) avaliaram a fração reativa deste elemento em solos coletados em áreas rurais de Portugal e observaram que outras propriedades do solo puderam contribuir para o melhor desempenho do modelo, como carbono orgânico, argila, e os teores pseudototais de Al, Fe e Mn.

Figura 5 - Relação entre os teores dos elementos potencialmente tóxicos da fração reativa extraídos com solução HNO₃ 0,43 mol L⁻¹ e o pseudototal, extraídos pelo método 3051a EPA de solos de São Paulo (os dados foram log-transformados). Linhas pontilhadas representam o intervalo de confiança de 95%.

A inclusão do teor dos óxidos mal cristalizados (amorfo) de manganês (Mn_{ox}) melhorou o ajuste dos modelos para Ba e Ni. A correlação positiva pode explicar a sua importância e alta reatividade destes óxidos em solos. Jeske (2013) utilizou amostras de Podzóis coletados em área de floresta de coníferas na Polônia para realizar a extração

sequencial de Ba. O autor observou que o elemento esteve presente, principalmente, nas frações ligadas a óxido de Fe e Mn (18%) e residual (24%) e relacionou este resultado à forte ligação entre os minerais de argila e as concreções de Fe-Mn. Por outro lado, o teor de Fe pseudototal, o óxido de Mn, o pH e a argila melhoraram o ajuste do modelo de Ni de 20% para 60% (Tabela 5). Com o aumento dos teores de argila observa-se que diminuiu a reatividade do Ni (-0,80), diferentemente do que foi encontrado por Rodrigues et al. (2010), que não encontraram correlação entre o teor de argila e Ni extraído por HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$. Porém, Rodrigues et al. (2010) observaram que a inclusão do pH e do teor de carbono orgânico dissolvido melhorou o desempenho do modelo, já que o teor reativo de Ni aumentou com o aumento dos valores de ambas as variáveis.

Tabela 5 - Coeficientes de regressão, R^2 e erro padrão (e.p) das estimativas dos coeficientes (SE) determinados por análise de regressão linear múltipla para os solos paulistas (n=50)

Modelo empírico	R^2	e.p.
$\log[\text{Ba}_{\text{HNO}_3}] = 0,455\log[\text{Ba}_{\text{total}}]^{**} - 0,237\log[\text{Fe}_{\text{total}}]^* + 0,401\log[\text{Mn}_{\text{ox}}]^{**} + 1,356$	0,60	0,23
$\log[\text{Cr}_{\text{HNO}_3}] = 1,590\log[\text{Cr}_{\text{total}}]^{**} - 1,662\log[\text{Fe}_{\text{total}}]^{**} + 0,427\log[\text{Fe}_{\text{DCB}}]^* - 0,701$	0,61	0,33
$\log[\text{Cu}_{\text{HNO}_3}] = 1,165\log[\text{Cu}_{\text{total}}]^{**} + 0,099\text{pH}^* - 1,281$	0,84	0,19
$\log[\text{Ni}_{\text{HNO}_3}] = 0,877\log[\text{Ni}_{\text{total}}]^{**} + 0,159\text{pH}^{**} - 0,800\log[\text{argila}]^{**} - 0,378\log[\text{Fe}_{\text{total}}]^{**} + 0,361\log[\text{Mn}_{\text{ox}}]^{**} + 0,823$	0,76	0,20
$\log[\text{Pb}_{\text{HNO}_3}] = 0,972\log[\text{Pb}_{\text{total}}]^{**} - 0,280\log[\text{Fe}_{\text{total}}]^{**} - 0,139$	0,65	0,22
$\log[\text{Zn}_{\text{HNO}_3}] = 1,604\log[\text{Zn}_{\text{total}}]^{**} - 0,242\log[\text{Fe}_{\text{total}}]^{**} + 0,296\log[\text{Al}_{\text{DCB}}]^{**} - 1,426$	0,87	0,17

Significativo a $*p < 0,05$ e $**p < 0,01$

A inclusão dos teores de Fe pseudototal e Al_{DCB} melhorou o ajuste do modelo empírico de Zn extraído com HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$. A adsorção química é o principal mecanismo de retenção de Zn (CUNHA; CAMARGO; KINJO, 1994). Estes autores verificaram a influência dos óxidos de Fe e Al adsorção de Zn e confirmaram a expressiva influência do óxido de Fe mal cristalizado (Fe_{ox}) e o óxido de alumínio cristalino (Al_{DCB}). A adsorção de Zn pode estar relacionada à formação de complexos estáveis (complexo de esfera interna) com grupos OH^- dos óxidos, principalmente nos solos com pH elevado, o que favorece a adsorção na superfície dos óxidos de Fe (COSTA; BIGHAM, 2009).

É interessante avaliar a relação entre a fração pseudototal e os atributos do solo para estimar a fração reativa dos EPT, principalmente, nos estudos de monitoramento ambiental e determinação de valores orientadores da qualidade do solo, em que a fração reativa não é considerada e sim somente o teor pseudototal.

3.3.3 Fração disponível dos elementos potencialmente tóxicos

As concentrações de Cr, Cu, Ni e Pb extraídos pela solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ nos solos coletados em áreas cultivadas com olerícolas no estado de São Paulo foram menores do que o limite de quantificação – LQ (< 4 , < 8 , < 8 e $< 30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente) do equipamento ICP-MS utilizado em suas determinações. Dessa forma, somente serão discutidos nesta seção os resultados de Ba e de Zn.

O teor de Ba extraído pela solução ácida EPA 3051A ($157,7 \pm 126,6 \text{ mg kg}^{-1}$) foi em média 48 vezes maior que o extraído pela solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ($3,3 \pm 2,6 \text{ mg kg}^{-1}$). A primeira solução é capaz de extrair o teor pseudototal de metais pesados do solo, ou seja, os metais presentes nas frações inerte (exceto os elementos que estão ligados à matriz cristalina do solo), reativa e disponível (RÖMKENS et al., 2004; RIEUWERTS et al., 2006). Observou-se que 59% da concentração de Ba estava na forma inerte, ou seja, 41% do teor pseudototal de Ba estava na fração reativa, que pode estar ligado à fração argila, nos óxidos e/ou na matéria orgânica do solo (Tabela 6). Nessa forma, o Ba poderia ser facilmente liberado para a solução do solo. Porém ao relacionar a fração reativa com a disponível, apenas 9% do teor de Ba do solo estava disponível para as plantas.

Tabela 6 - Teor pseudototal, reativo e disponível de bário nos solos coletados (n = 50)

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Razão	
	----- mg kg^{-1} -----					%
$\text{Ba}_{\text{ptotal}}$	157,7	119,6	34,9	628,4	R:T	41
Ba_{HNO_3}	60,9	39,7	7,8	223,3	D:T	3
$\text{Ba}_{\text{CaCl}_2}$	3,3	2,7	0,2	12,2	D:R	9

ptotal = forma pseudototal; HNO_3 = forma reativa; CaCl_2 = forma disponível; R:T = razão reativo:pseudototal; D:T = razão disponível:total; D:R = razão disponível:reativo

Situação semelhante foi observada para o Zn, porém o teor médio disponível encontrado foi quase 100 vezes menor que o teor pseudototal (Tabela 7). Cerca de 40% do teor pseudototal estava na forma reativa, enquanto somente 1% estava disponível. A razão entre os teor disponível e reativo foi de 9 e 4% para Ba e Zn, respectivamente, sugerindo pouca mobilidade destes elementos no solo.

Tabela 7 - Teor pseudototal, reativo e disponível de zinco nos solos coletados (n = 50)

	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Razão	
	----- mg kg ⁻¹ -----					%
Zn _{ptotal}	59,7	43,5	14,6	499,4	R:T	40
Zn _{HNO3}	31,4	14,8	1,3	383,0	D:T	1
Zn _{CaCl2}	0,6	0,2	0,1	6,2	D:R	4

ptotal = forma pseudototal; HNO3 = forma reativa; CaCl2 = forma disponível; R:T = razão reativo:pseudototal; D:T = razão disponível:total; D:R = razão disponível:total

O pH (média = 5,8) pode ter contribuído para a baixa disponibilidade dos elementos. Sabe-se que a solubilidade dos metais catiônicos diminui em meios com pH superior a 5,5, o que favorece a formação de complexos ou precipitados insolúveis. Outro fator que pode influenciar na baixa mobilidade do Ba é formação de precipitados devido a adição de sulfatos e carbonatos ao solo (KABATA-PENDIAS, 2011). A Eq. 2 confirma que com o aumento do pH a concentração de Ba disponível (Ba_{CaCl2}) diminuiu, e a argila também contribuiu na variação da concentração do EPT, porém apenas 32% ($R^2 = 0,32$; $n=50$; erro padrão = 0,34; $p < 0,05$) da variação total é explicada pela relação entre os atributos do solo e não existe correlação com o teor reativo ou pseudototal de Ba.

Foi observada também relação entre os atributos do solo com o teor disponível de Zn (Zn_{CaCl2}) (Eq. 3); porém, os teores abaixo do LQ não foram considerados na análise de regressão múltipla. De acordo com o modelo, 78% ($R^2 = 0,78$; $n = 31$; e.p. = 0,23; $p < 0,05^*$ e $p < 0,01^{**}$) da variação total foi explicada pela relação entre os atributos do solo (pH, óxido de Fe mal cristalizado), pelo teor reativo e disponível de Zn.

$$\text{Log}[\text{Zn}_{\text{CaCl}_2}] = 4,838 + 0,969\text{log}[\text{Zn}_{\text{HNO}_3}]^{**} - 0,991\text{pH}^{**} - 0,538\text{log}[\text{C}_{\text{org}}]^{**} - 0,304\text{log}[\text{Fe}_{\text{ox}}]^* \quad (3)$$

O pH foi o principal atributo que influenciou a concentração disponível de Zn na solução do solo. Rieuwerts et al. (2006) sugerem que com a diminuição do pH pode ocorrer a dissolução dos óxidos de Fe e Mn, e com base nisso, os metais associados a estes são também liberados para a solução do solo. Ao observar o comportamento do Zn disponível, observa-se relação inversa ao óxido de Fe, o que indica a possível adsorção do EPT ao óxido.

3.3.4 Bioacessibilidade dos elementos potencialmente tóxicos do solo

A determinação da concentração bioacessível dos EPTs nas áreas de produção de olerícolas é interessante sob o ponto de vista da ingestão involuntária de solo dos trabalhadores rurais ou moradores das áreas rurais, principalmente, crianças seja por meio da ingestão de poeira ou de partículas aderidas à pele (SWARTJES; VERSLUIS; OTTE, 2013).

A Figura 6 e a Tabela 8 mostram a concentração dos EPTs extraídos pelo método SBET e que são considerados bioacessíveis.

A razão entre o teor bioacessível e pseudototal dos EPTs variou de 4% (Cr) a 54% (Ba) (Figura 6; Tabela 8). A concentração média dos elementos determinados decresceu na ordem de: Ba > Zn > Cu > Pb > Ni = Cr. A concentração de Ba foi maior do que a dos outros EPTs, com média de 81 mg kg^{-1} , o que realça a grande solubilidade deste elemento em ambientes ácidos, como o baixo pH encontrado no estômago. O método *in-vitro* SBET (*Simple bioavailability extraction*) é capaz de simular a ação do suco gástrico na partícula de solo ingerida e extrair o teor que pode ser absorvido pelos seres humanos (MADRID; BIASIOLI; AJMONE-MARSAN, 2008).

Tabela 8 – Média, desvio padrão, mediana, mínimo e máximo da concentração bioacessível dos EPTs nos solos

	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	-----mg kg ⁻¹ -----					
Média	81,1	1,0	14,7	1,2	7,4	39,6
Desvio Padrão	120,1	1,0	30,2	0,9	11,0	69,0
Mediana	44,7	0,5	7,4	0,8	4,1	16,4
Mínimo	9,0	0,4	0,8	0,8	2,5	1,6
Máximo	798,3	5,4	199,2	5,4	72,0	434,9
Razão B:T (%)	54	6	30	18	37	52

B:T = Razão entre os teores bioacessíveis e pseudototais

Figura 6– Teor bioacessível dos elementos potencialmente tóxicos de solos cultivados com olerícolas no Cinturão Verde do Estado de São Paulo

A Figura 7 mostra a correlação entre os teores dos elementos potencialmente tóxicos da fração reativa extraídos com solução HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$ e bioacessíveis, extraídos pelo

método SBET. Conforme a análise de regressão linear, 88, 90, 94, 95, 97 e 99% da variação total é explicada pela relação entre a fração reativa e bioacessível de Cr, Ba, Pb, Ni, Cu e Zn, respectivamente. A alta capacidade preditiva do modelo demonstrou que a fração reativa também pode, de forma mais simples, prever a bioacessibilidade dos EPTs.

Figura 7 - Correlação entre os teores dos elementos potencialmente tóxicos da fração reativa extraídos com solução HNO₃ 0,43 mol L⁻¹ e bioacessíveis, extraídos pelo método SBET de solos de São Paulo (os dados foram log-transformados).

3.4 Conclusões

A fração reativa de elementos potencialmente tóxicos do solo pode ser explicada pelo teor pseudototal e pelos atributos dos solos. Entretanto, não foram todos os atributos do solo que responderam bem a essa reatividade nos solos de São Paulo. Observa-se maior reatividade dos EPTs em solos com altos teores de Fe em que os metais possam estar adsorvidos. Por outro lado, os solos com altos valores de pH ($> 5,5$) podem ter influenciado na formação de precipitados insolúveis dos EPTs, formas em que a solução HNO_3 $0,43 \text{ mol L}^{-1}$ não foi capaz de extrair.

Os modelos empíricos podem ser utilizados como ferramentas no monitoramento e na identificação de áreas contaminadas, pois levam em consideração não somente a concentração total de EPTs no solo, mas também a concentração potencialmente disponível. Com isso, pode-se prever a fração dos EPTs que poderá ser liberada ao ambiente num curto período de tempo. Estes modelos também foram obtidos em outros países, como Portugal e Holanda. Assim como em São Paulo, os modelos empíricos foram úteis para diferenciar as propriedades dos solos que influenciam a transferência dos EPTs entre a matriz sólida e a solução do solo. Em particular, estes modelos poderão ser úteis para avaliação do potencial de transferência de EPTs do solo para águas subterrâneas e superficiais (potencial lixiviação e de escoamento superficial) e para avaliação do potencial de bioacessibilidade dos EPTs pela via de ingestão dos solos.

As baixas concentrações dos EPTs extraídas por CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi um ponto positivo para as áreas produtoras de olerícolas, pois significaram que as áreas onde os solos foram coletados apresentavam baixo ou nenhum risco à saúde humana. Mesmo sendo baixo o teor disponível de Ba, as frações pseudototais e reativa devem ser monitoradas uma vez que este elemento pode ser extremamente tóxico às plantas e seres humanos. Esse elemento pode ser liberado no ambiente ao longo do tempo, pois 54% do teor pseudototal encontrado no solo pode potencialmente ser absorvido pelos seres humanos, principalmente o trabalhador rural exposto a esse material.

Agradecimentos

Ao Departamento de Química e ao Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro pelo apoio no desenvolvimento deste estudo.

Referências

- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R. Química dos solos altamente intemperizados. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.2, cap. 18, p. 381-447.
- ABDU, N.; AGBENIN, J.O.; BUERKERT, A. Fractionation and mobility of cadmium and zinc in urban vegetable gardens of Kano, northern Nigeria. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 184, n. 4, p. 2057–2066, 2012.
- CAMARGO, W.P.; CAMARGO, F.P. **Acomodação da produção olerícola no Brasil e em São Paulo, 1990-2010: análise prospectiva e tendências 2015**. Disponível em: <http://www.cati.sp.gov.br/projetolupa/estudos_lupa/Hortalicas2015.pdf>. Acesso em: 10 de mar. 2012.
- CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 420 de 28 de Dezembro de 2009. **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 18 dez. 2012.
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de Diretoria no 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005; em substituição aos Valores Orientadores de 2001; e dá outras providências**. São Paulo, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo de 03 de dezembro de 2005, retificada em 13 de Dezembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 18 dez. 2012.
- COSTA, A.C.S.; BIGHAM, J.M. Óxidos de Ferro. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.1, cap. 18, p. 506-562.
- CUNHA, R.C.D.A.; CAMARGO, O.A.de; KINJO, T. Retenção de zinco em solos paulistas. **Bragantia**, Campinas, v. 53, n. 2, p. 291–301, 1994.
- de VRIES, W. de; LOFTS, S.; TIPPING, E.; MEILI, M.; GROENENBERG, J.E.; SCHÜTZE, G. Impact of Soil Properties on Critical Concentrations of Cadmium, Lead, Copper, Zinc, and Mercury in Soil and Soil Solution in View of Ecotoxicological Effects. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 191, p. 47–89, 2007.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises do solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.

FENDORF, S. Surface reactions of chromium in soils and waters. **Geoderma**, Amsterdam, v. 67, p. 55–71, 1995.

GEE G.W., OR, D. Particle-size analysis. In: DANE, J.H.; TOOP, G.C. (Ed.). **Methods of soil analysis**: pt 4: Physical methods. Madison: SSSA, 2002. p. 255-293.

HOUBA, V.; TEMMINGHOFF, E.; GAIKHORST, G.; VARK, W. VAN. Soil analysis procedures using 0.01 M calcium chloride as extraction reagent. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, n. 9/10, p. 1299–1396, 2000.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo Demográfico de 2010**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/estadosat/perfil.php?sigla=sp>>. Acesso em: 10 maio 2012.

INTAWONGSE, M.; DEAN, J.R. In-vitro testing for assessing oral bioaccessibility of trace metals in soil and food samples. **TrAC-Trends in Analytical Chemistry**, Oxford, v. 25, n. 9, p. 876–886, 2006.

JESKE, A. Mobility and distribution of barium and strontium in profiles of podzolic soils. **Soil Science Annual**, Varsóvia, v. 64, n. 1, p. 2–7, 2013.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4th.ed. Boca Raton: CRC Press, 2011. 534p.

KACHENKO, A.; SINGH, B. Heavy metals contamination in vegetables grown in urban and metal smelter contaminated sites in Australia. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 169, p. 101–123, 2006.

LAMB, D.T.; MATANITOBUA, V. P.; PALANISAMI, T.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Bioavailability of Barium to Plants and Invertebrates in Soils Contaminated by Barite. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 47, n. 9, p. 4670-4676, 2013.

LEE, S. Z.; CHANG, L.; YANG, H. H.; CHEN, C. M.; LIU, M. C. Adsorption characteristics of lead onto soils. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 63, n. 1, p. 37–49, 1998.

LIAO, Y.; WANG, Z.; YANG, Z.; CHAI, L.; CHEN, J; YUAN, P. Migration and transfer of chromium in soil-vegetable system and associated health risks in vicinity of ferro-alloy manufactory. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, Changsha, v. 21, n. 11, p. 2520–2527, 2011.

LIMA, F. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; ACCIOLY, A. M. A.; SOUSA, C. S.; CUNHA FILHO, F. F. Bioconcentração de chumbo e micronutrientes em hortaliças cultivadas em solo contaminado. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v. 44, n. 2, p. 234-241, 2013.

LINHARES, L.A; EGREJA FILHO, F.B; OLIVEIRA, C.V; BELLIS, V. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 44, n. 3, p. 291–299, 2009.

MADRID, F.; BIASIOLI, M.; AJMONE-MARSAN, F. Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some urban soils. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 55, n. 1, p. 21–32, 2008.

McLAUGHLIN, M. J.; PARKER, D. R.; CLARKE, J. M. Metals and micronutrients - food safety issues. **Field Crops Research**, Amsterdam, v. 60, p. 143–163, 1999.

MELO, W. J.; AGUIAR, P.S.; MELO, G.M.P.; MELO, V.P. Nickel in a tropical soil treated with sewage sludge and cropped with maize in a long-term field study. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 39, n. 6, p. 1341–1347, 2007.

MIHALI, C.; MICHNEA, A.; OPREA, G.; GOGOASA, I.; POP, C.; SENILĂ, M.; GRIGOR, L. Trace element transfer from soil to vegetables around the lead smelter in Baia Mare, NW Romania. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, Helsinki, v. 10, n. 1, p. 10–14, 2012.

NABULO, G.; ORYEM-ORIGA, H.; DIAMOND, M. Assessment of lead, cadmium, and zinc contamination of roadside soils, surface films, and vegetables in Kampala City, Uganda. **Environmental Research**, San Diego, v. 101, n. 1, p. 42–52, 2006.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page, A.L.; Miller, R.H. & Keeney, D.R., eds. **Methods of soil analysis: Chemical and microbiological properties**. Madison: ASA/SSSA, 1986. p. 539–579.

PEIJNENBURG, W.J.G.M.; ZABLOTSKAJA, M.; VIJVER, M.G. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 67, n. 2, p. 163–179, 2007.

PUEYO, M.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.; RAURET, G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 504, n. 2, p. 217–226, 2004.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B.VAN. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. 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. Cap. 10, p.181–188.

RIEUWERTS, J. S.; ASHMORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 366, n. 2/3, p. 864–875, 2006.

RIEUWERTS, J.; THORNTON, I.; FARAGO, M.; ASHMORE, M. Quantifying the influence of soil properties on the solubility of metals by predictive modelling of secondary data. **Chemical Speciation and Bioavailability**, Surrey, v. 10, n. 3, p. 83–94, 1998.

RODRIGUES, S.M.; HENRIQUES, B.; SILVA, E.F.; PEREIRA, M.E.; DUARTE, A C.; RÖMKENS, P.F.A.M. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: part I- the role of key soil properties in the variation of contaminants' reactivity. **Chemosphere**, Oxford, v. 81, n. 11, p. 1549–59, 2010a.

RODRIGUES, S.M.; HENRIQUES, B.; SILVA, E.F.; PEREIRA, M.E.; DUARTE, A.C.; GROENENBERG, J.E.; RÖMKENS, P.F.A.M. Evaluation of an approach for the characterization of reactive and available pools of twenty potentially toxic elements in soils: part II - solid-solution partition relationships and ion activity in soil solutions. **Chemosphere**, Oxford, v. 81, n. 11, p. 1560–70, 2010b.

RODRIGUES, S.M.; CRUZ, N.; COELHO, C.; HENRIQUES, B. CARVALHO, L. DUARTE, A.C.; PEREIRA, E. RÖMKENS, P.F.A.M. Risk assessment for Cd, Cu, Pb and Zn in urban soils: Chemical availability as the central concept. **Environmental Pollution**, Barking, v. 183, p. 234–242, 2012.

RÖMKENS, P.F. GUO, H.Y.; CHU, C.L.; LIU, T.S.; CHIANG, C.F.; KOOPMANS, G.F. Prediction of Cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines. **Environmental Pollution**, Barking, v. 157, n. 8/9, p. 2435–2444, 2009.

RÖMKENS, P.; GROENENBERG, J.; BONTEN, L.; VRIES, W. DE; BRILL, J. **Derivation of partition relationships to calculate Cd, Cu, Ni, Pb and Zn solubility and activity in soil solutions**. Alterra-report 305, Wageningen, 2004. 72p. Disponível em: <<http://edepot.wur.nl/16988>>. Acesso em: 15 mai 2013.

SÃO PAULO. Lei no 13.577, de 8 de julho de 2009. **Dispõe sobre diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas, e dá outras providências correlatas**. Disponível em: <<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2009/lei-13577-08.07.2009.html>>. Acesso em: 18 dez. 2012.

SÃO PAULO. Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I, de 20 de fevereiro 2014. **Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2014, em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências**. Diário Oficial, São Paulo, 21 fev. 2014. Seção 124, p. 36.

SILVEIRA, M.; ALLEONI, L. Copper adsorption in tropical oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 46, n. Dec., p. 529–536, 2003.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Copper Adsorption in Oxidic Soils after Removal of Organic Matter and Iron Oxides. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Curitiba, v. 33, n. 19/20, p. 3581–3592, 2002.

SOUZA, L.C.; CAMPOS, H.M.; OLIVEIRA, L.R.; MOUTA, E.R.; MELO, G.M.P.; MELO, V.P.; MELO, W.J. Barium in an Oxisol treated for nine consecutive years with sewage sludge and cropped with maize. **Geophysical Research Abstracts**, Göttingen, v. 9, n. 1997, p. 9–10, 2007. Resumo.

SPIJKER, J.; MOL, G.; POSTHUMA, L. Regional ecotoxicological hazards associated with anthropogenic enrichment of heavy metals. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 33, n. 4, p. 409–426, 2011.

SWARTJES, F.A; VERSLUIJS, K.W.; OTTE, P.F. A tiered approach for the human health risk assessment for consumption of vegetables from with cadmium-contaminated land in urban areas. **Environmental Research**, San Diego, v. 126, p. 223–231, 2013.

TORRES, A.J.; PINO, F.A.; FRANCISCO, V.L.F. dos S.; ÂNGELO, J.A.; MACIEL, E. L.F.; DRUGOWICH, M.I.; INTERLICHE, P.H.; PIEDADE, J.A.; SOUSA, A.C. de; LORENA NETO, B.; CASER, D.V. (Org.). **Projeto Lupa 2007/08: Censo agropecuário do estado de São Paulo**. São Paulo: IEA: CATI: SAA, 2009. 381p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B - Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**. 12p. 1996. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em: 22 abril 2014.

_____. **Method 3051a: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 30 p. 2007. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 14 fev. 2012.

_____. **Standard operating procedure for an in vitro bioaccessibility assay for lead in soil**. EPA 9200, 2008. p. 1-86.

ZHUANG, P.; MCBRIDE, M.B.; XIA, H.; LI, N.; LI, Z. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 407, n. 5, p. 1551–1561, 2009.

ANEXO

Anexo A - Output do SPSS Statistic para Windows vs. 17.0

Estatística Descritiva

Região = Tropical, Tipo = Folha – COBRE

Descriptive Statistics(a)					
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	87	4,10	8,50	6,4287	1,02774
Corg	75	,40	20,90	3,3240	3,95908
MO	75	,69	36,03	5,7306	6,82545
Argila	26	3	51	31,13	17,430
CuSolo	98	3,00	366,00	60,0847	70,13298
CuPlanta	98	1,00	112,40	20,0582	20,29408
Valid N (listwise)	26				

a. Região = Tropical, Tipo = Folha

Região = Tropical, Tipo = Raiz

Descriptive Statistics(a)					
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	6	5,60	8,50	7,1167	1,12502
Corg	4	14,90	20,90	18,4500	2,53048
MO	4	25,69	36,03	31,8078	4,36255
Argila	0				
CuSolo	66	5,80	54,60	16,0682	7,13686
CuPlanta	66	,30	20,00	2,3636	3,70395
Valid N (listwise)	0				

a. Região = Tropical, Tipo = Raiz

Região = Temperada, Tipo = Folha

Descriptive Statistics(a)					
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	37	5,10	8,20	6,7054	,91529
Corg	16	,30	16,70	3,7250	4,38520
MO	16	,52	28,79	6,4219	7,56009
Argila	16	4	70	20,96	20,785
CuSolo	56	13,00	326,00	102,3821	94,86591
CuPlanta	56	,20	27,90	9,9500	7,03050
Valid N (listwise)	12				

a. Região = Temperada, Tipo = Folha

Região = Temperada, Tipo = Raiz

Descriptive Statistics(a)					
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	24	5,10	8,60	6,7458	,84338
Corg	19	2,90	16,70	5,7000	4,17080
MO	19	5,00	28,79	9,8268	7,19046
Argila	9	4	28	10,70	10,000
CuSolo	38	12,00	326,00	62,2842	59,37248
CuPlanta	38	1,70	84,60	10,2237	14,35348
Valid N (listwise)	9				

a. Região = Temperada, Tipo = Raiz

Descriptives

Região = tropical, Tipo = folha - CHUMBO

	N	Descriptive Statistics(a)			
		Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	85	5,00	8,50	6,7607	,90737
Corg	73	,40	20,90	3,1274	4,03190
MO	73	,69	36,03	5,3916	6,95099
argila	32	10	51	33,50	13,174
Pbsolo	87	,40	165,90	46,6460	29,91363
Pbplanta	87	,00	55,70	6,2759	9,31372
Valid N (listwise)	32				

a. Região = tropical, Tipo = folha

	N	Descriptive Statistics(a)			
		Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	32	4,80	8,50	5,7019	1,08433
Corg	30	,70	20,90	6,7637	5,27464
MO	30	1,21	36,03	10,3314	9,08341
argila	15	18	46	42,63	7,664
Pbsolo	32	,40	165,90	48,5100	42,74735
Pbplanta	32	,00	43,40	3,5394	9,17742
Valid N (listwise)	15				

a. Região = tropical, Tipo = raiz

Região = temperada, Tipo = folha

	N	Descriptive Statistics(a)			
		Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	40	4,20	8,00	6,6288	1,18337
Corg	31	,70	16,71	2,4141	2,90307
MO	31	1,20	28,80	4,1459	5,00733
argila	23	4	36	19,90	12,066
Pbsolo	73	4,20	261,00	76,7411	77,75943
Pbplanta	73	,00	250,00	19,7274	36,32614
Valid N (listwise)	19				

a. Região = temperada, Tipo = folha

	N	Descriptive Statistics(a)			
		Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	28	5,10	7,80	6,7321	,70609
Corg	26	1,20	16,71	7,2991	4,53738
MO	26	2,00	28,80	12,6000	7,82948
argila	26	4	37	26,07	13,962
Pbsolo	43	4,20	261,00	62,5791	76,28488
Pbplanta	43	,10	45,10	4,3535	7,81998
Valid N (listwise)	26				

a. Região = temperada, Tipo = raiz

Descriptives

Região = tropical, Tipo = folha - CROMO

		Descriptive Statistics(a)			
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	51	5,10	8,58	6,7622	,81976
Corg	35	1,20	20,90	3,4886	3,98614
MO	35	2,07	36,03	6,0143	6,87210
argila	19	9,8	51,0	35,821	14,3214
CrSolo	52	,120	145,000	50,76231	37,988741
CrPlanta	52	,120	40,652	7,45478	10,048547
Valid N (listwise)	19				

a. Região = tropical, Tipo = folha

Região = tropical, Tipo = raiz

		Descriptive Statistics(a)			
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	6	7,11	8,58	7,9300	,71660
Corg	2	14,90	20,90	17,9000	4,24264
MO	2	25,69	36,03	30,8596	7,31431
argila	0				
CrSolo	36	,120	163,130	92,41028	55,991407
CrPlanta	36	,010	82,000	6,93056	19,446387
Valid N (listwise)	0				

a. Região = tropical, Tipo = raiz

Região = temperada, Tipo = folha

		Descriptive Statistics(a)			
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	11	5,00	8,30	6,8727	1,04124
Corg	11	,40	2,10	1,5182	,60468
MO	11	,80	3,62	2,6193	1,01851
argila	11	13,0	49,6	25,818	12,4969
CrSolo	47	10,000	151,000	34,67021	33,633362
CrPlanta	47	,010	15,800	1,06864	3,281829
Valid N (listwise)	11				

a. Região = temperada, Tipo = folha

Região = temperada, Tipo = raiz

		Descriptive Statistics(a)			
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	6	7,50	8,60	8,0667	,39833
Corg	0				
MO	3	1,90	1,90	1,9000	,00000
argila	3	5,9	5,9	5,900	,0000
CrSolo	17	10,000	131,000	48,81765	48,494784
CrPlanta	17	,010	69,000	8,98435	20,727252
Valid N (listwise)	0				

a. Região = temperada, Tipo = raiz

Descriptives

Região = tropical, Tipo = folha - NÍQUEL

		Descriptive Statistics(a)			
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	46	5,10	8,50	6,5935	,73979
Corg	34	1,20	20,90	3,3706	4,04898
MO	34	2,07	36,03	5,8109	6,98045
Argila	21	9,80	51,00	36,8857	13,99637
NiSolo	57	,70	74,10	25,9263	18,48649
NiPlanta	57	,30	42,10	9,1070	11,33433
Valid N (listwise)	21				

a. Região = tropical, Tipo = folha

Região = tropical, Tipo = raiz

		Descriptive Statistics(a)			
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	4	5,60	8,50	6,9250	1,40089
Corg	2	14,90	20,90	17,9000	4,24264
MO	2	25,69	36,03	30,8596	7,31431
Argila	0				
NiSolo	4	,70	34,00	17,2750	15,57185
NiPlanta	4	3,50	16,30	7,9000	5,82638
Valid N (listwise)	0				

a. Região = tropical, Tipo = raiz

Região = temperada, Tipo = folha

		Descriptive Statistics(a)			
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	13	6,70	8,00	7,5269	,40084
Corg	13	1,00	2,30	1,5154	,46340
MO	13	1,72	3,97	2,6125	,79891
Argila	13	7,60	36,00	21,8154	13,09064
NiSolo	19	8,30	57,00	27,5947	14,29279
NiPlanta	19	,10	6,50	3,0211	2,06655
Valid N (listwise)	13				

a. Região = temperada, Tipo = folha

Região = temperada, Tipo = raiz

		Descriptive Statistics(a)			
	N	Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	8	7,30	8,60	7,7125	,38707
Corg	5	1,20	1,50	1,3200	,10954
MO	5	2,07	2,59	2,2757	,18885
Argila	5	7,70	36,00	25,1600	14,86751
NiSolo	12	8,80	50,50	24,8000	14,18456
NiPlanta	12	,20	6,50	1,9250	1,82065
Valid N (listwise)	5				

a. Região = temperada, Tipo = raiz

Descriptives

Região = tropical, Tipo = folha - ZINCO

	N	Descriptive Statistics(a)			
		Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	80	4,10	8,50	6,7238	1,02330
Corg	68	,40	20,90	2,7750	4,20456
MO	68	,69	36,03	4,7841	7,24866
argila	40	4	51	27,08	15,718
Znsolo	81	8,200	394,050	125,81099	72,160407
Znplanta	81	1,400	369,565	105,80014	86,681904
Valid N (listwise)	40				

a. Região = tropical, Tipo = folha

Região = tropical, Tipo = raiz

	N	Descriptive Statistics(a)			
		Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	9	5,60	8,50	6,9556	,92751
Corg	7	1,20	20,90	11,0714	9,37509
MO	7	2,07	36,03	19,0871	16,16266
argila	3	11	15	13,00	2,000
Znsolo	39	12,830	394,050	118,37667	71,690811
Znplanta	39	,000	90,000	10,76410	22,112926
Valid N (listwise)	3				

a. Região = tropical, Tipo = raiz

Região = temperada, Tipo = folha

	N	Descriptive Statistics(a)			
		Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	51	5,20	8,60	7,0804	,90841
Corg	15	,60	16,70	4,8467	4,48663
MO	15	1,03	28,79	8,3557	7,73494
argila	18	5	70	19,41	20,031
Znsolo	69	2,600	833,000	312,38986	203,276254
Znplanta	69	3,600	985,000	132,42899	224,453441
Valid N (listwise)	14				

a. Região = temperada, Tipo = folha

Região = temperada, Tipo = raiz

	N	Descriptive Statistics(a)			
		Minimum	Maximum	Mean	Std. Deviation
pH	25	5,70	8,60	7,1200	,63770
Corg	21	,70	16,70	5,7714	4,13958
MO	21	1,21	28,79	9,9499	7,13664
argila	10	4	28	10,72	9,191
Znsolo	41	2,600	966,000	334,68293	219,875144
Znplanta	41	15,000	576,900	56,31220	88,317394
Valid N (listwise)	10				

a. Região = temperada, Tipo = raiz