

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

**Teores de elementos potencialmente tóxicos em solos de uma
bacia hidrográfica e avaliação de risco à saúde humana**

Evandro Barbosa da Silva

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

**Piracicaba
2013**

Evandro Barbosa da Silva
Gestor Ambiental

**Teores de elementos potencialmente tóxicos em solos de uma
bacia hidrográfica e avaliação de risco à saúde humana**

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

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

**Piracicaba
2013**

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

Silva, Evandro Barbosa da
Teores de elementos potencialmente tóxicos em solos de uma bacia hidrográfica e avaliação de risco à saúde humana. / Evandro Barbosa da Silva - Piracicaba, 2013.
91 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Elementos potencialmente tóxicos 2. Metais pesados 3. Bacia hidrográfica
4. Avaliação de risco a saúde humana 5. Teste toxicológico 6. Colêmbolo I.Título

CDD 631.41
S586t

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

*Ao grande amor da minha vida Pâmela da Silva,
por todo amor, carinho e dedicação a nós*

OFEREÇO

A Deus,
pela minha existência.

Aos meus pais, Elvis e Benedita,
pelo amor transmitido, pela minha formação e pela confiança e apoio em mim depositados.

À minha amada irmã Évelin e aos meus amados irmãos Everton e Elvis Júnior,
pelo apoio fraterno e incentivo ao longo da vida.

Aos meus cunhados Abner, Adriana, Camilo e Taisa
por todo apoio.

Aos sobrinhos João Marcos, Heitor e Helena e todos os familiares
pelo incentivo

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por ter guiado meus caminhos até esta conquista.

Ao Prof. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela orientação, apoio, incentivo e amizade despendidos em todos esses anos de convivência.

Ao Programa de Pós Graduação em Solos e Nutrição de Plantas e ao Departamento de Ciência de Solo da ESALQ (LSO) pela oportunidade e por todos os recursos disponibilizados para desenvolvimento do trabalho. E ao coordenador do programa, Prof. Pablo Vidal-Torrado, pela atenção e apoio.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Prof. José R Ferreira, da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (APTA), e ao Dr. Eduardo Dutra de Armas, da BioGeotec, pela indicação dos solos e pronta disposição em ajudar nas coletas.

Aos técnicos de nível superior do laboratório de Química do Solo do LSO Luiz Silva e Marina Colzato, pelo auxílio nas análises.

A toda minha família, pelo apoio, carinho e compreensão, e por está sempre presente, mesmo a distância.

Ao Leônidas Melo, por todo apoio, auxílio, incentivo a seguir na carreira e pela grande amizade.

À minha grande amiga Cintia Lopes por todo apoio e ajuda nas horas difíceis.

Aos amigos do programa de pós-graduação Alexys Boim, Mariana Goulart, Susana Blum, Julius Blum, Benedito Correia, Suzana Araújo, Sheila Santos, Sabrina Santos, Anderson Braz, Flávio Araújo, Murilo Campos, Simone Vicente, Mariana Durigan, Carolina Brandani, Talita Abbruzzini e muitos outros com os quais tive o privilégio de compartilhar agradáveis momentos.

Aos estagiários do Departamento de Ciência do Solo, Everton Barbosa e Priscila Lazine, pelo auxílio na condução nas análises laboratoriais e pela amizade.

Enfim, a todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

“Cabe ao homem compreender que o solo fértil, onde tudo que se planta dá, pode secar; que o chão que dá frutos e flores pode dar ervas daninhas, que a caça se dispersa e a terra da fartura pode se transformar na terra da penúria e da destruição. O homem precisa entender, que de sua boa convivência com a natureza, depende sua subsistência e que a destruição da natureza é sua própria destruição, pois a sua essência é a natureza; a sua origem e o seu fim.”

Elizabeth Jhin

SUMÁRIO

RESUMO.....	13
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	17
2 DESENVOLVIMENTO.....	21
2.1 Revisão Bibliográfica	21
2.1.1 Valores de referência de qualidade para elementos potencialmente tóxicos no solo.....	22
2.1.2 Avaliação de risco à saúde humana	24
2.1.3 Teste de toxicidade aguda	27
2.2 Material e Métodos.....	28
2.2.1 Localização da Bacia do Guamium	28
2.2.2 Caracterização dos Solos da Bacia do Guamium	29
2.2.3 Caracterização Química dos Solos	29
2.2.4 Determinação dos teores dos EPTs	34
2.2.5 Avaliação de risco à saúde humana.....	34
2.2.6 Teste de toxicidade em colêmbolos	36
2.3 Resultados e discussão.....	37
2.3.1 Caracterização física e química dos solos	37
2.3.2 Teores de elementos potencialmente tóxicos nos solos	38
2.3.2.1 Arsênio	40
2.3.2.2 Cádmiu	52
2.3.2.3 Cobalto.....	54
2.3.2.4 Cromo.....	56
2.3.2.5 Cobre.....	59
2.3.2.6 Níquel	60
2.3.2.7 Chumbo	63
2.3.2.8 Zinco.....	64
2.3.3 Estabelecimento dos valores de referência de qualidade (VRQ)	68
2.3.4 Derivações de valores críticos de elementos potencialmente tóxicos no solo	71
2.3.5 Derivação de valor de prevenção para o As com base em teste ecotoxicológico em colêmbolos	75
REFERÊNCIAS	79

RESUMO

Teores de elementos potencialmente tóxicos em solos de uma bacia hidrográfica e avaliação de risco à saúde humana

A contaminação dos solos por elementos potencialmente tóxicos (EPTs) provoca alterações na estrutura e no funcionamento dos ecossistemas, além de oferecer riscos à saúde pública. Os EPTs estão presentes naturalmente no ambiente, sendo constituintes de rochas e sedimentos. Entretanto, atividades antropogênicas como emissões industriais, uso de efluentes urbanos, dejetos de animais, biossólidos, fertilizantes e defensivos agrícolas podem contribuir para aumento da concentração dos EPTs. O solo é um dos principais meios de exposição dos EPTs aos seres humanos. Logo, é importante quantificar os teores dos EPTs nos solos e sua distribuição na microbacia para poder avaliar o risco a saúde humana. Os efeitos dos elementos tóxicos que chegam ao solo sobre a diversidade e funcionalidade da biota podem ser avaliados por meio de testes ecotoxicológicos. Alguns organismos são bons indicadores ambientais por participarem de processos biológicos importantes do solo. Os principais organismos utilizados são os colêmbolos, artrópodes terrestres com alta diversidade e abundância, sendo encontrado em todos os biomas. Nesse estudo, quantificaram-se os teores de Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em amostras de 15 solos da microbacia do Rio Guamium, localizada em Piracicaba, São Paulo. Foi realizado experimento em casa de vegetação com alface (*Lactuca sativa* L.), pepino (*Cucumis sativus* L.), beterraba (*Beta vulgaris* L.) e rúcula (*Eruca sativus* Mill.) para avaliar o risco a saúde humana. Foi avaliado também o efeito da aplicação de doses de As na reprodução dos colêmbolos. Para tanto, foram coletadas amostras de solos nas profundidades 0 – 0,1; 0,1 – 0,2; 0,2 – 0,3; 0,3 – 0,4; 0,4 – 0,6; 0,6 – 0,9 e 0,9 – 1,2 m. Foi realizada a extração dos EPTs pelo método EPA 3051a (0,5 g de solo + 9 ml HNO₃ + 3 ml HCl com digestão assistida por forno microondas). Os EPTs que apresentaram as maiores concentrações foram o As (3 pontos) e Cu (1 ponto), sendo as concentrações superiores ou iguais ao valor de prevenção estabelecido pelo órgão ambiental paulista (Cetesb). O As apresentou elevado risco carcinogênico, enquanto o Cu apresentou risco à saúde humana apenas quando 100 % dos vegetais consumidos eram provenientes da área com elevado teor de Cu, sendo este o cenário mais restritivo. Houve diferença na disponibilidade de As entre o solo natural e o solo artificial tropical (SAT), composto por areia, caulinita e pó de fibra de coco. O SAT apresentou alta disponibilidade de As o que reduziu a taxa de reprodução dos colêmbolos. No SAT a LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) foi 0,25 mg kg⁻¹ e a NOEC (No Observed Effect Concentration) < 0,25 mg kg⁻¹. No solo natural não foi possível determinar a NOEC, enquanto a LOEC foi 8,41 mg kg⁻¹.

Palavras-chave: Elementos potencialmente tóxicos; Metais pesados; Bacia hidrográfica; Avaliação de risco a saúde humana; Teste toxicológico; Colêmbolos

ABSTRACT

Watershed soils contents of potentially toxic elements in soils from an watershed and human health risk assessment

Soil contamination by potential toxic elements (PTEs) can change the ecosystem structure, its function and can cause risk to human health. PTEs occur naturally in the environment; however human activities such as industrial emissions, urban sewage, animal waste, biosolids, fertilizers and pesticides can increase their concentration. Soil is one of the main pathways to human exposure, so it is important to evaluate the contents of PTEs in soils and their distribution in the watershed in order to assess the human health risk. The effects of PTEs that reach the soil on the diversity and functionality of microorganisms can be evaluated by ecotoxicological tests. Organisms that take part of the biological process can be used as environment quality indicators. One of them is the springtails (*Collembola*) that are wide spread and have high diversity, being found in all ecosystems. In this study, we evaluated the Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cobalt (Co), Copper (Cu), Chromium (Cr), Lead (Pb), Nickel (Ni) and Zinc (Zn) contents in 15 soil from Guadium watershed, located in Piracicaba, state of Sao Paulo, Brazil. To assess the human health risk lettuce (*Lactuca sativa* L.), cucumber (*Cucumis sativus* L.), sugar beet (*Beta vulgaris* L.) and rocket (*Eruca sativus* Mill.) were cultivated under greenhouse conditions. The effect of As rates on collembola reproduction was also evaluated. Soil samples were collected in the following depths: 0 – 0.1; 0.1 – 0.2; 0.2 – 0.3; 0.3 – 0.4; 0.4 – 0.6; 0.6 – 0.9 e 0.9 – 1.2 m. Contents of PTEs were obtained after microwave extraction by EPA 3051a method (0.5 g soil + 9 mL HNO₃ + 3 mL HCl). As and Cu had the highest contents, and their concentration were close or higher than prevention value established by Sao Paulo state environmental agency (Cetesb). As showed high carcinogenic risk, otherwise Cu only represented risk to human health in the most restrictive scenario, when 100% of the vegetables consumed were taken from the contaminated area. There was difference in the As availability between natural soil and artificial soil (ArtS) which was composed by sand, Kaolinite and powdered coconut fiber. As availability was high in the ArtS and it decreased the collembola reproduction. The Lowest Observed Effect Concentration (LOEC) on SAT were 0.25 mg kg⁻¹, while and the No Observed Effect Concentration (LOEC) were less than 0.25 mg kg⁻¹. Otherwise, the LOEC were 8.41 mg kg⁻¹ in the natural soil, but it was not possible to define the NOEC.

Keywords: Potential toxic elements; Heavy metals; Watershed; Human health risk assessment; Toxicological tests; Springtails (*Collembola*)

1 INTRODUÇÃO

O solo é um dos recursos naturais responsáveis pela sustentabilidade do suprimento de alimentos e da qualidade ambiental. As mudanças no uso da terra, principalmente pelo desmatamento, levam à alteração da sua qualidade, pois afetam a sua capacidade de depuração e imobilização de contaminantes. No entanto, essa capacidade é limitada, podendo ocorrer alteração da qualidade do solo em virtude do efeito cumulativo da deposição de poluentes atmosféricos, da aplicação de defensivos agrícolas e fertilizantes e da deposição de resíduos sólidos industriais, urbanos, materiais tóxicos e radioativos (MOREIRA-NODERMANN, 1987), podendo levar à contaminação ambiental.

Atualmente é um desafio para os pesquisadores avaliar teores dos elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no solo, sua distribuição no perfil do solo e em bacias hidrográficas, além das fontes de contaminação. Tais informações são necessárias para avaliação de riscos à saúde humana. A presença de grandes quantidades de EPTs com ligações pouco estáveis nos colóides do solo pode trazer consequências graves quanto à sua lixiviação no perfil do solo e, eventualmente, a migração para as águas subterrâneas (TEUTSCH et al., 2001). Além disso, tal contaminação pode afetar os seres humanos diretamente, por meio do consumo inadvertido de solo ou, mais comumente, por meio da ingestão de plantas cultivadas em locais contaminados (MURRAY et al., 2009), que absorvem os EPTs na forma de íons presentes na solução do solo por meio das raízes ou por meio de absorção foliar (SHARMA et al., 2010). Esses elementos absorvidos podem ser acumulados em raízes, caules, frutos, sementes e folhas (FATOKI, 2000). A ingestão de plantas (legumes, tubérculos, verduras etc.) é uma das principais vias de entrada de alguns EPTs na cadeia alimentar. Elevadas concentrações de EPTs nas partes comestíveis das plantas podem expor os consumidores a um nível crítico de elementos químicos potencialmente perigosos (ANTONIOUS et al., 2010).

A bacia hidrográfica do Ribeirão Guamium, localizada em Piracicaba, SP, está altamente degradada, com possibilidade de ter várias áreas contaminadas devido, principalmente, à presença de contaminantes eventualmente presentes em insumos utilizados na agricultura ou aqueles liberados por indústrias presentes na região. A maior parte do solo da bacia tem uso rural, com 5.477 ha (78% da área) cultivados com cana de açúcar, 491 ha de floresta remanescente e apenas 243 ha

de área de preservação permanente. Além disso, a bacia possui parte urbana onde há grande número de residências e indústrias de grande porte (3 fundições, 3 metalúrgicas, 1 caldeiraria, 1 siderúrgica, 1 fábrica de embalagens e 1 fábrica de produção de aguardente e álcool), o que pode representar elevada geração de resíduos com potencial de degradação do solo.

Como o solo é um dos principais meios de exposição dos EPTs aos seres humanos, é importante quantificar os teores dos EPTs presentes na microbacia e avaliar o risco a saúde humana de tais elementos. Além da ingestão de vegetais, a ingestão de solo (principalmente por crianças) e o contato dérmico também são vias de exposição aos EPTs. No Brasil, a legislação ambiental exige que áreas degradadas sejam recuperadas (Melo, 2006). O valor de alerta é um indicativo de alteração da qualidade natural dos solos, sendo estabelecido com base em risco e no conceito de prevenção à contaminação, de modo a evitar que o solo transforme-se em área contaminada, permitindo identificar e controlar as possíveis fontes de contaminação (CETESB, 2001).

Os efeitos adversos relacionados aos seres humanos e ao ambiente são de grande preocupação. Por meio de testes ecotoxicológicos é possível investigar, avaliar e quantificar os efeitos dos elementos tóxicos do solo na diversidade e na funcionalidade da biota. Os testes de toxicidade podem ser classificados de acordo com o tempo de exposição (agudo ou crônico), com o efeito observado (morte, afetando o crescimento ou reprodução) ou com a resposta efetiva (letal ou subletal). Nestes testes, produtos químicos a serem avaliados são adicionados ao substrato em diferentes concentrações, e são medidos seus efeitos agudos, crônicos, biológicos e comportamentais para os organismos invertebrados do solo (minhocas, enquitreídeos, colêmbolos e ácaros predadores) (ALVES, 2010; JÄNSCH et al., 2005; KAPANEN; ITAVAARA, 2001).

Os colêmbolos são os mais numerosos e os mais largamente distribuídos artrópodes terrestres (ALVES, 2010). Além disso, possuem importante papel como reguladores do processo de decomposição por meio da predação da microfauna (JÄNSCH; RÖMBKE, 2003). A resposta dos colêmbolos aos produtos químicos em laboratório pode ser usada para avaliar o estresse e o risco ecológico, dando suporte para a criação de leis visando à proteção do ambiente e da qualidade da saúde pública (VAN STRAALLEN, 2002). Diversas espécies têm sido testadas para o uso como indicadores em testes de toxicidade em solos (FOLKER-HANSEN et al.,

1996; GREENSLADE; VAUGHAN, 2003) No entanto, a espécie regularmente empregada é *Folsomia candida* (ISO, 1999; PHILLIPS et al., 2002).

A hipótese levantada é de que o teor dos EPTs no solo de uma bacia hidrográfica aumenta à medida que a vegetação nativa é substituída por culturas agrícolas e/ou áreas residenciais e industriais, devido ao uso de produtos exógenos (adição de insumos agrícolas, lançamento de resíduos urbanos e industriais, dentre outras formas de contaminação). Também se espera que os elementos antropogênicos fiquem adsorvidos ao longo do perfil do solo, não atingindo os horizontes mais profundos. Além disso, espera-se que a adição de doses de As próximas ao valor de prevenção da Cetesb causem efeitos na microbiota do solo.

Sendo assim, objetivou-se nesse trabalho quantificar os teores de Arsênio (As), Cádmio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em amostras de solos da microbacia do Rio Guamium e realizar a avaliação de risco dos EPTs, além de avaliar a ecotoxicidade de As em colêmbolo.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão Bibliográfica

Ao longo da história, a sociedade deixou de ser essencialmente rural e passou a ser predominantemente urbana, desenvolvendo um novo modelo de vida caracterizado pela máxima produção de alimentos e de bens de consumo. Todavia houve aumento no consumo de energia, na emissão de gases do efeito estufa e na geração de resíduos, resultando a poluição ambiental e a degradação dos recursos naturais existentes (TASCHNER; BOGUS, 1986).

Os EPTs estão presentes naturalmente no ambiente, sendo constituintes de rochas e sedimentos. Entretanto, atividades antropogênicas como emissões industriais, adição de efluentes urbanos, dejetos de animais, biossólidos, fertilizantes e defensivos agrícolas podem contribuir no aumento da concentração dos EPTs no solo (di-TOPPI; GABRIELLI, 1999; YANG et al. 2004; KIRKHAM, 2006) Os EPTs podem estar ou ligados aos minerais silicatados e à matéria orgânica do solo ou na solução do solo estando disponível às plantas e aos microorganismos, o que pode gerar risco à saúde humana (CIÉSLÍNSKI et al., 1996; BRUS et al., 2005)

O solo atua como “filtro” para proteger a água subterrânea, tendo a capacidade de depuração e imobilização de grande parte dos contaminantes (MOREIRA-NODERMANN, 1987). Os reservatórios naturais vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos provenientes da atividade antrópica. A presença de EPTs é responsável por efeitos adversos no ambiente, com repercussão na economia e na saúde pública.

No Brasil há poucos estudos que remetem à variação dos teores EPTs ao longo do perfil do solo e a sua distribuição em bacias hidrográficas. Em outros países, no entanto, tais estudos são importantes ferramentas para elaboração de legislações eficazes visando à proteção do meio ambiente e da saúde pública. Além disso, MERLO et al. (2011), CAZENAVE et al. (2005) e HUED; BISTONI (2005) mostraram que a degradação das bacias produz efeitos nocivos na biota aquática e terrestre. Luo et al. (2010) observaram que atividades de mineração causaram elevada contaminação por Cr e Ni nos solos e aumento nos teores de Cd, Cu e Zn na área do reservatório de Miyun, na China. Além disso, o uso de fertilizantes e defensivos agrícolas relacionados às atividades agrícolas pode causar aumento nas

concentrações de EPTs nos solos (LUO et al., 2010). Gao et al. (2011) observaram aumento na concentração de Cd na parte aérea de trigo e milho imediatamente após a aplicação de adubo fosfatado devido a redução da competição pelos sítios de absorção entre o Zn e Cd, a também ao aumento no desenvolvimento radicular e consequente maior absorção de Cd, porém esse aumento depende da concentração de Cd no fertilizante. Freitas et al. (2009) observaram que a concentração de Cd e Pb em fertilizantes depende do tipo (acidulados ou termofosfato) e da marca.

Os sedimentos depositados ao longo da calha fluvial desempenham função importante na avaliação da poluição. Os sedimentos agem como carreadores de possíveis contaminantes, como os EPTs, que não são permanentemente fixados por eles e podem ser liberados por meio de mudanças nas condições ambientais como o pH, potencial redox e a presença de quelantes orgânicos. A determinação dos teores dos EPTs nas bacias hidrográficas é importante ferramenta para avaliar o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas, pois desta forma será possível o desenvolvimento de tecnologias visando à proteção do solo e dos corpos d'águas.

2.1.1 Valores de referência de qualidade para elementos potencialmente tóxicos no solo

A poluição do solo por EPTs é um sério problema em vários países. Os EPTs ocorrem naturalmente no ambiente, mas também podem estar relacionados com as atividades antrópicas. O impacto no solo depende, principalmente, da quantidade e das formas químicas em que os elementos se encontram, e da entrada dos EPTS na cadeia trófica por meio da absorção pelas plantas (McBRIDE, 1994; ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

Os teores dos EPTs nos solos dependem do material de origem, dos processos de formação, da composição e da proporção dos componentes de sua fase sólida (SANTANA et al., 2012; BOSSY et al., 2010; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992). A avaliação dessas concentrações é importante indicativo em estudos ambientais de contaminação e de poluição, principalmente no estabelecimento de padrões de referência. Entretanto, com o desenvolvimento tecnológico e o crescimento demográfico mundial, foram intensificadas as atividades industriais e agrícolas, o extrativismo mineral e a urbanização, causando

considerável aumento dos níveis de contaminantes no ambiente, especialmente, no solo.

No Brasil, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo (Cetesb) faz uso, desde 2001, de valores genéricos internacionais na definição de padrões de qualidade para solos e águas subterrâneas (CETESB, 2001). Em 2009, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), do Ministério do Meio Ambiente (MMA), publicou diretrizes e procedimentos para composição de uma tabela nacional de valores orientadores de elementos potencialmente tóxicos em solos por meio da resolução nº420 (CONAMA, 2009). De acordo com a resolução, cada estado deverá gerar uma tabela com valores de referência de qualidade (VRQ). Entretanto, existe carência de resultados nacionais sobre estudos de ecotoxicidade e fitotoxicidade dos EPTs para a derivação dos valores de alerta e de intervenção, sendo que os valores utilizados atualmente pelo Conama são, em sua maioria, baseados em referências bibliográficas internacionais (MELO et al., 2011).

Para determinação dos VRQs é necessária a determinação dos teores naturais dos EPTs nos vários tipos de solo (ISO, 2005), sendo definido como parâmetro os teores usualmente encontrados no solo (ZHAO, 2007). O VRQ indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo a ser utilizado em ações de prevenção da poluição do solo e no controle de áreas contaminadas. Porém, o VRQ não constitui um meio preciso para avaliar o potencial de risco ao ambiente e a saúde humana, mas o mais simples e direto método para o estabelecimento de valores orientadores. O VP é intermediário entre o VRQ e o VI, que representa a concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (CONAMA, 2009).

O valor de alerta (prevenção) tem caráter preventivo e indica possível alteração da qualidade natural dos solos, alertando para a necessidade de ações para identificação e controle das fontes de poluição. O valor de intervenção tem caráter corretivo e indica o limite de contaminação das águas subterrâneas e ou solo acima do qual existe risco potencial à saúde humana. É utilizado no gerenciamento de áreas contaminadas como critério para classificação, indicando a necessidade de ações emergenciais de intervenção e de início do processo de remediação por meio da caracterização detalhada da contaminação e da avaliação do risco específica para a área (CONAMA, 2009).

No estado de São Paulo, em maio de 2002, havia registro de 255 áreas contaminadas quando a lista de áreas foi divulgada pela primeira vez. Esse número tem crescido anualmente, sendo identificadas 1.664 em 2006 e 2.514 em 2008. Após a última atualização, ocorrida em dezembro de 2011, foram totalizados 4.131 registros no Cadastro de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo. Desses 4.131 registros, 13% representam exclusivamente a contaminação por metais pesados, totalizando 439 áreas (CETESB, 2011).

Tabela 1 – Valores orientadores para solo e água subterrânea estabelecidos pela Cetesb. Fonte Cetesb (2005)

Substância	CAS Nº	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco) ⁽¹⁾				
		Referência de qualidade	Prevenção	Intervenção		
				Agrícola APMax	Residencial	Industrial
Inorgânicos						
Alumínio	7429-90-5	-	-	-	-	-
Antimônio	7440-36-0	<0,5	2	5	10	25
Arsênio	7440-38-2	3,5	15	35	55	150
Bário	7440-39-3	75	150	300	500	750
Boro	7440-42-8	-	-	-	-	-
Cádmio	7440-48-4	<0,5	1,3	3	8	20
Chumbo	7440-43-9	17	72	180	300	900
Cobalto	7439-92-1	13	25	35	65	90
Cobre	7440-50-8	35	60	200	400	600
Cromo	7440-47-3	40	75	150	300	400
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-	-
Manganês	7439-96-5	-	-	-	-	-
Mercurio	7439-97-6	0,05	0,5	12	36	70
Molibdênio	7439-98-7	<4	30	50	100	120
Níquel	7440-02-0	13	30	70	100	130
Nitrato (como N)	797-55-08	-	-	-	-	-
Prata	7440-22-4	0,25	2	25	50	100
Selênio	7782-49-2	0,25	5	-	-	-
Vanádio	7440-62-2	275	-	-	-	-
Zinco	7440-66-6	60	300	450	1000	2000

2.1.2 Avaliação de risco à saúde humana

A qualidade ambiental e os riscos constituem uma das mais importantes preocupações da sociedade moderna devido ao impacto potencial do desenvolvimento tecnológico e às mudanças no estilo de vida e também o aumento da percepção para os perigos à saúde e segurança. O controle e a minimização das fontes de poluição e o encaminhamento correto dos resíduos gerados pelas empresas e pela sociedade são as duas soluções mais efetivas e concretas utilizadas para assegurar a qualidade do ambiente (ARAÚJO, 2001).

A Cetesb desde 2002 divulga relatório indicando as áreas contaminadas do Estado de São Paulo (Figura 1). O número de áreas cresce anualmente, mas isso não indica aumento da contaminação, mas o esforço da agência ambiental paulista em localizar esses locais. O Estado de São Paulo foi dividido em Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHI). A cidade de Piracicaba está inserida na UGRHI – 5 (Piracicaba/Capivari/Jundiaí). Nessa unidade há 629 áreas contaminadas, sendo que em Piracicaba há 40 áreas contaminadas e rehabilitadas (CETESB, 2011). Entre os locais apontados estão 31 postos de combustíveis, 8 indústrias e um acidente. As indústrias identificadas estão localizadas no Distrito Unileste (1), Jardim Califórnia (2), Monjolinho (1), Jardim Brasil (1), Cruz Caiada (1), Dois Córregos (1) e bairro dos Alemães (1). Enquanto que os postos de combustíveis estão no Distrito de Tupi (1), Centro (5), bairro dos Alemães (4), Vila Rezende (3), Vila Verde (2), São Dimas (2), Alto (2), Santa Terezinha (2), Piracicamirim (1), Jardim Monumento (1), Nova Piracicaba (1), Areão (1), Jardim Nova Iguaçu (1), Vila Monteiro (1), Castelinho (1), Jupia (1), Cidade Alta (1) e Jardim Califórnia (1). Desse total, 4 são contaminações por metais.

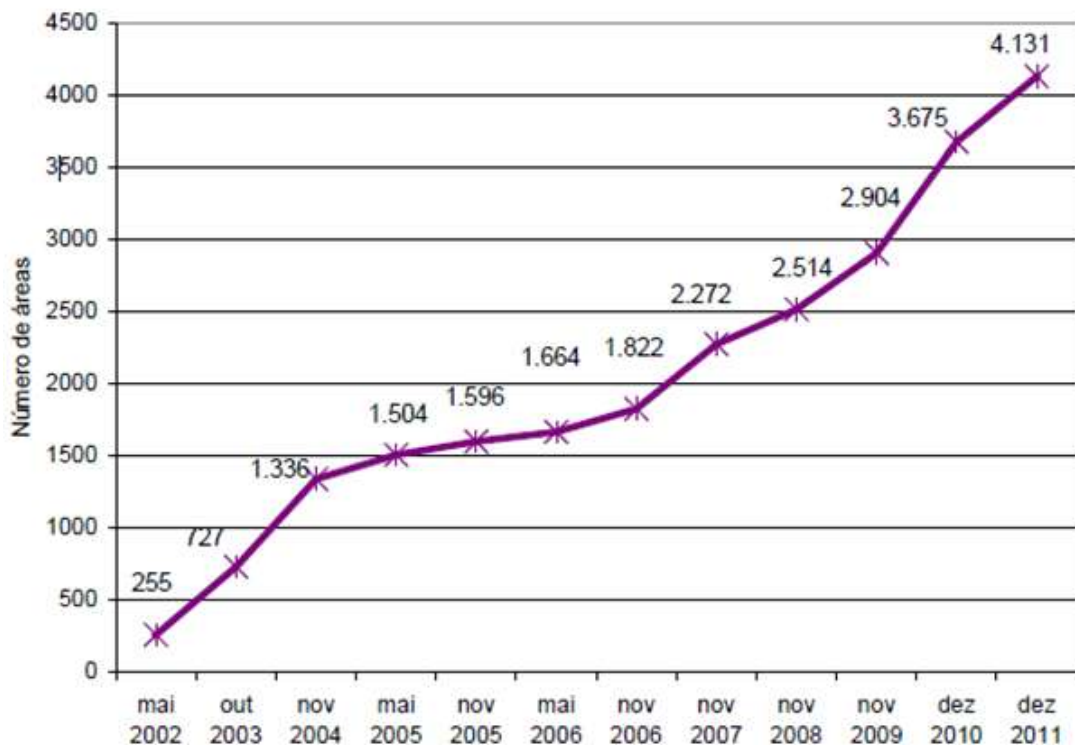


Figura 1 – Evolução do número de áreas contaminadas cadastradas no Estado de São Paulo (Fonte: Cetesb, 2011)

A ingestão de alimentos contaminados é a principal via de exposição aos EPTs, embora em alguns casos, a inalação seja uma das principais formas de exposição (TRIPATHI et al., 1997). Informações a respeito das concentrações dos EPTs nos alimentos e a ingestão diária são imprescindíveis para a avaliação do risco à saúde humana (ZHUANG et al., 2009). A exposição a humanos depende da concentração dos contaminantes nos vegetais e da quantidade consumida (SWARTJES et al., 2007). há necessidade de uma análise da mobilidade dos contaminantes ao longo do perfil do solo para estimar os riscos potenciais para a qualidade da água, dos ecossistemas e da agricultura, tendo em vista os riscos de lixiviação para águas subterrâneas e superficiais de água e uma avaliação da absorção por organismos e plantas (RÖMKENS et al., 2005).

A dose de referência toxicológica indica qual concentração apresenta risco potencial de um elemento à saúde humana. Assim, há risco potencial à saúde humana quando a exposição total a um determinado elemento ultrapassa a dose de referência. Um grande número de estudos tem sido realizado para avaliar o risco para os seres humanos em ingerir alimentos produzidos em solo contaminado (MELO et al., 2012; MURRAY et al., 2009 SWARTJES et al., 2007). Com a dose de referência toxicológica, é possível derivar o limite crítico de concentração no solo, o qual pode ser derivado com base na exposição e da dose de Referência (Figura 2). A definição de concentração crítica do solo é a razão entre a dose de referência toxicológica e a dose de referência (SWARTJES et al., 2007).

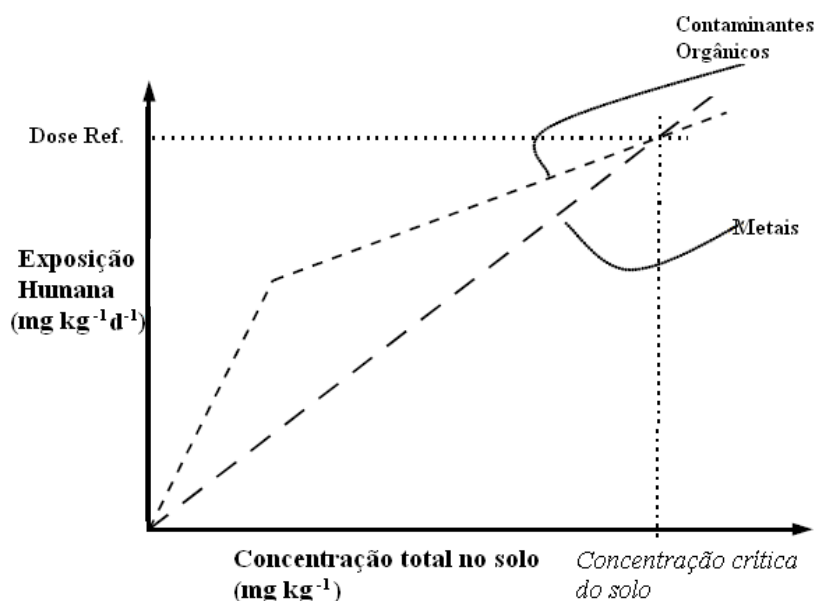


Figura 2 – Derivação de concentração crítica no solo (Fonte: Swartjes et al., 2007)

A ingestão de plantas (legumes, tubérculos, verduras etc.) é uma das principais vias de entrada de alguns EPTs na cadeia alimentar. Elevadas concentrações de EPTs nas partes comestíveis das plantas pode expor os consumidores a um nível excessivo de elementos químicos potencialmente perigosos (ANTONIOUS et al., 2010).

O fator de bioconcentração (FBC), que é a razão entre a concentração na planta (na parte comestível) e a concentração no solo, é usado nos modelos de avaliação de risco para estimar a concentração do metal na planta e subsequente exposição humana por meio do consumo de vegetais (SWARTJES et al., 2007). Atributos do solo como pH, teor de argila, teor de matéria orgânica, concentração do metal no solo e fatores das plantas como espécie e taxa de crescimento tem forte influência no FBC. Além disso, o FBC também varia com a parte da planta utilizada, sendo geralmente maior na raiz do que nos frutos (WOJCIECHOWSKA-MAZUREK et al., 1995).

2.1.3 Teste de toxicidade aguda

Bioensaios são utilizados para avaliar a toxicidade aguda e para determinar as concentrações adequadas para o ensaio dos efeitos subletais em espécies, sendo descritos em protocolos normativos (SEGAT, 2012). Esses métodos utilizam solos artificiais (SAT) (ISO, 1993). O SAT é composto de areia, caulim e pó de fibra de coco, sendo amplamente utilizado nestes ensaios. Por outro lado, muitos testes também são realizados em solos naturais, ou em comparação com os dois tipos (ALVES et al., 2012).

Esses protocolos utilizam organismos que são considerados bons indicadores ambientais por participarem de processos biológicos importantes do solo. Os principais organismos utilizados são os colêmbolos, minhocas, enquitreídeos, entre outros. (ALVES et al., 2012). Os colêmbolos pertencem ao grupo dos artrópodes terrestres, possuindo alta diversidade e abundância, sendo encontrado em todos os biomas (RESH; CARDÉ, 2003; COLEMAN et al., 2004). Segundo Anderson (1978), 1 m² de solo de floresta temperada pode conter mais de 100 mil indivíduos. A resposta destes organismos aos EPTs por meio de testes laboratoriais pode ser usada para avaliar o estresse à comunidade microbiana e os riscos ecológicos, além disso, serve de base para ações legislativas (VAN

STRAALEN, 2002). *Folsomia candida* é a espécie-padrão de colêmbolos empregada na avaliação de risco de poluentes em testes de toxicidade devido à sensibilidade à presença de EPTs (SEGAT, 2012; PHILLIPS et al., 2002).

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Localização da Bacia do Guamium

A Bacia Hidrográfica do Ribeirão Guamium está localizada integralmente na porção norte do Município de Piracicaba-SP, entre as longitudes 47° 34' 20,85" O – 47° 40' 29,68" O e latitudes 22° 32' 18,64" S – 22° 41' 43,14" S, com área de 7.051 ha, dos quais 481 ha encontram-se na zona urbana (PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA, 2007a) (Figura 3). Dos quatro bairros integrantes da bacia (Guamium, Vila Industrial, Vila Fátima e Algodal), apenas o Guamium encontra-se inserido em sua totalidade nos domínios da mesma, sendo que os demais se encontram apenas parcialmente na bacia (PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA, 2007a). Em seus trechos iniciais, o principal ribeirão da bacia, o Guamium, atravessa região agrícola de domínio canavieiro fracamente urbanizado, com 1.682 habitantes na área rural, segundo dados censitários do IBGE-2000. Continua a se desenvolver em meio a esse cultivo até a porção média da bacia, sendo que em seu trecho final atravessa a malha urbana do município, onde se depara com acréscimo populacional (16.946 habitantes), totalizando na bacia 18.628 habitantes e área urbanizada de 485 ha (7%).

O bairro Algodal, situado na foz do ribeirão Guamium, destaca-se dos demais por apresentar a maior densidade populacional, evidenciando a ocorrência de favelas (2.746 habitações), sendo a maior dentre as três outras existentes na área de estudo, todas, porém, em fase de regularização (PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA, 2007a). Neste trecho intensamente urbanizado da bacia, estavam sediadas em 2007 várias indústrias (3 fundições, 3 metalúrgicas, 1 caldeiraria, 1 siderúrgica, 1 fábrica de embalagens e 1 de produção de aguardente e álcool) e um comércio bastante diversificado (PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE PIRACICABA, 2007b).

2.2.2 Caracterização dos Solos da Bacia do Guamium

Em parceria com o projeto FEHIDRO (Contrato: 333/2007) denominado “Projeto ÁGUAMIUM (Ribeirão Guamium, Piracicaba, SP): uma abordagem hidrogeoquímica da poluição orgânica visando sua recuperação” foi realizada campanha de amostragem dos principais grupos de solos da Bacia do Ribeirão Guamium (Figura 4). Foram coletadas amostras de solo em 15 pontos representativos (figura 4) ao longo da bacia nas seguintes profundidades: 0 – 0,1; 0,1 – 0,2; 0,2 – 0,3; 0,3 – 0,4; 0,4 – 0,6; 0,6 – 0,9 e 0,9 – 1,2 m de cada ponto coletado (Figura 5). Os seguintes solos foram identificados (em ordem decrescente de relevância na bacia): Latossolo Vermelho, Latossolo Vermelho-Amarelo, Gleissolo, Nitossolo Vermelho, Argissolo Vermelho-Amarelo, Neossolo Litólico, Argissolo Amarelo e Nitossolo Háplico (Figura 6).

2.2.3 Caracterização Química dos Solos

Foram analisadas amostras de solos coletadas nas seguintes profundidades: 0 – 0,1; 0,1 – 0,2; 0,2 – 0,3; 0,3 – 0,4; 0,4 – 0,6; 0,6 – 0,9 e 0,9 – 1,2 m de cada ponto coletado. As amostras de solos foram secas ao ar e depois passadas em peneira de malha 2 mm. As análises químicas do solo foram conduzidas no Laboratório de Análises Químicas de Solo do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP.

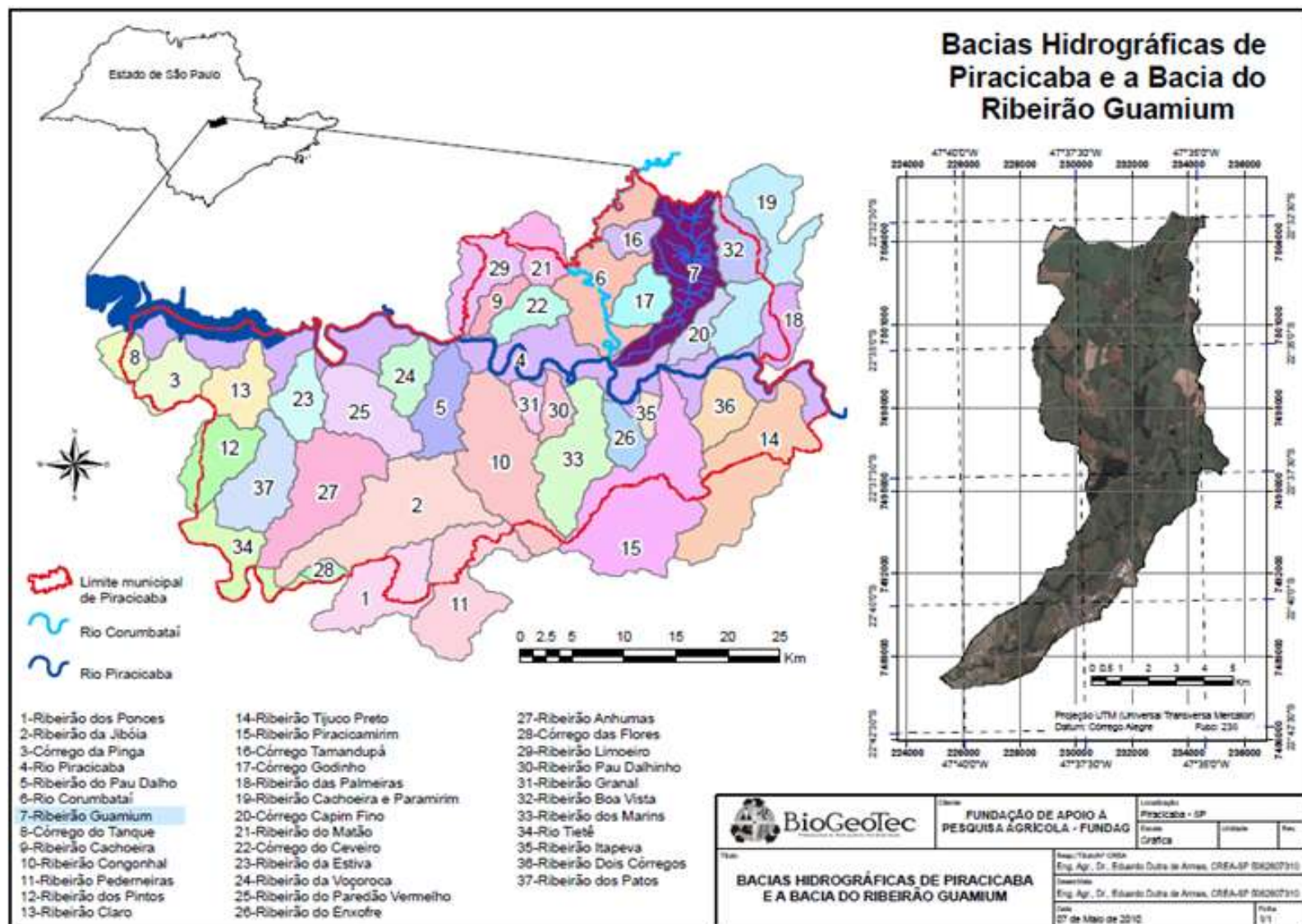


Figura 3 – Localização da Bacia Hidrográfica do Ribeirão do Guamium, Piracicaba, SP. Fonte: BioGeotec

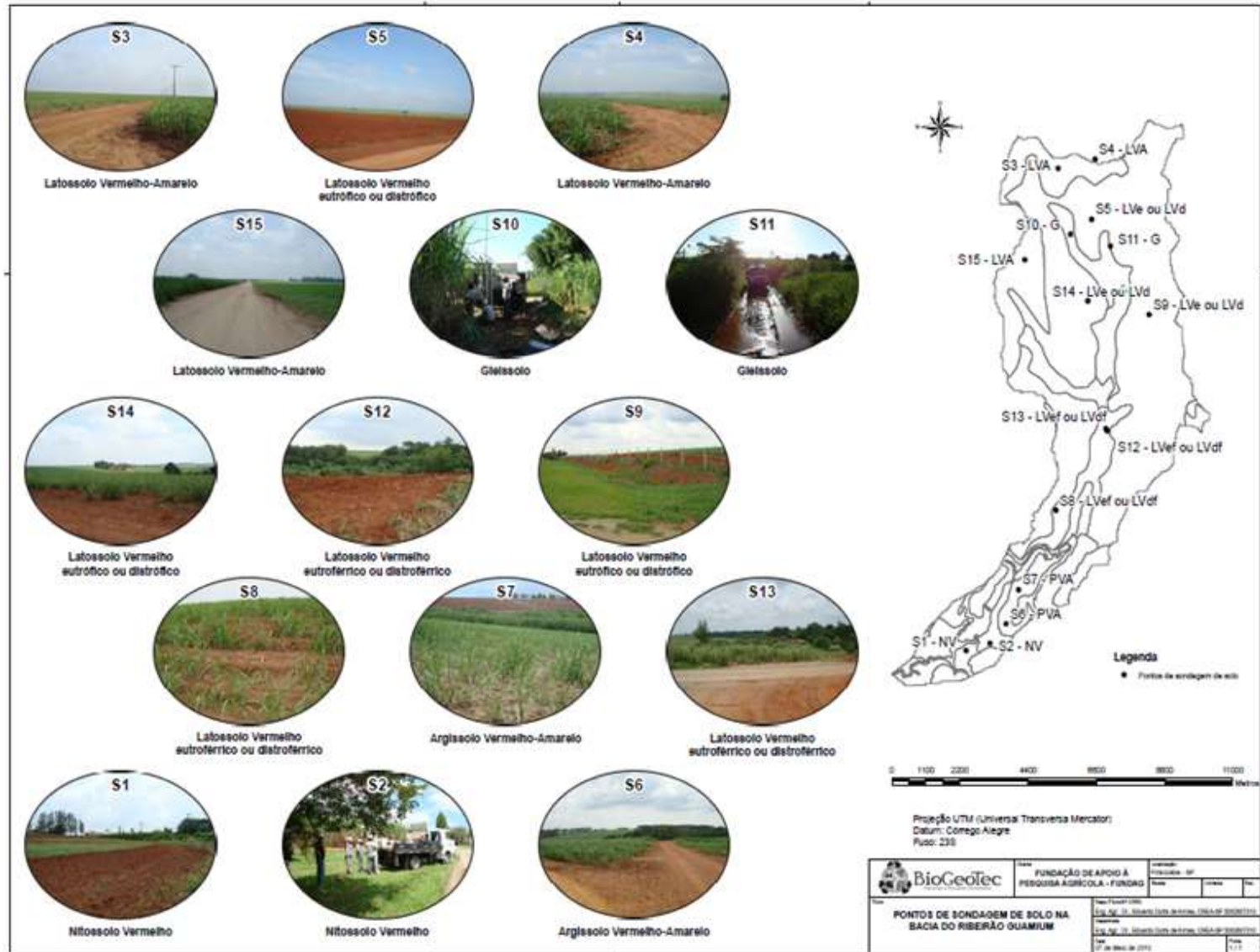


Figura 4 – Pontos de coleta de solo na Bacia do Guamium, Piracicaba, SP. Fonte: BioGeotec



Figura 5 – Fotos das coletas de solo da Bacia do Guamium realizada em fevereiro de 2012, Piracicaba, SP. (a) coleta de solo próximo à área de cana-de-açúcar; (b) separação das amostras de solos coletadas em diferentes profundidades; (c) amostragem de solo próximo à área de milho; (d) amostragens em diferentes profundidades; (e; f) amostragem de solo próxima ao ribeirão Guamium

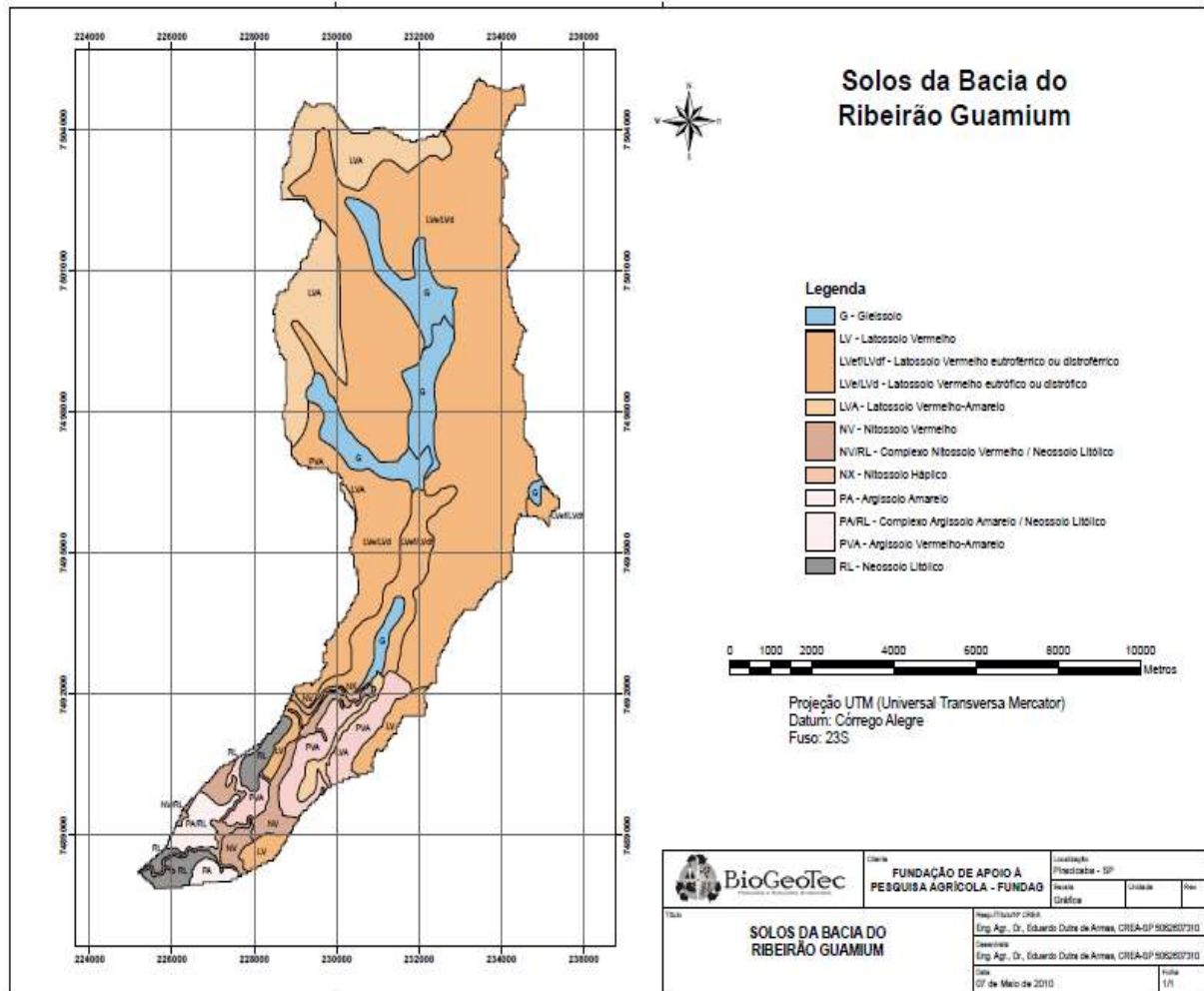


Figura 6 – Solos da Bacia do Guamium, Piracicaba, SP

Foram determinados: pH em CaCl_2 0,01 M, carbono orgânico (via úmida-Walkley-Black), teores de P, K^+ (extraídos com Mehlich 1 - $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl), Ca^{2+} , Mg^{2+} (extraídos com resina trocadora de íons), Al^{3+} (extraído com KCl 1M), H+Al (acetato de cálcio 0,5 M, pH 7,0) e Cu, Fe, Mn e Zn (DTPA) (CAMARGO et al., 2009; RAIJ et al. 1997). Para obtenção dos teores de óxidos de Si, Fe, Al e Mn foi empregado o método do ataque sulfúrico e alcalino descrito pela EMBRAPA (1997), sendo a seguir calculadas as relações moleculares $K_i = 1,7 \times \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$; $K_r = 1,7 \times \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,64 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$, conforme procedimentos sugeridos por Vettori (1969). Os teores de óxidos cristalinos (livres) foram extraídos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (CAMARGO et al., 1986, apresentado com mais detalhes em Loeppert; Inskeep, 1996). Os teores dos óxidos mal cristalizados de Fe, Al e de Mn foram determinados pelo método descrito por

Camargo et al. (1989) e detalhado por Loeppert e Inskeep (1996) e por Bertsch e Bloom (1996), no qual foram empregados oxalato de amônio e ácido oxálico.

2.2.4 Determinação dos teores dos EPTs

Foram determinados os teores de Arsênio (As), Cádmiio (Cd), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) nas amostras coletadas nos 15 pontos e em todas as profundidades. A extração foi realizada pelo método EPA 3051A (0,5 g de solo + 9 ml HNO₃ + 3 ml HCl com digestão assistida por forno microondas) (USEPA, 1998). As determinações de Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Ni e Zn foram feitas por espectrometria de absorção atômica (AAS), sendo utilizado o Forno de Grafite acoplado ao AAS (GF-AAS) quando as concentrações dos elementos estiveram abaixo do limite de detecção do AAS. O As foi determinado por Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS). A recuperação da extração com o método EPA 3051A foi verificada por meio da inclusão de amostras de solo certificadas (Montana Soil, NIST, SRM 2711).

2.2.5 Avaliação de risco à saúde humana

Foi conduzido experimento em casa-de-vegetação do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ-USP para avaliar o risco que a população da bacia do Guamium estaria exposta consumindo vegetais produzidos na bacia. Foram selecionados os solos que apresentaram teores de EPTs iguais ou superiores ao VP. As amostras de solo foram coletadas na camada superficial (0- 0,2 m), e posteriormente secas ao ar e passadas em peneira de malha 4 mm. Foram realizadas adubações, antes do transplante das mudas, com macro e micronutrientes seguindo as recomendações técnicas para as culturas no Estado de São Paulo (Raij et al., 1997). O teor de água no solo foi mantido próximo a 70% da capacidade máxima de retenção.

Foram cultivadas alface (*Lactuca sativa* L.), pepino (*Cucumis sativus* L.), beterraba (*Beta vulgaris* L.) e rúcula (*Eruca sativus* Mill.). A escolha das espécies se baseou no alto consumo pela população, além de poderem ser cultivadas em hortas caseiras. Assim, simulou-se o risco que a população da Bacia do Guamium estaria exposta consumindo alimentos cultivados nos solos da bacia.

Os vasos foram dispostos em blocos casualizados com três repetições. As plantas foram cultivadas até a fase em que são consumidas pela população. Após

esse período as partes comestíveis das plantas foram colhidas e lavadas com água da torneira (prática popular) e também com água deionizada, para remover possíveis materiais de solo e contaminantes. Em seguida, o material foi seco em estufa com circulação forçada de ar até massa constante. Depois as amostras foram pesadas para obtenção da massa seca, moídas em moinho tipo Wiley e colocadas em sacos plásticos apropriados. O material vegetal foi digerido em forno microondas de acordo com o procedimento descrito em ARAUJO et al. (2002). A recuperação das digestões das amostras de plantas foi verificada por meio da inclusão de amostra certificada de folha de tomate (NIST, SRM 1573a).

Foi estimado o Fator de Bioconcentração (FBC) para cada metal, pela seguinte fórmula $BCF = C_{\text{planta}} / C_{\text{solo}}$ (Newman, 2010), em que C_{planta} (mg kg^{-1}) é a concentração do metal na planta; e C_{solo} (mg kg^{-1}) é o teor total do metal no solo.

Foi calculada a ingestão diária dos EPTs conforme a seguinte fórmula (USEPA, 1989):

$$I \left(\frac{\text{mg kg}^{-1}}{\text{dia}} \right) = \frac{(C)(P)(FI)(FE)(TE)}{(MC)(T)}$$

em que C (mg kg^{-1}) é a concentração do metal no alimento; P (kg/refeição) é a porcentagem ingerida; FI é a fração ingerida da fonte contaminante; FE (refeições/ano) é a frequência de exposição; TE (anos) é o tempo de exposição; MC (kg) é a massa corpórea (70 kg para um adulto); e T (dias) é a média do tempo de exposição (TEX365 dias para elementos não cancerígenos ou 70 anos X 365 dias para elementos cancerígenos).

Foram calculadas as ingestões diárias de As e Cu por meio do consumo de vegetais utilizando os parâmetros da tabela 2. A dose de referência diária (RfD, em inglês) é uma estimativa de uma exposição diária ($\text{mg Kg}^{-1}/\text{dia}$) de uma população geral (incluindo os subgrupos sensíveis), provável de não apresentar risco de um efeito nocivo à saúde durante uma exposição (NEWMAN, 2010).

Tabela 2 – Parâmetros usados para calcular a ingestão diária de As e Cu

Parâmetros	Símbolo	Valor
Concentração do metal na planta	C	Específico para cada planta
Porcentagem ingerida (kg/refeição) ¹	P	Específico para cada planta ³
Fração ingerida (%)	FI	10; 25; 100
Frequência de exposição (refeições/ano) ²	FE	730
Tempo de exposição (anos) ¹	TE	58
Massa corpórea (kg)	MC	60
Tempo de exposição (dias)	T	C = 70 X 365*; NC = TE X 365**

*Para elementos cancerígenos; **Para elementos não cancerígenos; ¹ Cetesb (2001); ² Com base em 2 refeições por dia; ³ IBGE, 2010

Para os elementos considerados carcinogênicos foi calculado o risco carcinogênico multiplicando o fator de carcinogenicidade (slope factor, em inglês) pelo valor de ingestão diária, conforme a seguinte fórmula:

em que FC ($\text{mg kg}^{-1}/\text{dia}$) é o fator de carcinogenicidade (CETESB, 2001); I ($\text{mg kg}^{-1}/\text{dia}$) é o valor de ingestão diária.

Para os elementos não carcinogênicos foi calculado o Risco para a saúde humana devido à ingestão de alimento contaminado por meio do Coeficiente de Perigo (HQ, Hazard Quotient, em inglês), conforme a seguinte fórmula:

em que I ($\text{mg kg}^{-1}/\text{dia}$) é a ingestão diária do elemento (massa seca); RfD ($\text{mg kg}^{-1}/\text{dia}$) é a dose de referência de cada metal

2.2.6 Teste de toxicidade em colêmbolos

Para avaliar o efeito de mortalidade de As em *F. candida*, foram realizados testes de toxicidade aguda de acordo com a orientação da norma internacional ISO:11267 (ISO, 1999). Foram utilizados um solo artificial tropical e um Latossolo. O SAT foi constituído por uma mistura de 70% de areia industrial (fina), 20% de argila caulínica, e 10% de pó de casca de coco (seca e peneirada). O material foi misturado, e o $\text{pH}_{\text{KCl } 1\text{M}}$ do SAT foi corrigido para $6 \pm 0,5$. Foram adicionadas cinco doses de arsênio (2,5; 5; 15; 45 e 135 mg kg^{-1}) na forma de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a.,

além do tratamento controle, sem adição de As. Após a contaminação, os solos foram mantidos com umidade próxima a 60% da capacidade máxima de retenção de água (CMRA) e incubados por 30 dias. Após esse período foram pesados 30 g de solo úmido e acondicionados em recipientes cilíndricos (3,5 x 11,5 cm diâmetro x altura) com cinco repetições. No início do biensaio, foram adicionados 10 colêmbolos em cada recipiente-teste, com as idades sincronizadas entre 10 e 12 dias de idade.

A reprodução dos colêmbolos foi avaliada após 28 dias de teste, de forma que os recipientes testes foram esvaziados sob outro reservatório, e estes foram preenchidos com água, para que os organismos vivos flutuassem. Foi adicionada tinta de caneta para aumentar o contraste entre os colêmbolos e o meio. Fotografaram-se os recipientes (com água) sob vista superior (alta resolução) e, posteriormente, obteve-se o número de juvenis em cada tratamento após a análise das imagens no software UTHSCSA Image Tool 3.0.

As diferenças significativas entre as médias dos tratamentos dos testes de toxicidade, com diferentes doses, foram verificadas nas análises de variância (ANOVA, $p < 0.05$). A comparação das médias dos tratamentos com o tratamento controle foi realizada pelo teste de Dunnett. Assim, estabeleceram-se os valores da NOEC (No Observed Effect Concentration) e LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) dos testes de toxicidade.

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Caracterização física e química dos solos

A maioria das amostras era composta por solos ácidos, com pH variando de 4 a 7, com média de 5 (Tabela 3). A maior parte dos solos era de textura argilosa, com teor de argila entre 201 e 729 g kg⁻¹, média de 504 g kg⁻¹. Entretanto em alguns solos os teores de areia foram elevados variando de 137 a 764 g kg⁻¹ com média de 364 g kg⁻¹. Considerando os teores médios, a classe textural predominante foi a franco-argilo-arenosa. Os valores médios dos índices de intemperização Ki e Kr foram 0,9 e 0,2 respectivamente, indicando solos altamente intemperizados (RESENDE; SANTANA, 1988). A CTC efetiva (CTC_e) média foi 39 mmol_c kg⁻¹, e CTC total (pH 7,0) teve valor médio de 66 mmol_c kg⁻¹. Os teores de carbono orgânico (CO) em geral foram elevados do que a maioria dos solos tropicais (média 28 g kg⁻¹).

Os teores de argila e CO influenciam a capacidade do solo em reter e complexar os EPTs catiônicos (ALLEONI et al., 2005).

Os teores médios de óxidos de Al, Fe e Mn cristalinos (DCB) foram 16; 81; e 0,6 g kg⁻¹, respectivamente. Os teores de óxidos amorfos (oxalato de amônio) foram 5,3; 56; e 1,5 para Al, Fe e Mn, respectivamente. Os teores de Fe total variaram de 17 a 1063 g kg⁻¹, com média de 432 g kg⁻¹, sendo a maioria dos solos classificados como ricos em ferro (acima de 360 g kg⁻¹) (EMBRAPA, 2006).

2.3.2 Teores de elementos potencialmente tóxicos nos solos

A maioria dos teores dos elementos potencialmente tóxicos nos solos da bacia do Guamium foi menor do que o valor de referência qualidade (VRQ) (CONAMA, 2009), com exceção do As e do Cu (Tabela 4). De forma geral, os teores médios dos EPTs dos solos da bacia do Guamium foram próximos às médias nacionais e internacionais (tabela 4). Biondi (2010) obteve os VRQs de solso pernambucanos menores do que os encontrados na bacia do Guamium. Resultados semelhantes foram obtidos por Santos; Alleoni (2012) que também observaram teores menores em solos de Mato Grosso e de Rondônia, exceto para Cd, Co e Cu (Tabela 4).

Tabela 3 – Análise descritiva dos atributos físicos e químicos das amostras de solos (0 – 0,2 m). (n=30)

Variável	Média	Mínimo	Máximo	Mediana	Desvio Padrão
pH _(CaCl2)	5,4	4,3	7,0	5,4	0,7
mmol_c kg⁻¹					
Ca	21,9	4,6	65,2	21,3	12,7
Mg	11,9	1,1	38,5	10,7	8,3
K	3,1	0,1	8,9	3,1	2,2
Al ⁺³	2,1	0,0	15,3	0,4	4,1
H + Al	28,8	0,1	63,7	28,1	14,0
CTC	65,7	48,3	106,8	64,8	12,8
CTC _e	38,9	19,8	107,0	34,3	18,6
mg kg⁻¹					
P	17,8	0,5	46,9	11,8	14,7
As	7,7	1,5	18,3	6,9	4,1
Cd	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Co	4,4	0,4	14,4	3,9	3,3
Cr	30,2	15,9	51,7	28,8	8,5
Cu	33,2	12,2	94,9	28,4	19,9
Ni	9,8	0,2	34,8	6,5	10,1
Pb	16,8	3,2	32,0	15,4	9,2
Zn	33,4	13,2	79,4	27,6	19,5
g kg⁻¹					
CO	27,9	10,8	45,5	28,2	8,1
Areia	364	137	764	325	168
Silte	133	34	200	144	45
Argila	504	201	729	541	144
Fe ₂ O ₃ _{DCB}	81,1	27,2	142,5	79,9	32,1
Al ₂ O ₃ _{DCB}	16,2	9,1	23,9	17,4	4,3
MnO _{DCB}	0,6	0,2	1,2	0,5	0,3
Fe ₂ O ₃ _{OX}	55,9	0,0	160,9	51,5	34,2
Al ₂ O ₃ _{OX}	5,3	0,2	8,5	4,9	1,8
MnO _{OX}	1,5	0,0	2,2	1,5	0,4
SiO ₂ _{AS}	170,1	65,0	232,0	175,0	42,4
Al ₂ O ₃ _{AS}	193,9	79,4	268,9	197,3	46,6
Fe ₂ O ₃ _{AS}	432,4	17,5	1063,4	413,7	221,7
MnO _{AS}	0,6	0,2	1,2	0,5	0,3
V%	54	10	100	57	22
Ki	0,9	1,5	2,7	1,5	0,4
Kr	0,2	0,7	1,1	0,7	0,2

CTC – capacidade de troca catiônica, CTC_e – Capacidade de troca catiônica efetiva, CO – carbono orgânico, AS – Ataque sulfúrico-alcálico, DCB – ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, OX – Oxalato de amônio, LQ – limite de quantificação (0,51 mg kg⁻¹)

Tabela 4 – Teores naturais médios dos elementos potencialmente tóxicos em solos (0 – 0,2 m) da bacia do Guamium comparados com dados compilados da literatura internacional

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹							
Austrália ⁽¹⁾	20,0	1,0	-	100,0	100,0	60,0	150	1400
China ⁽¹⁾	9,2	0,1	-	53,9	20,0	23,4	23,6	67,7
Irlanda ⁽²⁾	5,2	0,5	-	49,5	16,9	13,5	30,4	70,3
EUA ⁽¹⁾	0,1 - 93	1,6	20,0	37,0	17,0	13,0	16,0	48,0
SP ⁽³⁾	2,75	0,5	15,7	22,7	53,3	13,0	11,1	45,6
MG ⁽⁴⁾	3,8 - 50,6	0,5	16,5	100,1	30,9	30,1	3,9	13,1
PR ⁽⁵⁾	_(¹¹)	0,1	23,8	105,0	141,7	34,1	23,2	75,2
ES ⁽⁶⁾	6,8	<LD ⁽⁹⁾	8,6	41,0	5,5	6,6	8,8	22,6
PE ⁽⁷⁾	0,44	0,62	3,5	27,1	7,2	6,0	10,7	22,5
RO e MT ⁽⁸⁾	-	<LD	20	39	17	1,3	8,1	6,8
Guamium	7,7	<LQ ⁽¹⁰⁾	4,4	30,2	33,2	9,84	16,8	33,4

⁽¹⁾ Chen et al. (1991) e Guilherme et al. (2005). ⁽²⁾ Salonen; Korkka-Niemi, 2007 ⁽³⁾ Cetesb (2001) ⁽⁴⁾ Caires, (2009). ⁽⁵⁾ MINEROPAR (2005) ⁽⁶⁾ Paye, (2008). ⁽⁷⁾ Biondi(2010) ⁽⁸⁾ Santos; Alleoni (2012). ⁽⁹⁾ Abaixo do limite de detecção. ⁽¹⁰⁾ Abaixo do limite de quantificação. ⁽¹¹⁾ Dados não avaliados. LD -

2.3.2.1 Arsênio

As médias dos teores de As nos solos da Bacia do Guamium na camada superficial (0 - 0,2 m) variaram de 3,7 a 17,6 mg kg⁻¹, com média de 7,7 mg kg⁻¹. Todos os solos apresentaram valores superiores ao VRQ (CETESB, 2005), e maiores que o VP em três solos (GX-1, LV-1 e LV-2) (Tabelas 3 e 5). Esses valores são menores apenas que os obtidos em Minas Gerais (CAIRES, 2009). Rochas de textura mais fina, como xistos e sedimentos de argila, podem apresentar teores mais elevados, na ordem de 10 – 15 mg kg⁻¹ fazendo com que os solos oriundos de rochas sedimentares argilosas apresentem teores significativos de As, dependendo do tipo de sedimento que as originou (O'NEILL, 1990).

A bacia do Guamium está localizada sob três grandes formações geológicas: Formação Serra Geral (rochas ígneas), Formação Corumbataí (rochas sedimentares) e Formação Irati (rochas sedimentares) (Figura 7). Como não houve correlação (Pearson) com a profundidade (Tabela 6), indicando baixa influência das ações antrópicas, esse resultado pode ser indicação de contribuição do material de origem. O material de origem é um dos principais componentes na distribuição dos

EPTs (OLIVEIRA et al., 1999). Caires (2009) também encontrou relação positiva entre a concentração de As e a sequência litológica para solos do Estado de Minas Gerais, sendo que solos derivados de arenitos apresentaram maiores teores de As. Por outro lado há relatos de presença de As no ribeirão de Guamium (dados não publicados). Sendo assim, o elevado teor de As nos pontos S05, 09 e S10 pode estar relacionado a esse fato, pois essas amostras foram coletadas próximas do ribeirão do Guamium. Na bacia do Rio Riou Mort, na França, foi observada contribuição de bacias localizadas a montante dos pontos amostrados (COYNEL et al., 2008; BODÈNAN et al., 2004; COURTIN-NOMADE et al., 2003). O ponto S10 pode ser considerado o mais crítico, pois é o mais próximo do ribeirão. Além disso, em ambiente de baixo potencial redox, há predomínio da forma As^{+3} , a qual é a mais tóxica e móvel. Além disso, também ocorre dissolução redutiva dos óxidos de Fe e Al, aumentando a disponibilidade do As (McLAUGHLIN et al., 2011),

O As pode escoar para os rios, percolar para as águas subterrâneas ou ser absorvido pelas plantas, podendo entrar na cadeia alimentar e causar sérios riscos à saúde humana. Ele tem se tornado uma das grandes preocupações ambientais devido ao seu potencial mutagênico e carcinogênico e ao aumento do número de áreas contaminadas. No Brasil, na região do Quadrilátero Ferrífero, no estado das Minas Gerais, foi relatado elevado teor de As em corpos d'água receptores de drenagem ácida de rejeitos minerais (MATSCHULLAT et al., 2000).

Tabela 5 – Teores dos elementos potencialmente tóxicos dos principais solos da Bacia do Guamium extraídos pelo método EPA-3051a (média de três pontos)

(continua)

Solo	Profundidade	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	Cm	-----mg kg ⁻¹ -----							
GX-1	0 – 10	18,3*	<LQ**	6,2	27,4	44,0	12,6	3,5	77,7
	10 – 20	17,0*	<LQ	6,8	28,6	35,4	10,1	3,2	59,0
	20 – 30	15,5*	<LQ	5,2	28,2	28,6	6,6	2,9	73,7
	30 – 40	15,3*	<LQ	5,0	28,6	27,9	6,9	2,6	61,6
	40 – 60	15,2*	<LQ	5,0	28,2	30,5	7,7	2,3	32,8
	60 – 90	13,2	<LQ	4,6	32,0	28,6	13,7	2,0	33,2
	90 - 120	15,6*	<LQ	3,4	47,5	26,2	16,5	25,8	23,4
GX-2	0 - 10	9,3	<LQ	6,8	35,8	40,0	23,8	30,9	31,6
	10 - 20	9,3	<LQ	6,9	34,5	42,3	27,1	31,9	32,9
	20 - 30	9,2	<LQ	7,6	37,0	44,6	29,2	32,1	33,5
	30 - 40	9,0	<LQ	7,7	39,8	45,6	36,0	30,7	35,7
	40 - 60	6,4	<LQ	6,3	35,7	38,3	29,6	24,5	22,8
	60 - 90	8,1	<LQ	7,0	49,9	43,7	48,3	23,8	27,2
	90 - 120	15,3	<LQ	8,0	93,8	53,5	111,1	29,1	28,5
LV-1	0 - 10	14,8*	<LQ	2,6	38,2	51,0	5,7	13,8	48,0
	10 - 20	11,5	<LQ	2,4	36,6	44,8	4,0	13,5	29,8
	20 - 30	10,2	<LQ	2,1	35,2	42,4	2,4	13,2	27,0
	30 - 40	13,9	<LQ	2,4	38,5	42,5	5,8	12,9	28,0
	40 - 60	12,2	<LQ	2,4	30,8	42,6	5,2	12,6	26,4
	60 - 90	13,4	<LQ	2,4	29,3	45,5	6,4	12,3	29,7
	90 - 120	16,7*	<LQ	1,9	34,1	36,3	2,7	12,1	19,6
LV-2	0 - 10	8,0	<LQ	1,8	25,8	23,9	1,3	7,6	13,2
	10 - 20	2,0	<LQ	2,1	25,6	28,0	1,2	7,3	15,2
	20 - 30	10,3	<LQ	2,0	26,4	32,0	2,3	7,0	15,7
	30 - 40	9,3	<LQ	1,2	25,2	25,4	0,5	6,7	11,2
	40 - 60	8,5	<LQ	1,4	23,9	26,4	0,8	6,4	11,3
	60 - 90	13,0	<LQ	2,7	25,7	46,1	8,3	6,1	29,8
	90 - 120	2,3	<LQ	2,3	25,9	39,4	5,5	5,8	22,8
LV-3	0 - 10	15,8*	<LQ	3,2	23,0	27,9	6,9	5,5	23,3
	10 - 20	17,5*	<LQ	2,9	23,2	29,0	8,0	5,2	22,4
	20 - 30	17,2*	<LQ	3,0	23,4	30,2	9,2	4,9	26,0
	30 - 40	19,0*	<LQ	3,4	23,7	33,0	11,8	4,6	29,4
	40 - 60	15,3*	<LQ	2,7	21,3	27,2	7,3	4,3	26,4
	60 - 90	3,3	<LQ	3,0	21,4	28,3	7,7	4,0	23,2
	90 - 120	16,1*	<LQ	2,8	21,8	29,7	9,6	3,7	23,9
LV-4	0 - 10	1,5	<LQ	12,8	36,7	93,0*	34,8	30,5	64,7
	10 - 20	6,6	<LQ	14,4	35,4	94,9*	31,6	29,1	53,6
	20 - 30	6,3	<LQ	12,2	34,3	86,3*	25,8	27,9	49,2
	30 - 40	6,8	<LQ	12,2	35,0	86,6*	22,4	29,0	46,5
	40 - 60	6,2	<LQ	11,8	32,9	82,7*	21,1	25,3	45,4
	60 - 90	6,0	<LQ	10,4	32,1	81,2*	19,0	27,1	41,9
	90 - 120	1,2	<LQ	11,5	33,8	90,1*	25,7	26,7	44,1
LV-5	0 - 10	10,9	<LQ	4,3	50,3	28,3	20,9	32,0	27,2
	10 - 20	11,2	<LQ	4,7	51,7	29,3	26,0	31,8	28,1
	20 - 30	11,5	<LQ	4,3	51,2	27,3	22,1	32,9	25,9
	30 - 40	11,7	<LQ	4,3	49,2	21,7	14,2	29,6	15,4
	40 - 60	8,6	<LQ	4,4	47,3	20,2	12,0	28,1	17,5
	60 - 90	7,8	<LQ	4,7	49,9	22,8	16,1	28,9	19,5
	90 - 120	8,1	<LQ	5,0	51,6	24,1	16,9	29,8	20,4

Tabela 5 – Teores dos elementos potencialmente tóxicos dos principais solos da Bacia do Guamium extraídos pelo método EPA-3051a (média de três pontos) (conclusão)

Solo	Profundidade	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	cm	-----mg kg ⁻¹ -----							
LVA-1	0 - 10	6,0	<LQ	0,4	15,9	18,2	0,2	18,0	18,4
	10 - 20	6,7	<LQ	0,5	17,6	14,9	1,5	17,7	17,1
	20 - 30	6,3	<LQ	0,5	18,5	13,3	0,8	17,4	11,6
	30 - 40	6,1	<LQ	0,5	18,0	13,2	2,2	17,1	15,1
	40 - 60	6,5	<LQ	1,0	15,3	12,3	1,0	16,8	14,1
	60 - 90	8,1	<LQ	0,6	18,1	13,5	1,3	16,5	10,9
	90 - 120	4,4	<LQ	0,3	13,3	11,2	-0,1	16,2	8,7
LVA-2	0 - 10	7,2	<LQ	1,4	26,4	19,0	3,2	15,9	22,4
	10 - 20	7,6	<LQ	1,7	29,3	20,5	3,4	15,6	21,8
	20 - 30	7,7	<LQ	1,7	34,2	21,9	4,9	15,3	23,3
	30 - 40	7,7	<LQ	1,3	30,7	22,6	2,6	15,0	26,3
	40 - 60	8,7	<LQ	1,4	32,0	22,4	3,6	14,7	22,7
	60 - 90	8,6	<LQ	1,6	36,7	23,0	4,4	14,4	25,9
	90 - 120	8,9	<LQ	1,7	37,4	23,3	4,5	14,1	24,1
LVA-3	0 - 10	7,7	<LQ	4,5	36,2	13,4	9,3	14,8	17,4
	10 - 20	7,1	<LQ	4,3	37,5	12,2	6,8	15,3	13,8
	20 - 30	8,2	<LQ	4,4	41,3	12,8	8,0	15,6	16,1
	30 - 40	1,3	<LQ	4,6	42,3	13,4	10,7	16,0	15,3
	40 - 60	1,1	<LQ	4,4	39,0	10,3	5,6	13,9	11,9
	60 - 90	6,9	<LQ	4,7	43,3	12,2	7,4	14,9	13,2
	90 - 120	7,0	<LQ	4,4	41,7	11,1	4,3	16,4	11,1
NV-1	0 - 10	5,0	<LQ	6,7	31,6	29,4	10,1	22,1	79,4
	10 - 20	4,6	<LQ	5,9	26,5	28,5	7,2	21,8	49,0
	20 - 30	4,8	<LQ	4,5	24,9	30,9	5,8	21,5	35,1
	30 - 40	6,2	<LQ	5,4	30,9	35,6	8,8	21,2	37,2
	40 - 60	6,8	<LQ	5,1	25,2	33,7	9,6	20,9	38,6
	60 - 90	6,3	<LQ	5,1	34,3	36,5	11,2	20,6	39,9
	90 - 120	6,2	<LQ	4,4	32,0	33,3	7,8	20,4	35,8
NV-2	0 - 10	3,6	<LQ	4,6	29,0	36,7	5,3	20,1	39,8
	10 - 20	3,8	<LQ	5,1	25,0	40,7	6,1	19,8	46,3
	20 - 30	3,1	<LQ	4,6	24,6	42,6	6,5	19,5	32,3
	30 - 40	3,3	<LQ	5,2	33,5	38,4	6,0	19,2	34,6
	40 - 60	2,4	<LQ	4,5	27,6	27,3	2,5	18,9	24,3
	60 - 90	4,4	<LQ	3,4	32,0	45,0	5,3	18,6	33,9
	90 - 120	4,6	<LQ	3,8	30,8	48,8	7,1	18,3	34,2
PVA-1	0 - 10	5,8	<LQ	3,7	30,0	29,1	8,1	11,8	40,2
	10 - 20	6,5	<LQ	2,1	23,1	19,2	2,3	11,5	18,7
	20 - 30	5,0	<LQ	1,9	22,0	15,1	1,6	11,2	13,7
	30 - 40	4,6	<LQ	2,1	21,8	14,2	0,6	10,9	15,8
	40 - 60	4,7	<LQ	1,9	24,3	14,9	0,7	10,6	10,6
	60 - 90	5,8	<LQ	1,7	27,2	17,4	0,8	10,3	12,3
	90 - 120	1,9	<LQ	1,8	23,1	19,1	1,5	10,0	12,9
PVA-2	0 - 10	5,9	<LQ	2,0	20,7	19,6	1,0	9,7	15,0
	10 - 20	6,6	<LQ	3,0	21,8	21,8	3,0	9,4	19,7
	20 - 30	7,3	<LQ	2,5	25,2	21,9	2,5	9,1	20,3
	30 - 40	7,4	<LQ	1,8	23,2	20,8	1,4	8,8	12,4
	40 - 60	7,2	<LQ	1,8	21,8	20,0	1,2	8,5	11,2
	60 - 90	5,7	<LQ	1,5	21,6	16,3	0,5	8,2	7,2
	90 - 120	6,7	<LQ	1,6	20,6	17,9	0,8	7,9	11,8

* Teores acima do VP (CONAMA, 2009); ** Limite de quantificação (0,51 mg kg⁻¹)

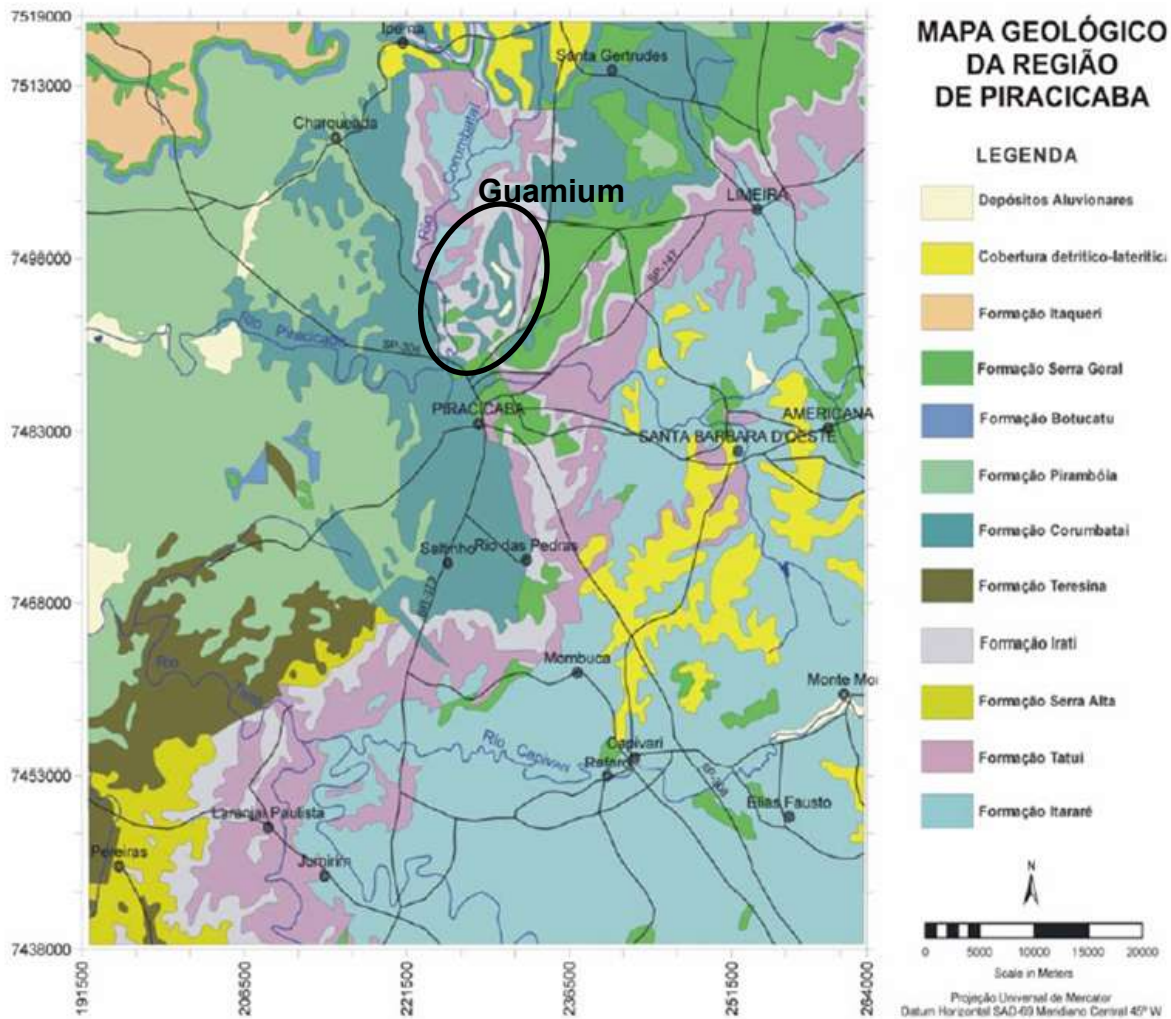


Figura 7 - Mapa geológico da região de Piracicaba-SP em que se verificam as principais formações geológicas (Fonte: Nascimento, 2007)

Os teores de As, de forma geral, se correlacionaram positivamente com os óxidos de Alumínio mal cristalizados (Al_2O_{3Ox}) e com Ni e Pb, porém com baixos coeficientes (Tabela 6). As principais correlações significativas dos teores de As são com os teores de óxidos e hidróxidos de Fe e de Al (LIN; WU, 2001; McBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1985), com o potencial redox, pH, teor e tipo de argila e matéria orgânica os quais afetam a sua disponibilidade e seu estado de oxidação (WALTHAM; EICK, 2002). Biondi (2010) não encontrou nenhuma relação do teor de As com outros atributos de solos pernambucanos, enquanto Caires (2009) observou correlação de As com argila, areia, Cd, Co, Cu, Fe, Pb e Zn em Argissolos e Latossolos mineiros. Salonen et al. (2007) verificaram que os teores de As em 100 solos na Finlândia correlacionaram significativamente com o material de origem e

com teores de outros elementos químicos (Ba, Co, Fe, Mg, Na, Ti e V), sendo que materiais de origem mais argilosos apresentaram maiores teores de As em comparação com os arenosos. Todavia Salonen et al. (2007) não encontraram correlação entre os teores de MO e de As. Cantoni (2010) encontrou correlação positiva do teor de As de 58 amostras de solos paulistas da pedoteca do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) com teores de areia grossa, argila, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Al total e Fe total. Por outro lado, a correlação foi negativa com a soma de bases.

Analisando as amostras separadamente por tipo de solo, observam-se correlações com coeficientes mais elevados (Tabelas 7, 8, 9, 10 e 11). No Gleissolo (Tabela 7) houve correlação positiva do teor de As com o pH, teor de Argila, óxidos de Fe cristalinos, óxidos de Al amorfos e cristalinos e com o Zn. Por outro lado, foi verificada correlação negativa entre os teores de As e de areia e de Pb. No Latossolo Vermelho (Tabela 8) houve correlação positiva com o teor de argila. No entanto, houve correlação negativa com óxido de Ferro amorfo, silte, areia e com Co, Cu Ni, Pb e Zn, porém os coeficientes foram baixos. No Latossolo Vermelho-Amarelo (Tabela 9) o teor de As correlacionou positivamente com os teores de argila, Cu e Zn, e negativamente com o teor de areia, mas novamente os coeficientes foram baixos. No Nitossolo (Tabela 10) o teor de As apenas correlacionou com os teores de óxidos amorfos de Al e com Ni e Pb. Já no Argissolo (Tabela 11) não houve correlação do elemento com nenhum atributo do solo.

A correlação do As com os óxidos de Fe e com a argila pode ser atribuída ao fato de o As ligar-se fortemente à superfície dos hidróxidos de Fe e de Al e argilominerais do tipo 1:1 como a caulinita, sendo esses atributos fatores responsáveis pela adsorção e sua consequente permanência no solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1985), sendo também observadas por outros autores (CANTONI, 2010; SMEDLEY; KININNURGH, 2002; CHEN et al., 2002). Garcia-Sanches; Alvarez-Ayuso (2003) não encontraram correlação do As com nenhum atributo de solos pouco intemperizados na Espanha, com exceção do material de origem sendo considerado o atributo que mais influencia a distribuição do As no solo. Esses solos eram derivados de granitos e rochas metamórficas hidrotermicamente alteradas que pareciam constituir uma anomalia geoquímica.

Tabela 6 – Correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,05$) entre os teores de EPTs e atributos dos solos (n=98)

	Prof.	pH	CO	CTC	Argila	Silte	Areia	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe ₂ O ₃ DCB	Al ₂ O ₃ DCB	MnO DCB	Fe ₂ O ₃ OX	Al ₂ O ₃ OX	MnO OX
As	-0,11	-0,14	0,20	0,13	0,36	0,11	-0,36	1,00												
Co	-0,03	0,41	-0,07	-0,10	0,04	0,41	-0,14	-0,12	1,00											
Cr	0,15	-0,16	-0,04	0,03	-0,02	0,11	0,00	0,19	0,41	1,00										
Cu	0,06	0,40	-0,19	-0,30	0,35	0,29	-0,40	-0,04	0,83	0,24	1,00									
Ni	0,12	0,01	-0,15	-0,08	-0,06	0,39	-0,04	0,13	0,64	0,76	0,53	1,00								
Pb	-0,02	0,08	0,03	0,02	-0,26	0,13	0,20	-0,29	0,58	0,56	0,44	0,57	1,00							
Zn	-0,20 ¹	0,54	0,27	0,14	0,20	0,49	-0,30	0,15	0,67	0,14	0,65	0,32	0,22	1,00						
Fe₂O₃_{DCB}	0,11	0,22	-0,25	-0,36	0,74	0,16	-0,72	0,26	0,38	0,08	0,70	0,15	0,03	0,38	1,00					
Al₂O₃_{DCB}	0,01	-0,13	-0,18	-0,12	0,60	0,26	-0,62	0,40	-0,10	-0,15	0,08	-0,02	-0,42	-0,02	0,43	1,00				
MnO_{DCB}	-0,29	0,39	0,31	0,17	0,00	0,54	-0,14	0,16	0,57	0,18	0,49	0,33	0,32	0,60	0,29	-0,06	1,00			
Fe₂O₃_{OX}	-0,03	0,48	-0,14	-0,28	0,35	0,20	-0,38	-0,07	0,73	0,12	0,81	0,26	0,37	0,50	0,70	0,15	0,39	1,00		
Al₂O₃_{OX}	0,13	-0,09	-0,02	-0,10	0,45	-0,10	-0,39	0,35	0,23	0,20	0,35	0,08	0,08	0,24	0,52	0,34	-0,02	0,49	1,00	
MnO_{OX}	-0,31	0,50	0,18	0,06	-0,07	0,31	-0,01	-0,10	0,30	-0,02	0,25	0,08	0,26	0,42	0,08	-0,15	0,53	0,32	-0,01	1,00

¹ significativo a $p < 0,05$ (em negrito)

Tabela 7 – Correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,05$) entre os teores dos EPTs e atributos do Gleissolo (n=14)

	Prof.	pH	CO	CTC	Argila	Silte	Areia	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe ₂ O ₃ DCB	Al ₂ O ₃ DCB	MnO DCB	Fe ₂ O ₃ OX	Al ₂ O ₃ OX	MnO OX
As	0,05	0,59	0,49	-0,11	0,69	-0,31	-0,71	1,00												
Co	-0,28	-0,70	-0,37	0,10	-0,85	0,58	0,85	-0,45	1,00											
Cr	0,68 ¹	-0,49	-0,73	-0,51	-0,34	0,00	0,37	-0,04	0,39	1,00										
Cu	-0,06	-0,83	-0,42	-0,01	-0,88	0,59	0,88	-0,36	0,91	0,58	1,00									
Ni	0,52	-0,64	-0,77	-0,41	-0,57	0,19	0,60	-0,20	0,61	0,96	0,76	1,00								
Pb	0,15	-0,72	-0,48	-0,06	-0,68	0,21	0,71	-0,70	0,55	0,50	0,62	0,56	1,00							
Zn	-0,57	0,36	0,69	0,29	0,36	-0,04	-0,39	0,64	-0,13	-0,45	-0,21	-0,44	-0,68	1,00						
Fe₂O₃DCB	-0,19	0,80	0,63	0,00	0,76	-0,47	-0,76	0,87	-0,46	-0,26	-0,48	-0,40	-0,68	0,62	1,00					
Al₂O₃DCB	-0,10	0,75	0,53	-0,33	0,68	-0,46	-0,68	0,82	-0,41	-0,21	-0,44	-0,32	-0,77	0,60	0,78	1,00				
MnO_{DCB}	-0,72	-0,24	0,32	0,80	-0,43	0,56	0,39	-0,39	0,43	-0,46	0,26	-0,28	0,27	0,14	-0,16	-0,46	1,00			
Fe₂O₃OX	-0,31	0,60	0,69	0,09	0,60	-0,38	-0,61	0,33	-0,56	-0,64	-0,61	-0,72	-0,39	0,35	0,52	0,43	0,15	1,00		
Al₂O₃OX	0,05	0,84	0,51	-0,05	0,95	-0,48	-0,97	0,75	-0,76	-0,42	-0,82	-0,61	-0,81	0,53	0,77	0,73	-0,33	0,55	1,00	
MnO_{OX}	-0,66	-0,25	0,26	0,48	-0,43	0,29	0,43	-0,51	0,42	-0,38	0,29	-0,22	0,47	-0,09	-0,19	-0,50	0,85	0,18	-0,46	1,00

¹ significativos a $p < 0,05$ (em negrito)

Tabela 8 – Correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,05$) entre os teores dos EPTs e atributos do Latossolo Vermelho (n=35)

	Prof.	pH	CO	CTC	Argila	Silte	Areia	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe ₂ O ₃ DCB	Al ₂ O ₃ DCB	MnO DCB	Fe ₂ O ₃ OX	Al ₂ O ₃ OX	MnO OX
As	-0,29	-0,38¹	0,30	0,29	0,52	-0,34	-0,38	1,00												
Co	0,05	0,62	-0,24	-0,25	-0,32	0,51	0,10	-0,54	1,00											
Cr	-0,15	-0,12	0,37	0,30	-0,56	-0,04	0,59	-0,08	0,25	1,00										
Cu	0,13	0,80	-0,31	-0,43	-0,18	0,30	0,05	-0,50	0,91	0,06	1,00									
Ni	-0,02	0,32	-0,05	0,01	-0,39	0,47	0,19	-0,42	0,89	0,50	0,72	1,00								
Pb	-0,05	0,24	0,10	0,06	-0,60	0,26	0,50	-0,39	0,71	0,84	0,51	0,84	1,00							
Zn	-0,01	0,58	-0,07	-0,18	-0,12	0,31	-0,01	-0,35	0,85	0,18	0,91	0,79	0,54	1,00						
Fe₂O₃_{DCB}	0,22	0,83	-0,44	-0,66	0,08	0,00	-0,08	-0,24	0,45	-0,13	0,65	0,15	0,15	0,44	1,00					
Al₂O₃_{DCB}	0,03	0,05	-0,27	-0,15	0,45	0,06	-0,49	0,32	-0,22	-0,61	-0,19	-0,34	-0,56	-0,26	0,03	1,00				
MnO_{DCB}	-0,24	0,76	0,10	-0,20	-0,13	0,06	0,11	-0,18	0,53	0,19	0,70	0,31	0,37	0,62	0,73	-0,25	1,00			
Fe₂O₃_{OX}	0,01	0,84	-0,31	-0,45	-0,27	0,32	0,13	-0,41	0,83	0,15	0,83	0,63	0,56	0,66	0,71	-0,03	0,68	1,00		
Al₂O₃_{OX}	-0,18	0,39	0,02	-0,13	-0,32	-0,03	0,34	-0,06	0,54	0,52	0,46	0,61	0,64	0,50	0,23	-0,18	0,41	0,63	1,00	
MnO_{OX}	-0,32	0,43	0,06	-0,20	-0,20	-0,21	0,30	-0,01	0,19	0,10	0,30	0,16	0,13	0,32	0,31	-0,01	0,46	0,38	0,65	1,00

¹ significativo a $p < 0,05$ (em negrito)

Tabela 9 – Correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,05$) entre os teores dos EPTs e atributos do Latossolo Vermelho Amarelo (n=21)

	Prof.	pH	CO	CTC	Argila	Silte	Areia	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe ₂ O ₃ DCB	Al ₂ O ₃ DCB	MnO DCB	Fe ₂ O ₃ OX	Al ₂ O ₃ OX	MnO OX
As	0,04	-0,07	-0,09	0,34	0,45	0,31	-0,44	1,00												
Co	0,02	-0,01	-0,30	0,14	-0,23	-0,30	0,25	-0,26	1,00											
Cr	0,13	-0,27	-0,42	0,33	0,24	0,00	-0,21	-0,01	0,86	1,00										
Cu	-0,08	-0,27	-0,10	0,44	0,86	0,63	-0,86	0,54	-0,39	0,07	1,00									
Ni	-0,13	0,01	-0,18	0,31	-0,08	-0,07	0,08	-0,16	0,89	0,87	-0,14	1,00								
Pb	-0,27	0,51	0,39	-0,63	-0,55	-0,35	0,54	-0,10	-0,51	-0,73	-0,32	-0,56	1,00							
Zn	-0,24	-0,13	-0,07	0,48	0,79	0,58	-0,79	0,50	-0,21	0,21	0,94	0,06	-0,39	1,00						
Fe₂O₃DCB	0,03	-0,42	-0,03	0,44	0,81	0,62	-0,81	0,42	-0,35	0,00	0,75	-0,23	-0,36	0,74	1,00					
Al₂O₃DCB	-0,03	-0,36	0,01	0,42	0,69	0,70	-0,72	0,29	-0,43	-0,10	0,70	-0,20	-0,27	0,61	0,61	1,00				
MnO_{DCB}	-0,38	0,20	0,12	0,33	0,01	0,07	-0,02	-0,17	0,81	0,75	-0,11	0,78	-0,44	0,09	-0,06	-0,22	1,00			
Fe₂O₃OX	-0,17	-0,17	0,00	0,84	0,49	0,54	-0,52	0,30	0,33	0,49	0,42	0,48	-0,65	0,51	0,42	0,42	0,52	1,00		
Al₂O₃OX	0,45 ¹	-0,76	-0,21	0,53	0,85	0,69	-0,85	0,38	-0,33	0,04	0,63	-0,23	-0,48	0,48	0,71	0,79	-0,26	0,38	1,00	
MnO_{OX}	-0,38	0,17	0,01	0,14	0,01	0,16	-0,04	-0,02	0,09	0,08	0,10	0,16	-0,04	0,14	0,03	0,44	0,21	0,41	0,11	1,00

¹ significativo a $p < 0,05$ (em negrito)

Tabela 10 – Correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,05$) entre os teores dos EPTs e atributos do Nitossolo (n=14)

	Prof.	pH	CO	CTC	Argila	Silte	Areia	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe ₂ O ₃ DCB	Al ₂ O ₃ DCB	MnO DCB	Fe ₂ O ₃ OX	Al ₂ O ₃ OX	MnO OX
As	0,36	0,24	-0,45	0,07	0,34	0,31	-0,44	1,00												
Co	-0,63¹	0,63	0,25	0,70	-0,52	0,55	0,43	0,19	1,00											
Cr	0,47	-0,10	-0,44	-0,06	0,19	-0,29	-0,13	0,25	-0,02	1,00										
Cu	0,39	-0,57	-0,27	-0,37	0,73	-0,42	-0,68	-0,12	-0,59	0,18	1,00									
Ni	0,12	0,33	-0,34	0,34	0,24	0,39	-0,36	0,83	0,50	0,32	-0,04	1,00								
Pb	-0,48	0,71	0,29	0,69	-0,30	0,66	0,16	0,54	0,77	-0,16	-0,69	0,57	1,00							
Zn	-0,44	0,58	0,25	0,87	-0,22	0,55	0,10	0,23	0,77	0,11	-0,29	0,53	0,63	1,00						
Fe₂O₃DCB	0,71	-0,56	-0,57	-0,59	0,72	-0,23	-0,71	0,33	-0,65	0,21	0,79	0,21	-0,50	-0,43	1,00					
Al₂O₃DCB	0,07	-0,39	-0,08	-0,34	0,15	-0,25	-0,10	0,09	-0,29	-0,20	-0,10	-0,16	-0,11	-0,39	0,20	1,00				
MnO_{DCB}	-0,75	0,39	0,51	0,39	-0,71	0,34	0,68	-0,38	0,64	-0,18	-0,56	-0,18	0,40	0,24	-0,80	-0,36	1,00			
Fe₂O₃OX	-0,26	-0,45	0,29	-0,04	0,39	0,13	-0,45	0,14	-0,08	-0,38	0,29	0,02	0,08	-0,15	0,27	0,19	-0,05	1,00		
Al₂O₃OX	0,76	-0,18	-0,69	-0,44	0,63	-0,08	-0,66	0,78	-0,41	0,29	0,38	0,50	-0,08	-0,27	0,78	0,14	-0,73	0,14	1,00	
MnO_{OX}	-0,62	0,67	0,38	0,51	-0,44	0,48	0,35	0,18	0,65	-0,40	-0,58	0,13	0,77	0,43	-0,59	-0,17	0,54	0,23	-0,29	1,00

¹ significativo a $p < 0,05$ (em negrito)

Tabela 11 – Correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,05$) entre os teores dos EPTs e atributos do Argissolo (n=14)

	Prof.	pH	CO	CTC	Argila	Silte	Areia	As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe ₂ O ₃ DCB	Al ₂ O ₃ DCB	MnO DCB	Fe ₂ O ₃ OX	Al ₂ O ₃ OX	MnO OX
As	-0,38	0,26	-0,14	0,34	-0,07	0,13	0,02	1,00												
Co	-0,62¹	0,73	0,65	0,52	-0,32	0,51	0,15	0,15	1,00											
Cr	-0,17	0,41	0,43	0,28	0,16	0,01	-0,17	-0,01	0,58	1,00										
Cu	-0,39	0,44	0,18	0,38	0,14	0,33	-0,27	0,33	0,79	0,58	1,00									
Ni	-0,48	0,58	0,51	0,38	-0,19	0,30	0,08	0,11	0,91	0,70	0,87	1,00								
Pb	-0,48	0,37	0,74	0,16	-0,41	0,09	0,40	-0,40	0,46	0,50	0,09	0,46	1,00							
Zn	-0,56	0,64	0,55	0,45	-0,30	0,38	0,17	0,11	0,94	0,68	0,82	0,96	0,54	1,00						
Fe₂O₃DCB	0,37	-0,31	-0,44	-0,09	0,83	-0,10	-0,83	-0,08	-0,21	0,09	0,26	-0,08	-0,36	-0,17	1,00					
Al₂O₃DCB	0,10	-0,07	0,07	-0,08	0,34	-0,02	-0,34	-0,07	0,02	0,53	-0,02	-0,04	0,06	-0,06	0,14	1,00				
MnO_{DCB}	-0,42	0,54	0,76	0,30	-0,77	0,06	0,78	-0,31	0,41	0,20	-0,16	0,27	0,77	0,40	-0,72	-0,09	1,00			
Fe₂O₃OX	0,38	0,02	-0,25	0,09	0,02	0,06	-0,05	0,18	-0,14	-0,35	-0,08	-0,14	-0,62	-0,20	-0,05	-0,36	-0,27	1,00		
Al₂O₃OX	0,77	-0,62	-0,30	-0,53	0,80	-0,36	-0,70	-0,39	-0,45	0,07	-0,14	-0,23	-0,16	-0,34	0,62	0,12	-0,51	0,09	1,00	
MnO_{OX}	0,06	0,12	-0,11	0,09	-0,21	0,49	0,04	0,20	0,33	-0,12	0,27	0,24	-0,41	0,25	-0,21	-0,18	-0,08	0,75	-0,21	1,00

¹ significativos a $p < 0,05$ (em negrito)

Houve baixa correlação negativa dos teores de As com a distância da nascente do Guamium (Tabela 12), ou seja, houve diminuição na concentração de As à medida que os pontos coletados se aproximavam de área urbana/industrial (Figura 8), indicando que o material de origem foi um dos principais contribuintes para os elevados teores de As. A nascente do Guamium situa-se em área rural com pequenos fragmentos de mata e de áreas agrícolas, sendo o ponto amostrado mais próximo o S04. O ponto mais distante da nascente é o S01, localizado em área urbana na sede da Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios (APTA), sendo a distância entre os dois pontos foi de aproximadamente 15,5 km. Coyne et al. (2009) encontraram grande contribuição antrópica na concentração de As ao estudar a bacia Riou Mort, na França, a qual é altamente poluída, principalmente devido à liberação de gases da atividade de mineração. Segundo os autores, uma forma de controlar entrada de As na bacia seria analisar a composição do carvão utilizado, além de controlar a eficiência no controle de emissão dos gases (GOODARZI, 2002). Em estudo realizado na principal bacia que abastece Beijing, China, foram encontrados valores bem maiores que o VRQ da região, no solo e principalmente na água. Esses valores foram relacionados à mineração de ouro e ferro (LUO et al., 2010).

Tabela 12 – Correlação de Pearson com valores significativos ($p < 0,05$) entre os teores dos EPTs e a distancia da nascente (n=14)

As	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
-0,57*	0,14	-0,23	0,03	-0,14	-0,04	0,18

*Significativo

2.3.2.2 Cádmio

Todas as amostras ficaram abaixo do limite de quantificação (LQ = 0,51 mg kg⁻¹) (Tabelas 3 e 5). Resultados semelhantes também foram observados para outros solos de São Paulo (CETESB, 2001), Espírito Santo (PAYE, 2008), Minas Gerais (CAIRES, 2009), Pernambuco (BIONDI, 2010) Mato Grosso e Rondônia (SANTOS; ALLEONI, 2012). Todavia Caires (2010) e Biondi (2010) encontraram valores superiores ao VP estabelecido pela Cetesb (2005).

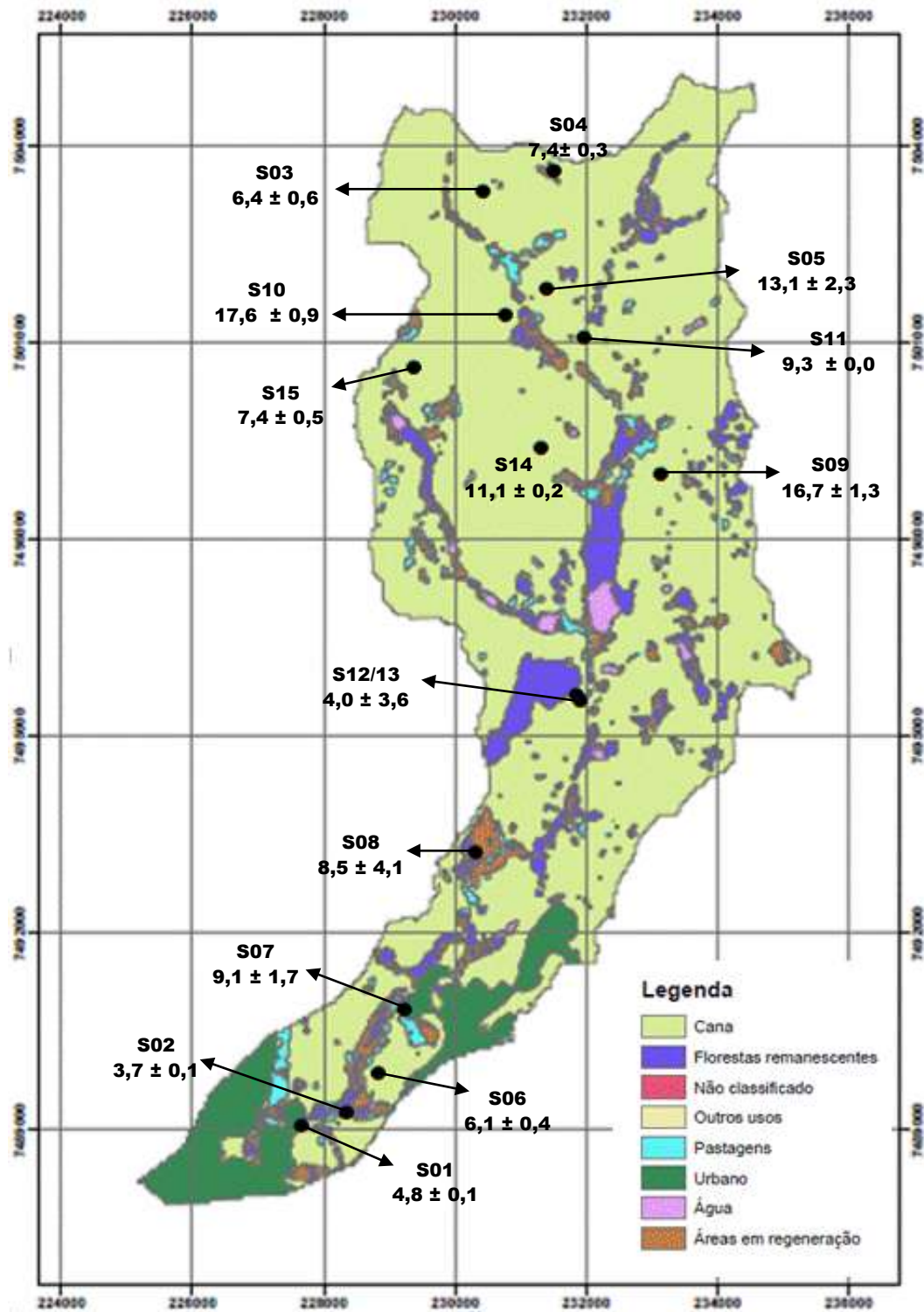


Figura 8 – Distribuição dos teores de As (mg kg^{-1}) na Bacia do Guamium na camada superficial (0 – 0,2 m). \pm significa desvio padrão. Fonte: BioGeotec

O cádmio (Cd) é altamente móvel no solo e de baixa abundância na natureza (NAIDU et al., 1994). A média de Cd nas rochas é de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e no solo

entre 0,06 e 1,1 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS, 2000). Entretanto, mesmo em baixas concentrações, possui elevada toxicidade à plantas e a outros organismos (DAS et al., 1997). Solos derivados de rochas sedimentares, em média, apresentam teores de Cd entre 0,3 e 1,0 mg kg⁻¹, valores superiores ao de rochas ígneas (0,1 a 0,3 mg kg⁻¹) (ALLOWAY, 1990). Esperava-se que os solos localizados sobre a formação Botucatu (rochas sedimentares) e a formação Irati (rochas sedimentares) tivessem teores superiores aos solos sobre a formação Serra Geral (rochas ígneas), todavia essa relação não foi observada para os solos da Bacia do Guamium. O Cd é retido no solo por meio de ligações não específicas ou pela formação de esfera externa (MATOS et al., 2001; ARAÚJO et al., 2002; PIERANGELI et al., 2004). Sendo assim, o Cd pode ser lixiviado no processo de intemperismo. Moreira; Alleoni (2010) estudaram adsorção competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos paulistas e observaram que o Cd foi o menos retido na maioria dos solos. Outros autores também observaram baixo teor de Cd no solo, como de 0,01 mg kg⁻¹ para os solos do estado da Flórida (CHEN; MA, 1998), e de 0,66 mg kg⁻¹ para Latossolos brasileiros (CAMPOS, 2003). Por outro lado, ele é pouco retido pelos colóides orgânicos e minerais do solo, possuindo baixa afinidade com os óxidos de Fe e de Mn. Sua solubilidade aumenta em condições ácidas, logo o baixo teor de Cd no solo pode estar relacionado ao processo de intemperização dos solos, onde o Cd é lixiviado (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Dias et al. (2001) observaram maior teor de Cd na camada superficial do que na subsuperficial de latossolos ácidos. Segundo Dias et al. (2001), esse fato foi devido aos baixos teores de matéria orgânica e à presença de grandes quantidades de óxidos de ferro e de alumínio na camada subsuperficial.

2.3.2.3 Cobalto

Os valores de Co na camada superficial (0 – 0,2 m) nos solos da Bacia do Guamium variam de 0,5 a 13,6 mg kg⁻¹ com média de 4,4 mg kg⁻¹ (Tabelas 3 e 5). A média para os solos paulistas foi 15,6 mg kg⁻¹ (CETESB, 2001). Entretanto, 66% dos resultados analisados pela Cetesb foram menores que 7,5 mg kg⁻¹. Maiores concentrações de Co, com médias de 44 e 11,8 mg kg⁻¹ respectivamente foram encontrados nas regiões de Ribeirão Preto e de Pariquera-Açu, em São Paulo. Os estados de Minas Gerais (CAIRES, 2009), Paraná (MINEROPAR, 2005), Mato Grosso e Rondônia (SANTOS; ALLEONI, 2012) também apresentaram elevados

teores de Co. Por outro lado, nos estados do Espírito Santo e Pernambuco observaram-se menores concentrações, com valores médios de 6,0 e 8,5 mg kg⁻¹ respectivamente (BIONDI, 2010; PAYE, 2008). Caires (2009) sugeriu a seguinte sequência para o aumento da concentração de Co nos solos de acordo com o material de origem:

Metamórfica / Ígnea < Argilitos / Siltitos = Xisto < Máficas e Ultramáficas < Basaltos.

Os teores de Co se correlacionaram de forma geral com a maioria dos atributos do solo (Tabela 6). As correlações com Cu, Ni, Zn e óxido de ferro amorfo apresentaram os maiores valores de coeficiente de correlação ($r = 0,83; 0,64; 0,67$ e $0,73$; respectivamente). A estreita correlação entre os teores de Co, Cu e Ni já foi observada por outros autores (SANTOS; ALLEONI, 2012; BIONDI, 2010). Isso indica que esses metais ocorrem conjuntamente nos materiais de origem como elementos acessórios da biota (ALLOWAY, 1990). Nos Nitossolos (S01 e S02) e nos Argissolos (S06 e S07) (Tabelas 10 e 11) houve correlação negativa com a profundidade, indicando possível ação antrópica, pois as maiores concentrações foram encontradas nas camadas superficiais. Esses quatro pontos (S01, S02, S06 e S07) são os mais próximos da zona urbana, sendo dois deles dentro da área da APTA. Todavia os valores ainda estiveram abaixo do VRQ (Tabela 5). Todos os solos apresentaram correlações positivas dos teores de Co com os de óxidos de Al, Fe e Mn (Tabelas 7, 8, 9, 10 e 11). Os óxidos de Fe e Mn adsorvem fortemente e influenciam a distribuição do Co nos solos e sedimentos (ALLOWAY; JACKSON, 1991). Durante o intemperismo o Co é oxidado e pode substituir o Mn na estrutura cristalina dos minerais (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2000).

Não houve correlação entre a distância da nascente e os teores de Co (Tabela 12). O ponto que apresentou a maior concentração foi o S12, localizado na beira da estrada próximo à cultura da cana-de-açúcar e de pequenos sítios (Figura 9). Entretanto, a maior concentração foi igual ao VRQ obtido pela Cetesb em solos paulistas (CETESB, 2005). Coynel et al. (2009) também detectaram valores próximos ao VRQ da região na bacia Riou Mort. Nas bacias hidrográficas da Galícia, Espanha, também foram encontradas concentrações próximas ao VRQ paulista, todavia esses valores não se correlacionaram com o material de origem (CARRAL et al., 1995).

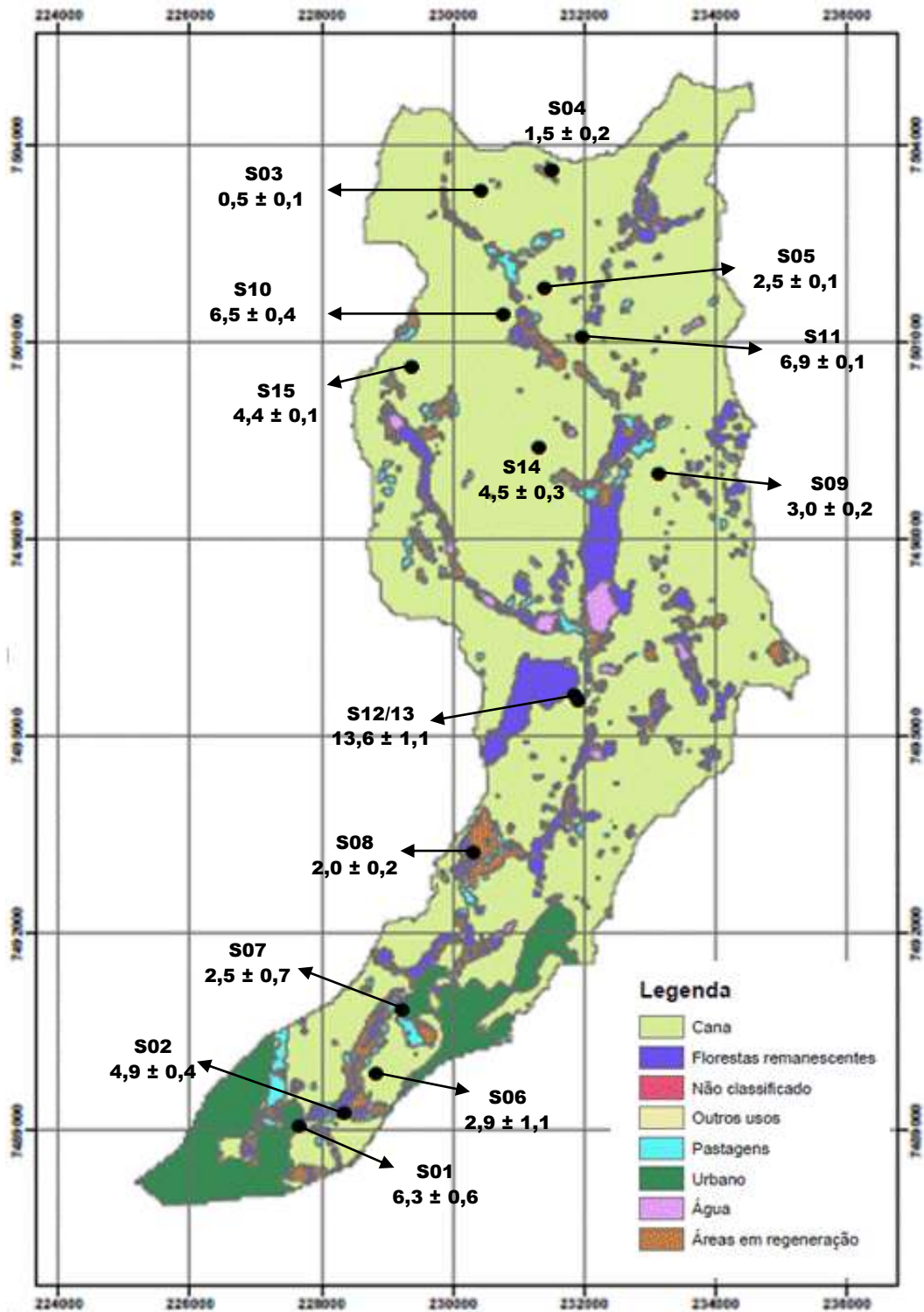


Figura 9 – Distribuição dos teores de Co (mg kg^{-1}) na Bacia do Guamium na camada superficial (0 – 0,2 m). \pm significa desvio padrão. Fonte: BioGeotec

2.3.2.4 Cromo

Os teores de Cr na camada superficial (0 0,2 m) variaram de 16,8 a 51,0 mg kg^{-1} com média de 30,2 mg kg^{-1} (Tabela 3 e 5), sendo superior a média encontrada

em solos paulistas pela Cetesb, em 2001, porém menor que o VRQ. Na região de Ribeirão Preto também foram encontradas concentrações acima do VRQ, mas abaixo do VP (CETESB, 2001). Em comparação com outros estados, os teores da Bacia do Guamium foram próximos ao encontrados no Espírito Santo (PAYE, 2008), Mato Grosso e Rondônia (SANTOS; ALLEONI, 2012), Pernambuco (BIONDI, 2010), porém menores que os observados nas Minas Gerais (CAIRES, 2009) e no Paraná (MINEROPAR, 2005). O Cr pode ser encontrado no solo com Cr^{3+} e Cr^{6+} , sendo a forma trivalente mais comum no ambiente, porém a forma hexavalente é mais tóxica que as demais formas do Cr (ASTDR, 2000; BERGMANN, 1992; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

De forma geral, o teor de Cr se correlacionou positivamente com os de Co, Cu, Ni e Pb (Tabela 6), o que possivelmente esteve relacionado ao material de origem (LUO et al., 2010). No Gleissolo houve correlação positiva com a profundidade (Tabela 7). Na maioria dos solos há predomínio de Cr^{3+} devido à rápida redução de Cr^{6+} (solúvel) para Cr^{3+} (insolúvel). Na água, o Cr pode estar tanto na forma trivalente ou hexavalente (SCHIRMER et al., 2009). A forma hexavalente ocorre em condições alcalinas, enquanto a forma trivalente predomina em ambientes de maior acidez (BOUROTTE et al., 2009). Devido ao efeito do pH baixo no ambiente, a forma tóxica do cromo é favorecida tornando-se disponível no ambiente, ou seja, a oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+} é beneficiada (CAMERA, 2011). Nas amostras do Gleissolo as médias do pH foram de 6,0 e 4,9 para o GX1 e GX2 respectivamente, indicando perda do Cr, o que pode ocasionar contaminação da água, uma vez que os dois pontos coletados situavam-se próximos ao Ribeirão do Guamium. Além disso, também houve correlação negativa com os teores de matéria orgânica e de óxidos amorfos de ferro. O Cr é complexado pela MO e adsorvido pelos óxidos (McBRIDE, 1994). No Nitossolo não houve correlação com nenhum atributo do solo (Tabela 10).

Não houve correlação entre a distância e os teores de Cr (Tabela 12). Luo et al. (2010) encontraram elevados valores de Cr na bacia do condado de Miyun, China, devido a mineração do ferro. Por outro lado, em um estudo em uma bacia do sudeste de Michigan, Murray et al. (2004) encontraram maiores concentrações de Cr na área industrial em comparação com os teores encontrados em zonas comerciais e residenciais.

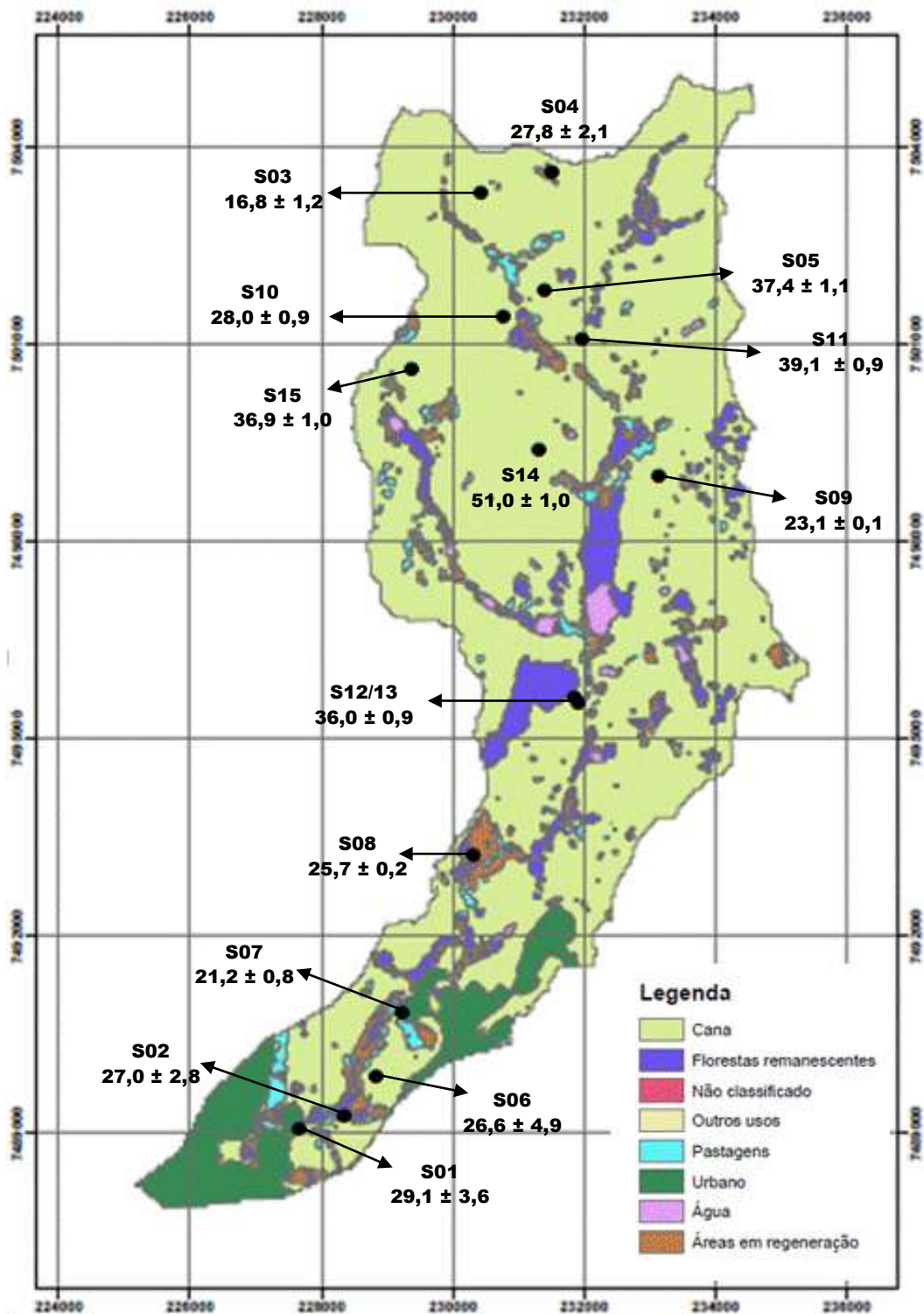


Figura 10 – Distribuição dos teores de Cr (mg kg⁻¹) na Bacia do Guamium na camada superficial (0 – 0,2 m). ± significa desvio padrão. Fonte: BioGeotec

2.3.2.5 Cobre

O Cu foi o elemento que apresentou as mais altas concentrações na Bacia do Guamium, variando de 12,8 a 94,0 mg kg⁻¹ com média de 33,2 mg kg⁻¹ nas camadas superficiais (0 - 0,2 m) (Tabelas 3 e 5). O teor mais elevado foi observado no Latossolo, sendo este maior que o VP estabelecido pela Cetesb para solos paulistas (2005). O Cu tende a acumular no horizonte superficial dos solos, sendo adsorvido de forma específica pelos óxidos de Al, Fe e Mn, pela argila e húmus, e a elevação do pH aumenta a sua retenção. A origem do Cu nos solos da bacia do Guamium pode ser relacionada ao material de origem, pois os solos apresentaram concentração similar de Cu até 1,2 m de profundidade. CHAIGNON; HINSINGER (2003) e NACHTIGALL et al. (2007) relatam que também pode haver contribuição antrópica devido à aplicação de resíduos orgânicos e inorgânicos, fertilizantes e defensivos agrícolas como fungicidas à base de cobre. Por outro lado, a formação de complexos organometálicos pode aumentar a mobilidade do metal favorecendo a lixiviação do Cu no perfil do solo (McBRIDE, 1997).

Campos et al. (2003) também encontraram valores elevados de Cu em Latossolos de diversas regiões do Brasil, com teores variando de 3 a 238 mg kg⁻¹, sendo as concentrações mais elevadas derivadas de rochas máficas. Para o estado de São Paulo os teores variaram de 3,0 a 393 mg kg⁻¹, com média de 53,3 mg kg⁻¹, sendo as concentrações mais elevadas encontradas na região de Ribeirão Preto. A média da região de Piracicaba foi de 34,6 mg kg⁻¹ (CETESB, 2001). Os estados das Minas Gerais (CAIRES, 2009) e Paraná (MINEROPAR, 2005) apresentam elevadas concentrações de Cu, enquanto Espírito Santo (PAYE, 2008), Pernambuco (BIONDI, 2010), Mato Grosso e Rondônia (SANTOS; ALLEONI, 2012) apresentaram médias menores que a da Bacia do Guamium.

Houve correlações entre os teores de Cu e a maioria dos atributos do solo (Tabela 6), porém não houve correlação com o teor de MO. A interação do Cu com a MO tem sido reportada com umas das mais importantes formas de retenção do Cu no solo (NOGUEIROL et al., 2004; BIBAK, 1994; HOELGREM et al. 1993). Todavia diversos autores também não encontraram correlação entre eles (SANTOS; ALLEONI, 2012; SILVEIRA; ALLEONI; CHANG, 2008; KUO et a., 1983). O Cu também se correlacionou com os óxidos de Al, Fe e Mn foram, porém com baixo coeficiente ($r < 0,5$), com exceção do óxido de ferro amorfo ($r = 0,81$). Diversos autores observaram que o Cu é um elemento com alta afinidade pelos minerais de

argila (SILVEIRA; ALLEONI; CHANG, 2008; MURRAY et al., 2004; FORBES et al., 1976).

A região da bacia do Guamium é caracterizada pela extensa área cultivada com cana de açúcar e em menor grau de milho. Todavia não houve correlação entre a distância e os teores de Cu (Tabela 12). Assim como para o cobalto, a maior concentração de Cu também foi observada no ponto S12 (Figura 11). Todavia para o Cu o valor excedeu o VP (CETESB, 2005). As altas concentrações de Cu podem ser atribuídas às ações antrópicas como aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas, uma vez que o ponto se localiza próximo a áreas de cultivo de cana de açúcar, porém a contribuição do material de origem não pode ser descartada. Na bacia Riou Mort foi observada maior concentração de Cu em áreas próximas à minas em comparação a áreas mais distantes (COYNEL et al., 2009). Tota et al. (2010), encontraram concentrações superiores a 150 mg kg^{-1} em área próxima a indústrias metalúrgicas da Albânia. Observaram também que a concentração diminuía conforme se distanciava do local, indicando contaminação antrópica.

2.3.2.6 Níquel

O Ni foi encontrado com concentrações entre $0,8$ a $33,2 \text{ mg kg}^{-1}$, com média de $9,8 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabelas 3 e 5) Essa faixa de variação está de acordo com o levantamento realizado pela Cetesb (2001), no qual a concentração de Ni para o estado de São Paulo variou de $1,6$ a $73,5 \text{ mg kg}^{-1}$ com média de $13,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Segundo Andrade (2011), sua distribuição está ligada à matéria orgânica, óxidos amorfos e frações de argila, sendo que a matéria orgânica complexa o Ni e torna-o imóvel. Além disso, o teor de Ni no solo também é influenciado pelo pH (BERTON, 1992). Os teores de Ni não correlacionaram com o de MO, enquanto com os óxidos o coeficiente foi baixo. Mas correlacionou com todos os EPTs, principalmente com Cu e Cr (Tabela 6). Minas Gerais (CAIRES, 2009) e Paraná (MINEROPAR, 2005) foram as regiões brasileiras que apresentam os maiores teores de Ni nos solos.

Não houve correlação entre a distância da nascente e os teores de Ni (Tabela 12). Assim como no caso do Cu, as maiores concentrações foram observadas nos pontos S11 e S12 (Figura 12). A associação entre esses elementos pode ser indicação de atividade humana ou características pedogenéticas (MARTÍN et al., 2008; FACCHINELLI et al., 2001). Murray et al. (2004) observaram maiores concentrações de Ni em áreas industriais comparadas com as áreas residenciais em

Michigan, EUA. Além disso, os elevados teores de Ni também podem estar associados à aplicação de fertilizantes e defensivos agrícolas além das recomendações técnicas (LUO et al., 2010).

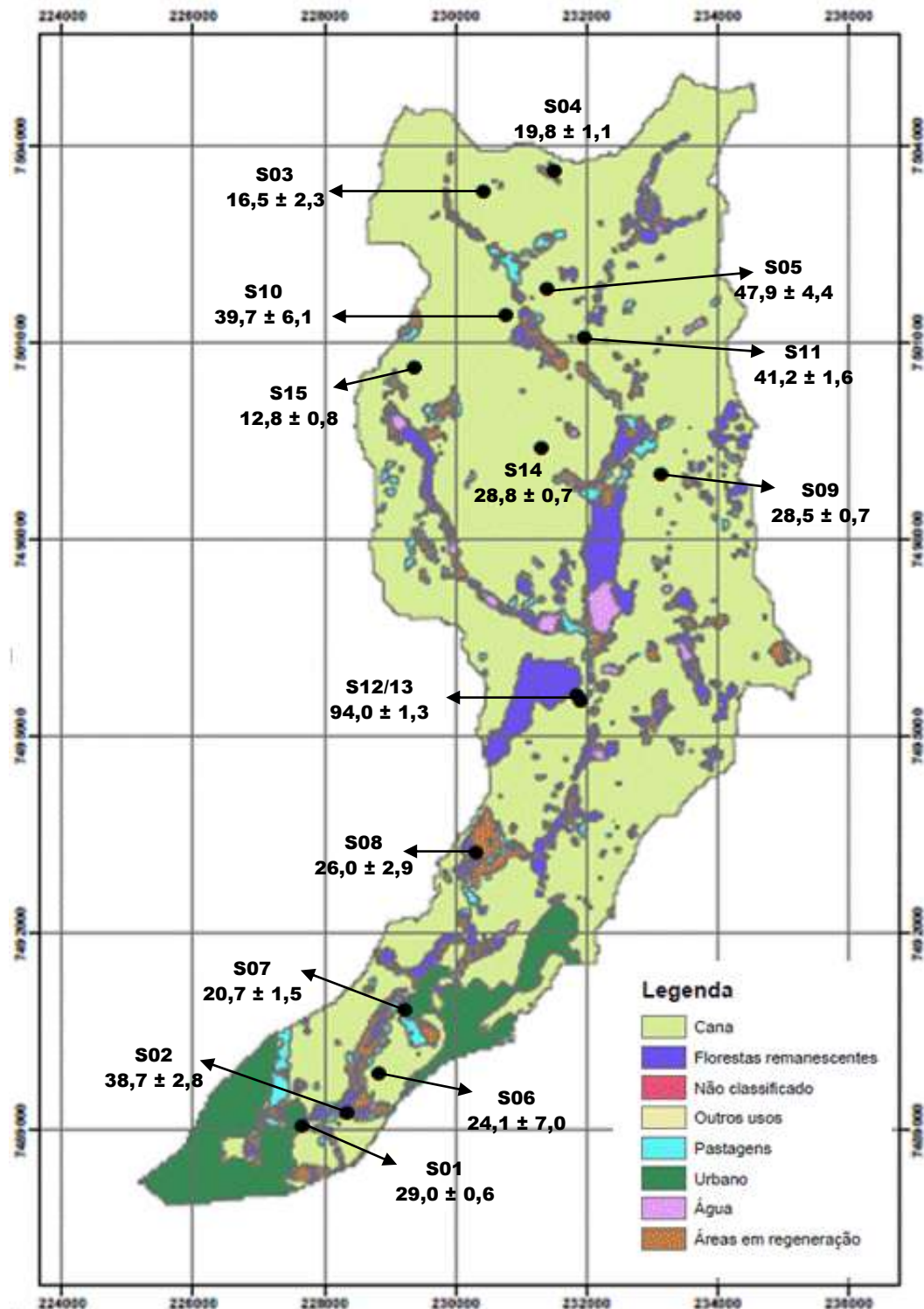


Figura 11 – Distribuição dos teores de Cu (mg kg⁻¹) na Bacia do Guamium na camada superficial (0 – 0,2 m). ± significa desvio padrão. Fonte: BioGeotec

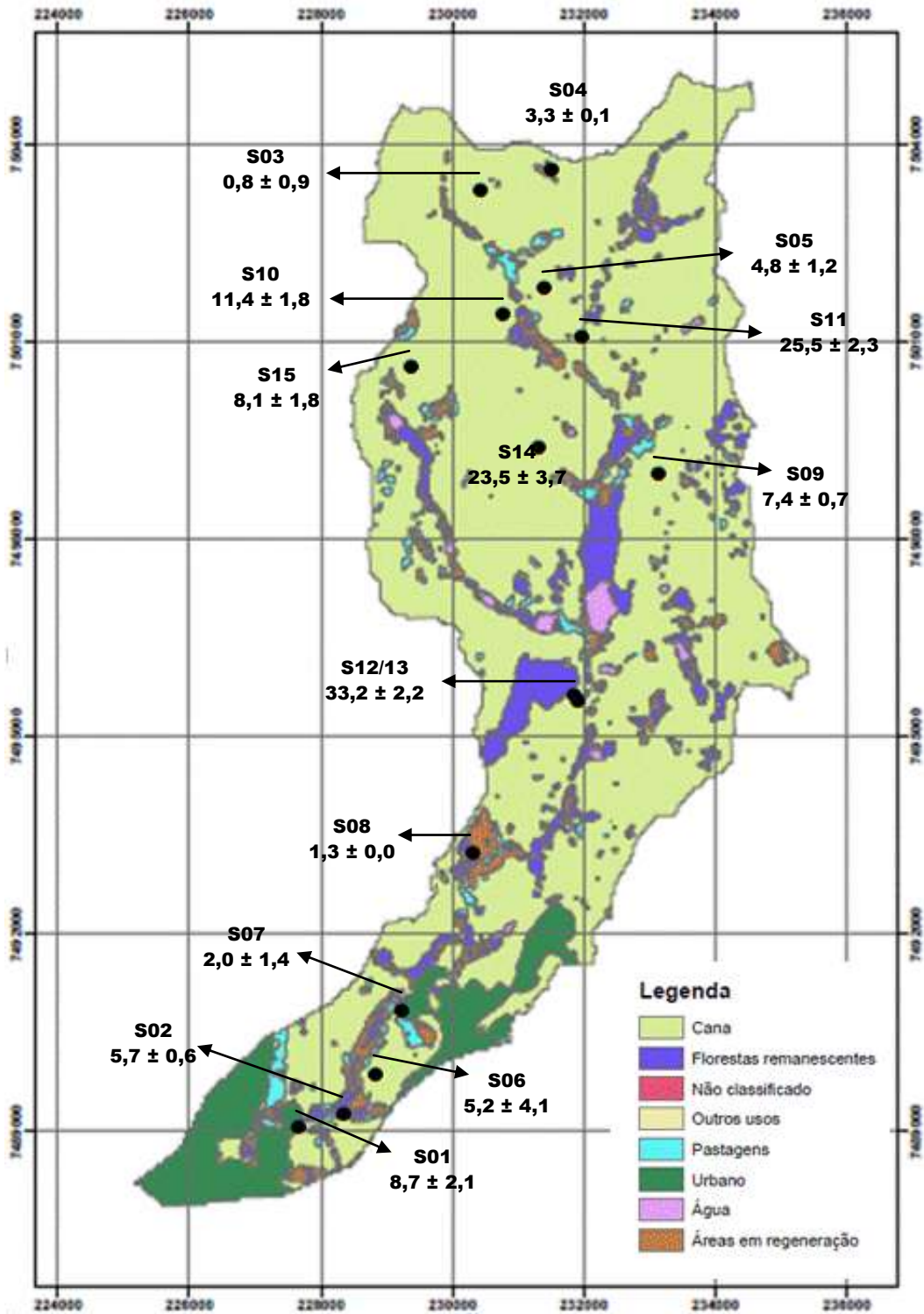


Figura 12 – Distribuição dos teores de Ni (mg kg⁻¹) na Bacia do Guamium na camada superficial (0 - 0,2 m). ± significa desvio padrão. Fonte: BioGeotec

2.3.2.7 Chumbo

Os teores de Pb nas camadas superficiais nos solos da Bacia do Guamium variaram de 3,3 a 31,9 mg kg⁻¹ com média de 16,8 mg kg⁻¹ (Tabelas 3 e 5). Os valores estiveram próximos da média para solos paulistas (CETESB, 2001). Todavia a concentração nos pontos S11 e S12 foram maiores que o VRQ podendo indicar contaminação (CETESB, 2005). Santos; Alleoni (2012) estudaram solos do Mato Grosso e de Rondônia e também encontraram valores similares ao desse estudo. Paye (2008) e Mineropar (2005) também obtiveram concentrações próximas para os solos dos estados do Espírito Santo e do Paraná, respectivamente. Por outro lado, os teores de Pb em Minas Gerais foram bem menores, sendo o Cd e Pb os elementos com menores concentrações nesse estado (CAIRES, 2008).

O teor de Pb apresentou baixa correlação com os teores de argila e de óxidos de Al, Fe e Mn (Tabela 6). O chumbo é retido primeiramente nas cargas negativas das superfícies dos colóides do solo, como as argilas e óxidos de Al, Fe e Mn. Entretanto, o Pb pode formar ligações estáveis, pois possui raio iônico semelhante ao do K e pode substituí-lo na estrutura cristalina de rochas silicatadas (ALLOWAY, 1990). Neste caso, ele passa a fazer parte da superfície dos colóides e torna-se pouco disponível para as plantas. Sua liberação para a solução do solo é governada por princípios de produtos de solubilidade, sendo afetada por mudanças nas condições do meio, tais como pH, propriedades de superfície dos constituintes do solo e força iônica da solução (PIERANGELI et al., 2001). No Gleissolo, no Latossolo Vermelho Amarelo e no Nitossolo houve correlação negativa com a argila ($r > 0,5$) (Tabelas 7, 9 e 10), indicando que o Pb liga-se a esses colóides diminuindo sua disponibilidade. Por outro lado, houve correlação positiva com o pH ($r > 0,5$). Pelo método EPA 3051a é extraída a fração "semi-total", extraindo o Pb adsorvido covalentemente. Diversos autores têm descrito que o aumento do pH aumenta a adsorção do Pb, logo diminuindo sua disponibilidade (APPEL; MA, 2002; ALTIN et al., 1999; McBRIDE, 1994; SPARKS, 1995). Logo, quando é realizada a extração, solos com pH mais elevados apresentaram maiores teores de Pb. Todavia o aumento do pH causa a solubilização da matéria orgânica, ocasionando decréscimo na adsorção dos metais (LOPES, 2009; ZHOU; WONG, 2000; JORDÃO et al., 2000).

Não houve correlação entre a distância e os teores de Pb (Tabela 12). As maiores concentrações foram observadas nos pontos S11, S12 e S 14 (Figura 13).

Na bacia do condado de Miyun, China, os teores de Pb estiveram abaixo do VRQ local, não sendo observada contaminação antrópica (LUO et al., 2010). Na bacia Riou Mort, França, foi observada baixa influência das ações antrópicas, principalmente devido ao uso de catalisadores nos escapamentos do carro, porém Coynel et al. (2009) notaram contribuição de rios a montante da bacia. Por outro lado, em Michigan, foi observada concentração de Pb mais de 100, 16 e 15,5 vezes o VRQ da região para área industrial, comercial e residencial, respectivamente (MURRAY et al., 2004). Segundo Murray et al. (2004), os altos níveis de Pb são provavelmente devido à deposição de poeira contendo Pb a partir de fontes, tais como tintas à base de Pb nas residências mais antigas, comuns em áreas urbanas e uso de gasolina com chumbo.

2.3.2.8 Zinco

As concentrações de Zn variaram de 14,2 a 68,4 mg kg⁻¹, com média de 33,4 mg kg⁻¹ na camada de 0-20 cm (Tabelas 3 e 5). As concentrações encontradas neste trabalho são menores que as encontradas pela Cetesb (2001), que na região de Ribeirão Preto encontrou concentrações de até 200 mg kg⁻¹. Todavia as concentrações mais elevadas das duas regiões são menores que o VP, mas maiores que o VRQ (CETESB, 2005). O teor médio de Zn dos solos da Bacia do Guamium foi menor que o encontrado no estado do Paraná (MINEROPAR, 2005), mas foi próximo aos dos solos do estado de Pernambuco (BIONDI, 2010) e maior que os de Espírito Santo (PAYE, 2008), Mato Grosso (SANTOS; ALLEONI, 2012), Minas Gerais (CAIRES, 2009) e Rondônia (SANTOS; ALLEONI, 2012).

O teor de Zn correlacionou com a maioria dos atributos do solo, apresentando correlações mais estreitas com os teores de Co e de Cu ($r = 0,67$ e $0,65$; respectivamente) (Tabela 6). A correlação positiva entre os teores desses metais indica uma origem comum (LUO et al., 2010). Outros autores também encontraram correlação entre os teores desses elementos (SANTOS; ALLEONI, 2012; BIONDI, 2010; LUO et al., 2010; CAIRES, 2009). Por outro lado, houve baixa correlação negativa com a profundidade, porém no Gleissolo e Argissolo a correlação foi maior ($r > 0,56$), indicando possível ação antrópica no local (Tabelas 7 e 11). O Zn pode ser complexado nos compostos orgânicos solúveis e retido no sítio da matéria orgânica (ADRIANO, 1986). Além disso, dependendo do pH, pode formar ligações eletrostáticas com a matéria orgânica e com os minerais de argila ou ser

complexado pela matéria orgânica além de ser adsorvido pelos óxidos (McBRIDE, 1994). Nesses solos também houve boa correlação com o teor de matéria orgânica.

Não houve correlação entre a distância e os teores de Zn (Tabela 12). As maiores concentrações foram observadas nos pontos S01, S10 e S12 (Figura 14). Na bacia do condado de Miyun os teores de Zn variaram ao longo da bacia indicando fontes variadas inclusive contaminação antrópica resultante da mineração de Fe, cromita e ouro. Além disso, fertilizantes e defensivos agrícolas foram considerados importantes fontes para o Zn (LUO et al., 2010). Em Michigan, os teores de Zn foram maiores na área industrial do que na comercial e residencial; além disso, os teores nas camadas subsuperficiais diferiram dos da camada superficial (MURRAY et al., 2004). Na bacia Riou Mort a extração de minérios foi responsável por 27% da concentração de Zn na bacia (COYNEL et al., 2009). Em Elbasani, Albânia, foi observada contaminação por Zn em uma área de metalurgia em um raio de até 20 km da área industrial (TOTA et al., 2010).

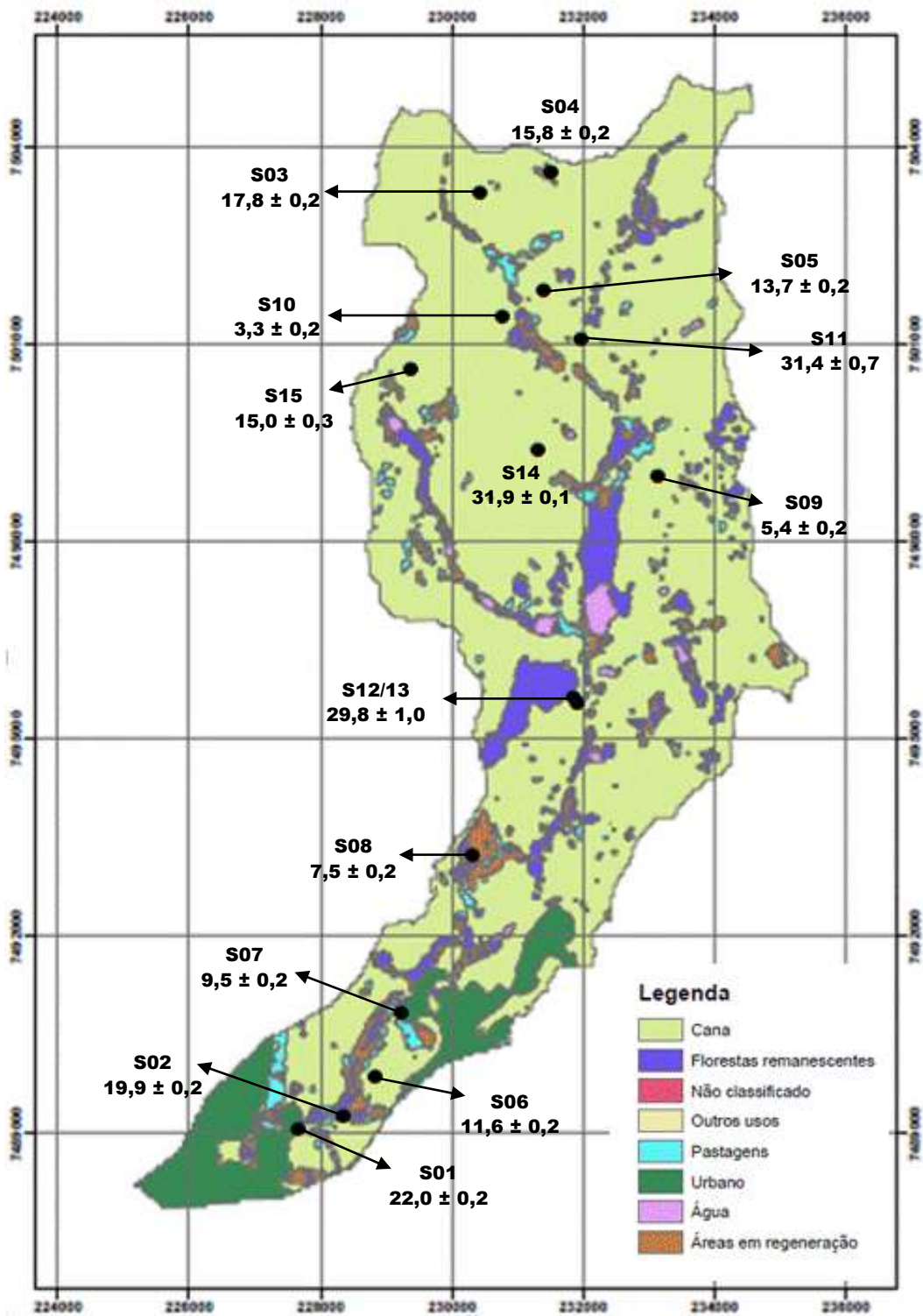


Figura 13 – Distribuição dos teores de Pb (mg kg⁻¹) na Bacia do Guamium na camada superficial (0 – 0,2 m). ± significa desvio padrão. Fonte: BioGeotec

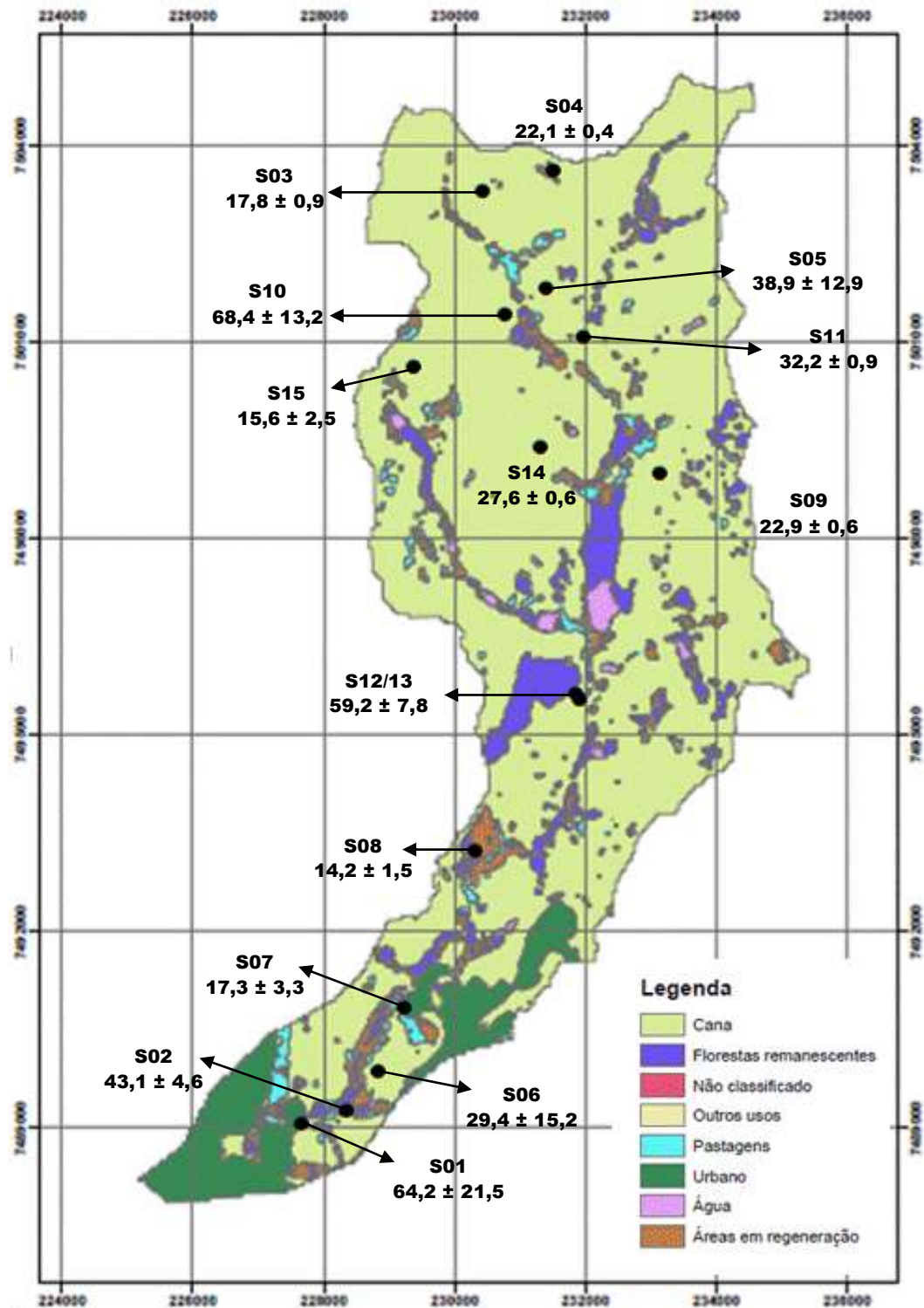


Figura 14 – Distribuição dos teores de Zn (mg kg⁻¹) na Bacia do Guamiu na camada superficial (0 – 0,2 m). ± significa desvio padrão. Fonte: BioGeotec

2.3.3 Estabelecimento dos valores de referência de qualidade (VRQ)

Os VRQs para as substâncias inorgânicas de ocorrência natural no solo são estabelecidos a partir de interpretação estatística dos resultados analíticos obtidos em amostras coletadas nos principais tipos de solo do Estado na profundidade de 0 – 0,2 m (CONAMA, 2009). Os VRQs são obtidos a partir dos percentis 75 (quartil superior) e 90 extraídos pelo método EPA 3051. Para a determinação do VRQs para a bacia do Guamium (Tabela 13) e posterior comparação com o VRQ paulista foi necessário excluir da matriz de dados os resultados discrepantes (outliers), identificados por método estatístico (Figura 15).

Conforme a resolução do Conama (2009), se todos os resultados analíticos de determinada substância forem menores do que o limite de quantificação praticável (LQP), o VRQ da substância será igual ao LQP, não sendo necessário o estabelecimento dos demais procedimentos de interpretação estatística. Logo, o VRQ para o Cd foi o LQP ($0,51 \text{ mg kg}^{-1}$).

Houve diferença entre o VRQs dos solos da Bacia do Guamium e o estabelecido pela Cetesb (2005). As maiores diferenças foram o As e o Ni, cujos P 90 foram muito próximos ao valor de prevenção (CETESB, 2005). Todavia os VRQs foram estabelecidos pela Cetesb a partir do P 75, o qual é menos restritivo que o P 90.

Em comparação com o VRQ estabelecido pela Cetesb (2005), os valores de As foram maiores. O P₇₅ foi aproximadamente três vezes ($9,3 \text{ mg kg}^{-1}$) maior que o VRQ paulista ($3,5 \text{ mg kg}^{-1}$), enquanto o P₉₀ ($14,8 \text{ mg kg}^{-1}$) esteve muito próximo do valor de prevenção (15 mg kg^{-1}) (Tabela 13). Em comparação com o VRQ do estado do Espírito Santo, os valores de P₉₀ são muito próximos, mas o quartil superior (P₇₅) foi maior que o da bacia do Guamium (PAYE et al., 2010). O VRQ do As do estado de São Paulo é um dos mais restritivos do mundo, sendo apenas menor que o dos EUA (CETESB, 2001). Na Holanda, o VRQ (29 mg kg^{-1}) é maior que o VP estabelecido pela Cetesb (2005). A França possui o maior VRQ (200 mg kg^{-1}).

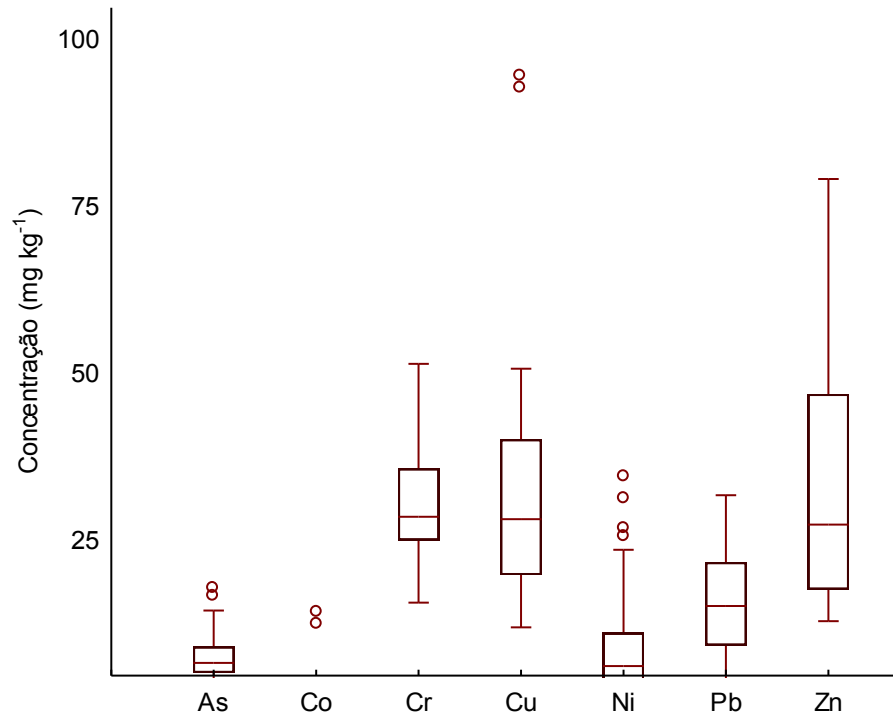


Figura 15 – Gráfico tipo Box-Plot dos teores naturais dos elementos potencialmente tóxicos dos solos da Bacia do Guamium, para identificação e exclusão dos valores discrepantes

Tabela 13 – Valores de referência de qualidade (VRQs) dos solos da Bacia do Guamium

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
	mg kg ⁻¹							
Média	6,9	<LQP	3,9	28,8	28,4	6,5	5,4	27,6
Mínimo	1,5	<LQP	0,4	15,9	12,2	0,17	3,2	13,2
Máximo	18,3	<LQP	14,4	51,7	94,9	34,8	32,0	79,4
P 75	9,3 (3,5)	0,5 ¹ (<0,5)	6,1 (13)	35,9 (40)	40,4 (35)	11,4 (13)	21,9 (17)	47,2 (60)
P 90	14,8	0,5	6,9	38,2	50,9	27,1	31,8	64,7

¹ Limite de quantificação praticável; Valores em entre parênteses correspondem ao P75 estabelecido pela Cetesb (2005)

O P₉₀ do VRQ para o Ni foi próximo ao VP estabelecido pela Cetesb (2005), porém o P₇₅ foi menor que o VRQ paulista (Tabela 13). Para os estados de Mato Grosso e Rondônia, o VRQ obtido com base no método EPA 3051 (HNO₃:HCl 3:1 v/v) são menores que o de SP e o obtido nesse estudo (SANTOS; ALLEONI, 2012). Contudo, os autores também utilizaram o método da Água Régia (HCl:HNO₃ 3:1 v/v) para obter o VRQ. Nesse caso, o valor obtido foi próximo ao VRQ paulista, todavia

menor que o da bacia do Guamium. No Espírito Santo, o VRQ recomendado (17,2 mg kg⁻¹) foi próximo ao do estado de São Paulo (PAYE et al., 2010). Solos asiáticos também apresentaram valores similares (SU; YANG, 2007).

O VRQ do Cu (P₉₀) foi próximo ao valor de prevenção. O P₇₅ também foi maior que o VRQ paulista (Tabela 13). Santos; Alleoni (2012) encontraram menores VRQs para MT e RO tanto em relação aos solos da bacia do Guamium quanto aos paulistas coletados pela Cetesb e cujos teores de EPTs foram extraídos pelo método EPA 3051. Todavia, o valor obtido foi próximo ao VRQ de SP quando o extrator utilizado foi Água Régia, porém menor que encontrado nesse estudo. Cancela et al. (2004) estudaram solos espanhóis e Cancela et al. (2002) estudaram solos holandeses e também observaram valores menores que os da Bacia do Guamium.

O VRQ do Pb (P₉₀) foi aproximadamente o dobro do VRQ de SP (Tabela 13). O VRQ do ES é 8,9 mg kg⁻¹ (PAYE et al., 2010), sendo esse valor menor que os obtidos pela Cetesb. Em MT e RO para ambos os extratores os valores foram menores que os da Bacia do Guamium, porém os VRQs obtidos pela Água Régia foram maiores que o de SP (SANTOS; ALLEONI, 2012). Comparado com o levantamento realizado por Fadigas et al. (2006), utilizando o quartil superior (P₇₅), o VRQ da bacia do Guamium foi semelhante. Nos solos asiáticos, o VRQ foi próximo ao do estado de SP (SU; YANG, 2007).

O VRQs de Cr e de Zn foram próximos aos obtidos pela Cetesb (2005) (Tabela 13). Nos estados de MT e de RO, o VRQ do Cr foi maior quando ambos os métodos foram utilizados (EPA 3051 e água régia), enquanto o VRQ do Zn foi menor (SANTOS; ALLEONI, 2012). Resultado semelhante também foi observado nos solos do ES e nos solos asiáticos (PAYE et al., 2010; SU; YANG, 2007). Para os solos holandeses e espanhóis, os VRQ de Cr e Zn são bem superiores aos obtidos nos estados brasileiros (CANCELA et al. 2004; CANCELA et al., 2002).

Tanto o P₇₅ quanto o P₉₀ do VRQ do Co foram menores que o da Cetesb (2005), sendo aproximadamente metade do VRQ paulista (Tabela 13). Esse valor é próximo ao valor obtido por Fadigas et al. (2006), que analisaram 162 amostras das principais classes de solos existentes no Brasil da pedoteca da Embrapa Solos (RJ) e para os solos asiáticos (SU; YANG, 2007). O valor obtido para o estado do ES é similar ao de SP (PAYE et al., 2010). Contudo, o VRQ de Co para os solos de MT e RO foram superiores aos de demais estados brasileiros (SANTOS; ALLEONI, 2012).

A diferença de VRQ entre os estados brasileiros e também entre os VRQs internacionais mostra que diferentes materiais de origem e processos pedogenéticos originam solos com grande variabilidade nas concentrações dos EPTs. Desta forma, é sugerida uma avaliação detalhada para obtenção de diversos VRQs ao longo de uma região ou estado, assim como foi estabelecido em Minas Gerais.

2.3.4 Derivações de valores críticos de elementos potencialmente tóxicos no solo

Tanto os FBCs do As quanto do Cu nas quatro plantas foram menores que 1,0 (Tabela 14), indicando baixa transferência solo-plantas, ou seja, houve baixa absorção pelas plantas, apesar dos teores elevados de As e Cu no solo. Além disso, não houve diferença no acúmulo dos EPTs entre as plantas, nem entre os solos. Também não foi observada diferença no acúmulo de As e Cu em pepino e beterraba quando a parte aérea (folha e caule) foi separada do fruto. Os FBCs variam muito e são muito específicos dependendo do tipo da planta, da parte da planta e do tipo de solo (MELO, 2011).

Tabela 14 – Fator de bioconcentração (FBC) do As e Cu em plantas cultivadas em Latossolos (S05, S09 e S12) e Gleissolo (S10) coletados na bacia do Guamium

Planta	FBC As			FBC Cu
	S05	S09	S10	S12
Alface	0,04	0,03	0,03	0,04
Rúcula	0,04	0,03	0,05	0,04
Pepino parte aérea	0,04	0,03	0,03	0,04
Pepino fruto	0,03	0,03	0,03	0,03
Beterraba parte aérea	0,04	0,03	0,02	0,05
Beterraba fruto	0,04	0,03	0,03	0,08

Rauf et al. (2011) observaram, na Índia, FBCs maiores que 1 no arroz cultivado em solos contaminados com As com concentrações variando de 3,2 a 80,3 mg kg⁻¹. Todavia o arroz foi cultivado em solo alagado, sendo que em condição de baixo potencial redox ocorre à dissolução redutiva dos óxidos de Fe e Al (McLAUGHLIN et al., 2011), e a forma predominante do arsênio é As³⁺, que é mais

móvel e tóxica que o As^{5+} (XU et al., 2007; WANG et al., 2011). Em nosso estudo o ambiente era oxidante, logo a forma As^{5+} foi a predominante, o que pode explicar o baixo acúmulo de As nas plantas. Além disso, na faixa de pH entre 4 e 8 o As é altamente retido pela superfície de hidróxidos de Fe (BOWELL, 1993). A goethita possui alta capacidade de adsorver As, que pode substituir o Fe na estrutura do mineral (HARTLEY et al., 2004). Diaz et al. (2011) observaram em solos da Antofagasta, região árida no Chile, que menos de 1% da concentração total de As estava disponível. No entanto, Diaz et al. (2011) notaram FBC maiores que 1 em uma espécie nativa da região (*L. microcarpus*). Todavia, a concentração de As no solo da região que apresentou o maior FBC era $5,5 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo esse fato atribuído à elevada capacidade dessa espécie em absorver As. Outro fato que pode explicar a baixa acumulação de As nas plantas é a restrição a translocação de As para a parte aérea das plantas. Isso pode ser visto como resultado da estratégia desenvolvida pelas plantas para tolerar o As, em que o transporte para a parte aérea é limitado, concentrando-se mais no sistema radicular (MELO, 2006).

Yoon et al. (2006) também encontraram baixos e elevados FBC de Cu em plantas coletadas em áreas contaminadas por Cu na Flórida, EUA, cujas concentrações variavam de 20 a 990 mg kg^{-1} , sendo os valores mais elevados de FBC encontrados nas raízes. Stoltz; Greger (2002) também observaram baixos FBC nas partes aéreas de 40 plantas nativas coletadas em área contaminadas, na Suíça, devido à mineração. Por outro lado, Stoltz; Greger (2002) notaram elevados valores de FBC nas raízes das plantas, indicando inibição na translocação raiz-parte aérea dos EPTs. Os baixos FBC de Cu observados nesse estudo podem estar relacionados aos elevados valores de pH (6,1) e de MO ($21,3 \text{ g kg}^{-1}$). Silveira; Alleoni; Chang (2008) observaram que em pH 6 90% do cobre estava retido num bioossólido, e com o decréscimo do pH para 5 apenas 6% do Cu permaneceu ligado ao bioossólido. Além disso, geralmente o FBC é maior na raiz das plantas do que na parte aérea (MELO, 2011), porém não foram avaliadas as concentrações de Cu nas raízes das plantas

Os valores de ingestão diária apresentados na tabela 15 são bastante conservativos, pois foi assumido que a população do Guamium durante o tempo de exposição (58 anos) consumiu, em duas refeições por dia, vegetais provenientes das áreas cujos valores de As e Cu foram iguais ou superiores ao VP. Com base nesse cenário, a dose de referência diária do Cu ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}/\text{dia}$) não foi excedida, exceto

quando a quantidade total de vegetal consumida foi proveniente do ponto S12. Em relação ao As, a RfD ($0,0003 \text{ mg kg}^{-1}/\text{dia}$) não é excedida apenas na fração 10% quando é consumido apenas um tipo de vegetal, pois a RfD do As é excedida em todas as frações, quando somados os valores de ingestão diária dos vegetais estudados. Sendo assim, considerando esse cenário, houve risco potencial à saúde humana relacionado à ingestão de vegetais com doses de As e Cu acima das RfDs.

Batista et al. (2011) avaliaram o teor de As em amostras de arroz produzidas nos estados de Goiás, Minas Gerais, São Paulo e Rio Grande do Sul compradas em supermercados. Os autores encontraram teores de As no arroz variando de 249 a 349 ng g^{-1} e ingestão diária de 7.72 e $3.45 \text{ } \mu\text{g}/\text{dia}$. Esses valores baseados na ingestão diária de arroz pela população brasileira também ultrapassariam a RfD. Torres-Escribano et al. (2008) estimaram que na Ásia o consumo de arroz é responsável por 47% da ingestão de As. Li et al. (2011) calcularam a ingestão diária de As para diversos alimentos com valores variando de 0,58 a $22,43 \text{ } \mu\text{g}/\text{dia}$, sendo que o maior valor também foi encontrado no arroz, indicando que 5% da população da China possui risco adicional de ter câncer.

Tabela 15 – Ingestão diária de As e Cu ($\text{mg kg}^{-1}/\text{dia}$) considerando as frações provenientes das áreas contaminadas

Vegetais	As			Cu		
	10%	25%	100%	10%	25%	100%
Alface	0,0002	0,0004	0,0016	0,001	0,004	0,014
Beterraba	0,0001	0,0003	0,0013	0,003	0,007	0,030
Pepino	0,0001	0,0003	0,0013	0,001	0,003	0,012
Rúcula	0,0002	0,0005	0,0019	0,001	0,004	0,015
Acumulado	0,0006	0,0015	0,0061	0,007	0,018	0,070

O risco de câncer calculado para a população da bacia do Guamium é maior que um em cem mil (10^5), recomendado pela Cetesb (2001) (Tabela 16). No cenário menos restritivo, o risco de câncer acumulado foi de 9,2 a cada 10.000 mil habitantes. Por outro lado, o risco foi 9,2 a cada 1.000 habitantes no cenário mais restritivo. Se as plantas fossem cultivadas em locais com baixo potencial redox o risco seria maior, devido a maior disponibilidade do As nesse ambiente (XU et al., 2007; WANG et al., 2011).

Tabela 16 – Risco de câncer com base na ingestão diária de vegetais e na fração de vegetais cultivadas em solos da bacia do Guamium

Vegetais	As		
	10%	25%	100%
Alface	$2,4 \times 10^4$	$6,0 \times 10^4$	$2,4 \times 10^3$
Beterraba	$2,0 \times 10^4$	$7,2 \times 10^4$	$2,9 \times 10^3$
Pepino	$2,0 \times 10^4$	$4,9 \times 10^4$	$2,0 \times 10^3$
Rúcula	$2,9 \times 10^4$	$4,9 \times 10^4$	$2,0 \times 10^3$
Acumulado	$9,2 \times 10^4$	$2,3 \times 10^3$	$9,2 \times 10^3$

O Cu não é considerado um elemento carcinogênico. Sendo assim, foi calculado o seu risco à saúde humana por meio do coeficiente de perigo (Tabela 17). Assim como na ingestão diária de cobre (Tabela 15), há risco à saúde apenas no cenário mais restritivo. O HQ é a razão entre a ingestão diária e o RfD (PIERZYNSKI et al., 2000). Se o HQ for maior que 1, a ingestão do elemento ultrapassou a dose de referência indicando que há risco à saúde humana associada a ingestão de alimentos (MURRAY et al., 2009). Khan et al. (2010) avaliaram a concentração de Cu no solo e na planta, observando valores de 55 a 147 e de 9 a 48 mg kg⁻¹ para solo e planta, respectivamente. Mesmo com concentrações elevadas Khan et al. (2010) não observaram HQ maior que 1. Hu et al. (2012) também observou baixos valores de HQ em solos em que aproximadamente 40% do teor total de Cu estavam disponíveis.

Tabela 17 – Risco à saúde humana com base na ingestão diária de vegetais e na fração de vegetais cultivadas em solos da bacia do Guamium calculado pelo HQ

Vegetais	Cu		
	10%	25%	100%
Alface	0,035	0,088	0,351
Beterraba	0,075	0,187	0,750
Pepino	0,029	0,073	0,294
Rúcula	0,037	0,092	0,367
Acumulado	0,176	0,440	1,761

2.3.5 Derivação de valor de prevenção para o As com base em teste ecotoxicológico em colêmbolos

Após a incubação dos solos por trinta dias houve alteração do pH do SAT, variando de 4,8 a 6,5 (pH em KCl) (Tabela 18). A variação do pH pode ter efeito na reprodução dos colêmbolos, todavia isso não é consenso (SEGAT, 2012; GREENSLADE; VAUGHAN, 2003). Outro fato que poderia influenciar a reprodução dos colêmbolos seria o elevado teor Na, porém as concentrações de Na foram baixas nos dois solos, não havendo diferença entre as doses (Tabela 18). O SAT apresentou maiores teores de MO e CTC em relação ao solo natural.

Tabela 18 – Caracterização dos solos utilizados no bioensaio após a aplicação das doses de As

Solo	Dose	pH _{H2O}	pH _{KCl}	MO	Na	CTC
				g kg ⁻¹	-----mmol _c kg ⁻¹ -----	
Solo Natural	0	5,4	4,6	21	0,1	47
	2,5	5,2	4,4	18	0,0	51
	5	5,2	4,5	15	0,0	51
	15	5,1	4,4	21	0,1	46
	45	5,1	4,3	16	0,2	46
	135	5,0	4,3	18	0,4	48
SAT	0	5,3	4,8	49	3,9	74
	2,5	6,8	5,6	51	3,8	78
	5	6,9	6,3	54	4,0	79
	15	7,7	6,0	54	4,0	78
	45	7,8	6,3	55	3,9	81
	135	7,8	6,5	51	4,4	76

Houve correlação linear ($p > 0,05$) entre as doses de As aplicadas nos dois solos e o teor extraído pelo método EPA 3051a (Figura 15). Houve maior biodisponibilidade do As no solo artificial em relação ao solo natural, tanto na extração realizada pelo método EPA 3051a quanto por DTPA (Figura 17).

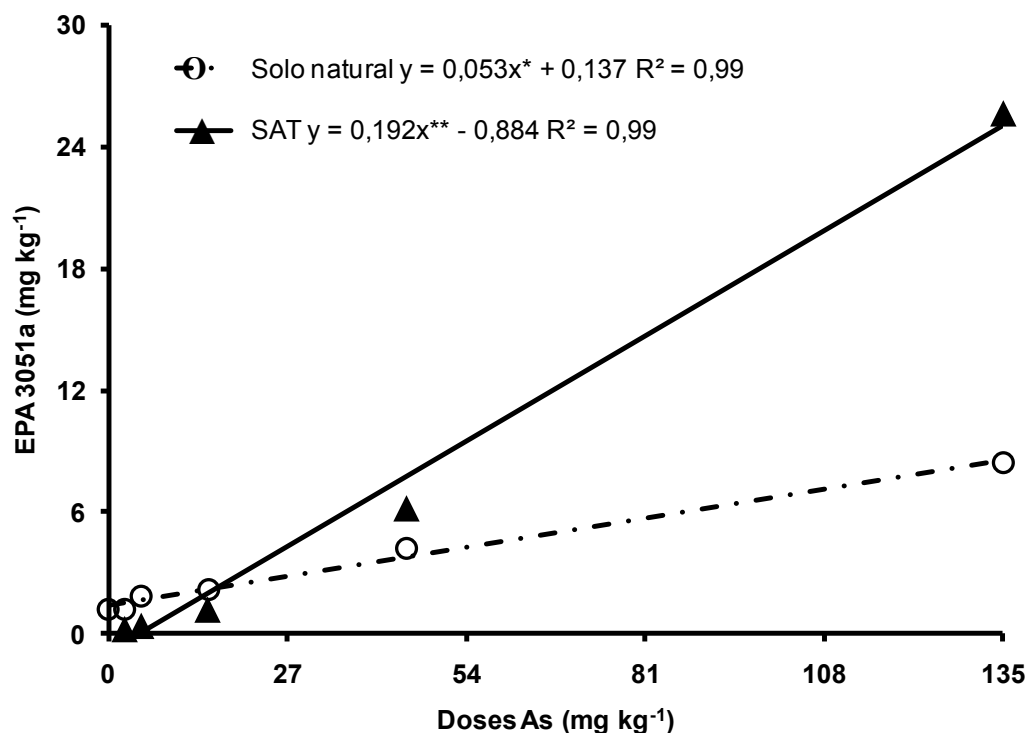


Figura 15 – Relação entre As doses aplicadas de As e o teor de As extraído pelo método EPA 3051a

Não houve diferença entre os teores de As pelos dois métodos no solo artificial até a dose 45 mg kg^{-1} de As, indicando elevada disponibilidade de As nesse solo. Por outro lado, os teores de As disponíveis foram muito baixos no solo natural. A menor disponibilidade do As no solo natural esteve relacionada aos maiores teores de argila e de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio presentes nesse solo em comparação com o SAT, que é composto por areia (70%), argila caulínica (20%) e pó de fibra de coco (10%). O As liga-se fortemente aos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, argilominerais do tipo 1:1 como a caulinita e goethita (KABATA-PENDIA; PENDIAS, 1985). A goethita possui alta capacidade de adsorver As que pode substituir o Fe na estrutura do mineral (HARTLEY et al., 2004).

A reprodução dos colêmbolos não foi afetada pelas doses de As no solo natural. Por outro lado, houve redução significativa na reprodução dos colêmbolos no SAT (Figura 17). Essa diferença entre os solos pode ser explicada pela maior disponibilidade de As no SAT em comparação ao solo natural (Figuras 15 e 16). Crouau; Cazes (2005) também observaram redução na reprodução de colêmbolos após a aplicação de até $60 \mu\text{g g}^{-1}$ de As na forma de arseniato de sódio. Crouau; Moia (2006) e Crouau; Pinelli (2008) também observaram resultados semelhantes.

Há também relatos de que a aplicação de herbicidas a base de arsênio pode diminuir a população dos colêmbolos pela metade (SOUTHWOOD; CROSS, 1969).

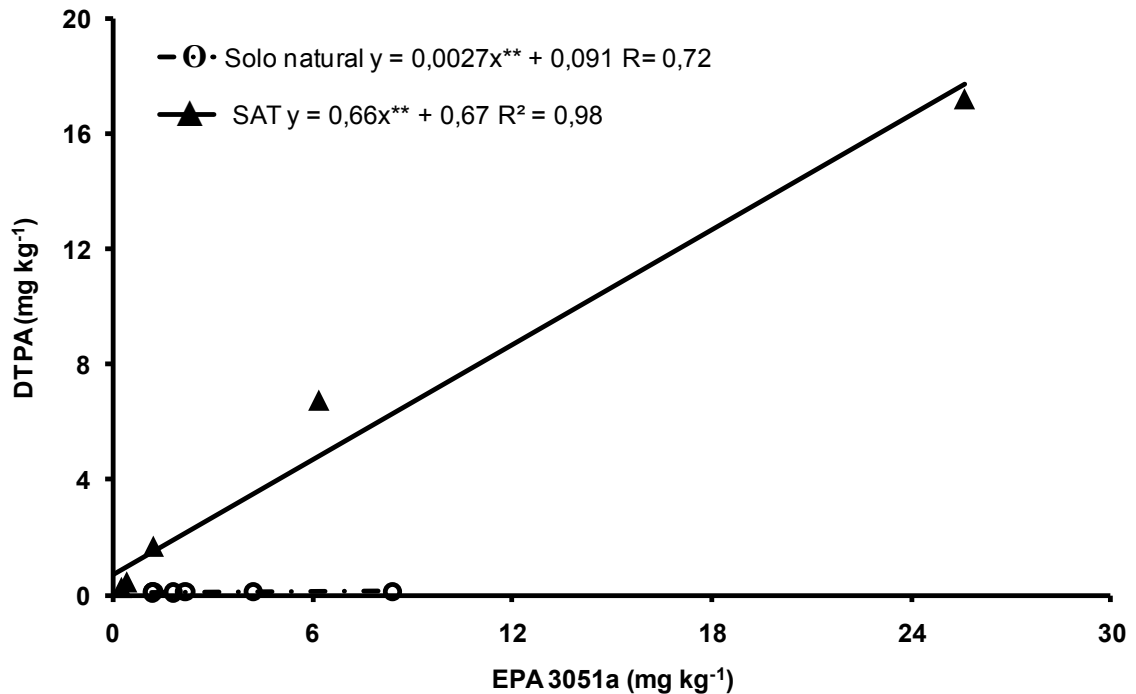


Figura 16 – Relação entre o teor extraído de As pelo método EPA 3051a e o teor extraído pelo DTPA

A maior disponibilidade de As no SAT resultou em um baixo valor para LOEC, enquanto que no solo natural não foi possível observar essa concentração (Tabela 19). Sendo assim, a NOEC do solo natural foi a maior concentração extraída pelo método EPA 3051a. Para definir o valor do LOEC no SAT seria necessário um novo experimento cujas concentrações de As fossem menores que 0,25 mg kg⁻¹.

Tabela 19 – Parâmetros toxicológicos NOEC (No Observed Effect Concentration) e LOEC (Lowest Observed Effect Concentration) baseado na observação dos colêmbolos expostos a doses de As (mg kg⁻¹)

Parâmetros	Solo natural	SAT
LOEC	> 8,41	0,25
NOEC	8,41	< 0,25

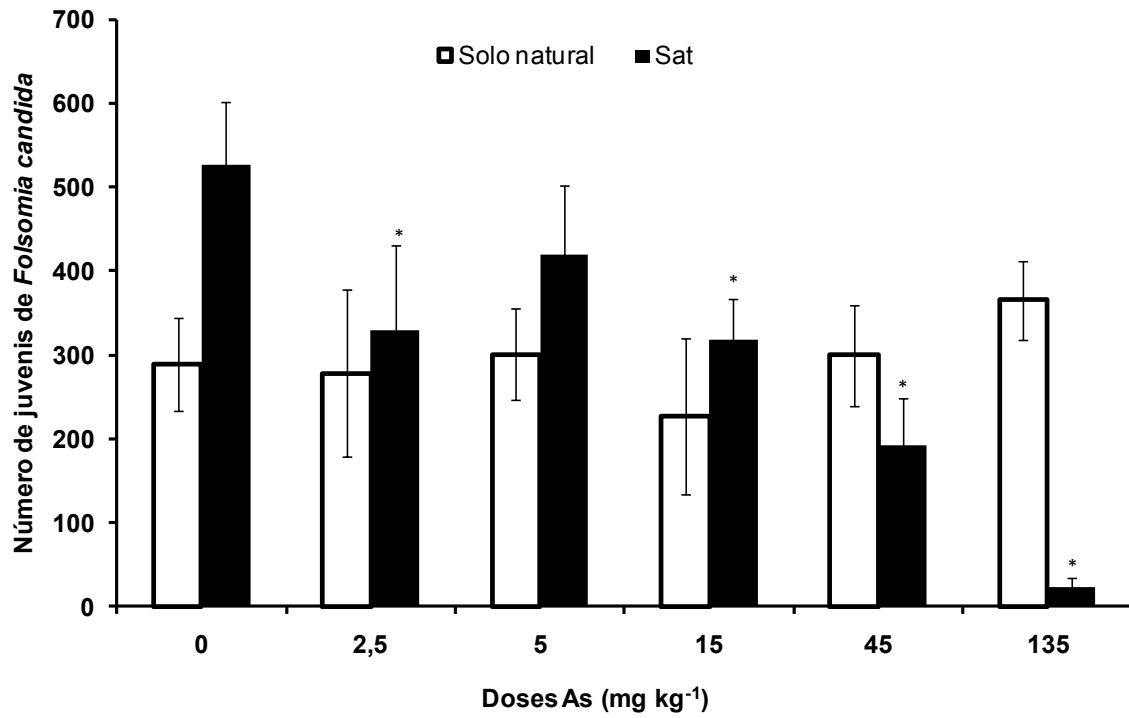


Figura 17 – Número médio de juvenis de *F.candida* (Collembola) encontrado nos solos natural e artificial após aplicação de doses de As. * Médias diferem do controle (Dunnett, $p > 0,05$)

REFERÊNCIAS

ACCIOLY, A.M.A.; SIQUEIRA, J.O. Contaminação química e biorremediação dos solos. **Sociedade Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, 2000. 351 p.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer Verlag, 1986. 533p.

ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M.; MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados a adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum Agronomy**, Maringá, v.27, n.4, p.729-737, 2005.

ALLOWAY, B.J.; JACKSON, A.P. The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 100, p. 151-176, 1991.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1990. p.339.

ALTIN, O.; OZBELGE, O.H.; DOGU, T. Effect of pH, flow rate and concentration on the sorption of Pb and Cd on montmorillonite: I. Experimental. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. Malden, v.74, p.1131–1138, 1999.

ALVES, P.R.L.; CARDOSO, E.J.B.N.; MARTINES, A.M.; SOUSA, J.P.; PASINI, A. Earthworm ecotoxicological assessments of pesticides used to treat seeds under tropical conditions. **Chemosphere**, Oxford, v. 90, p. 2674-2682, 2012.

APPEL C; MA, L. Concentration, pH, and surface charge effects on cadmium and lead sorption in three tropical soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p 581–589, 2002.

ANDERSON, J.M. Inter- and intrahabitat relationships between Land Cryptostigmata species diversity and diversity of soil and litter micro-habitats. **Oecologia**, New York, v. 32, p. 341–348, 1978.

ANTONIOUS, G.F.; SNYDER, J.C.; BERKE T.; JARRET, R.L. Screening Capsicum Chinese for heavy metals bioaccumulation. **Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes**, Philadelphia, v.45, n.6, p. 562-571, 2010.

ARAUJO, G.C.L.; GONZALEZ, M.H.; FERREIRA, A.G.; NOGUEIRA, A.R.A.; NOBREGA, J.A. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Atomic Spectroscopy**, Shelton, v.57, p.2121-2132. 2002.

ATSDR - Agency for toxic substances and disease registry. Toxicological profile for chromium. Syracuse: U.S. Department of Health & Human Services, 2000.

BATISTA, B.L.; SOUZA, J.M.; SOUZA, S.S.; BARBOSA, F.JR. Speciation of arsenic in rice and estimation of daily intake of different arsenic species by brazilians through rice consumption. **Journal of Hazard Materials**. Amsterdam, v.191, p. 342–348. 2011.

BERTON, R.S. Fertilizantes e poluição. IN: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 1992, Piracicaba, 1992.

BERTSCH, P.M.; BLOOM, P.R. Aluminum. In: BIGHAM, J.M. (Ed.). Methods of soil analysis. **Soil Science Society of America; American Society of Agronomy**, Madison, 1996. cap.18, pt. 3, p.517-550.

BERGMANN, W. Nutritional disorders of plants: developments, visual and analytical diagnosis. New York: Gustav Fischer Verlag Jena, 1992. 741p.

BIBAK, A. Cobalt, copper and manganese adsorption by aluminum and iron oxides and humic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.25, p.3229-3239, 1994.

BIONDI, C.M. **Teres naturais de metais pesados nos solos de referência do estado de Pernambuco**. 2010. 58p. Tese (Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010.

BODÉAN, F.; BARANGER, P.; PIANTONE, P.; LASSIN, A.; AZAROUAL, M.; GAUCHER, E.; BRAIBANT, G. Arsenic behaviour in gold-ore mill tailings, Massif Central, France: hydrogeochemical study and investigation of in situ redox signatures. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 19, p. 1785–800, 2004.

BOSSY, A.; GROSOIS, C.; BEAUCHEMIN, S.; COURTIN-NOMADE, A.; HENDESHOT, W. Alteration and sedimentation processes in small watershed located on high grade arsenic-geochemical anomaly (French Massif Central). **Applied Geochemistry**, Oxford, v.25, p.1889-1901, 2010.

BOUROTTE, C.; BERTOLO, R.A.; ALMODOVAR, M.; HIRATA, R. Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in Urânia, State of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v.81, p.1-16, 2009.

BOWELL, R.J. Mineralogy and geochemistry of tropical rain forest soils: Ashanti, Ghana. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 106, p. 345-348, 1993.

BRUS, D.J. ; GRUIJTER, J.J.; RÖMKENS, P.F.A.M. Probabilistic quality standards for heavy metals in soil derived from quality standards in crops, **Geoderma**, Amsterdam, v.128, p. 301-311.

CAIRES, S.M. **Determinação dos teores naturais de metais pesados em solos do Estado de Minas Gerais como subsídio ao estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade**. 2009. 304p. Tese (Ciência do Solo) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

- CAMARGO, O.A. de; ROVERS, H.; VALADARES, J.M.A.S. **Adsorção de níquel em Latossolos paulistas**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.13, p.125-129, 1989.
- 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 Agrônomo de Campinas**. Campinas: IAC, 1986. 94p. (IAC. Boletim Técnico, 106).
- CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES J.J.; CURI, N. Baseline concentration of heavy metals in Brazilian Latosols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 34, p.547–557, 2003.
- CANCELA, R.C.; ABREU, C.A.; GONZÁLEZ, A. P. Heavy metal reference limit values proposal obtained from natural soils from the region of Galicia, Spain. **Papers of Eurosoil**, Freiburg, v. 1, p. 1-6, 2004.
- CANCELA, R.C. **Contenido de macro-micronutrients, metales pesados y otros elementos en suelos naturales de São Paulo (Brasil) y Galicia (España)**. 2002. 574p. Tese - Universidade de A Coruña, 2002.
- CANTONI, M. **Arsênio em solos do Estado de São Paulo: método analítico, concentração de base e sorção**. 2010. 77p. Dissertação (Mestrado em Concentração em Gestão de Recursos Agroambientais) - Instituto Agrônomo, Campinas, 2010.
- CAMERA, A.S. **Estudo da especiação do cromo no processo de adsorção por carvão ativado usando a espectroscopia de emissão de raios x Kb**. 2011. 93p. Dissertação (Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2011.
- CARRAL, E.; VILLARES, R.; PUENTE, X.; CARBALLEIRA, A. Influence of watershed lithology on heavy metal levels in estuarine sediments and organisms in Galicia (NorthWest Spain). **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v.30, p.604-608, 1995
- CAZENAVE, J.; WUNDERLIN, D.A.; BISTONI, M.A.; AMÉ, M.V.; KRAUSE, E.; PFLUGMACHER, S.; WIEGAND, C. Uptake, tissue distribution and accumulation of Microcystin-RR in *Corydoras paleatus*, *Jenynsia multidentata* and *Odontesthes bonariensis*. **Aquatic Toxicology**, Amsterdam, v.75, p.178–190.,2005.
- CHAIGNON, V.; HINSINGER, P. A Biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.32, p.824-833, 2003.
- CHEN, T.B.; WEI, C.Y.; HUANG, Z.C.; HUANG, Q.F.; LU, Q.G.; FAN, Z.L. Arsenic hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and its arsenic accumulation. **Chinese Science Bulletin**, Beijing, v.47, n. 11, p.902–905, 2002.
- CHEN, M.; MA, L.Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida Soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n.6, p.1294-1300, 1998.

CIESLINSKI, G; REES, K.C.J.V.; SZMIGIELSKA, A.M.; KRISHNAMURTI, G.S.R.; HUANG, P.M. Low-molecular-weight-organic acids in rhizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation plant and soil, **Plant Soil**. Dordrecht, v.203, p.109–117,1996.

COLEMAN, D.C.; CROSSLEY, D.A.; HENDRIX, P.F. **Fundamentals of Soil Ecology**. 2nd ed. Athens, Georgia: Elsevier , 2004. 502p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Texto explicativo relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**. São Paulo, 2011. p11

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. 2005. 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. Disponível em:http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf. Acesso em: 2 fev.2011.

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

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: 04 jul 2012.

COURTIN-NOMADE, A.; BRIL, H.; NEEL, C.; LENAIN, J-F. Arsenic in iron cements developed within tailings of a former metalliferous mine — Enguialès, Aveyron, France. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, p. 395–408, 2003.

COYNEL, A.; BLANC, G.; MARACHE, A.; SCHÄFER, J.; DABRIN, A.; MANEUX, E.; BOSSY, C.; MASSON, M.; LAVAUX, G. Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed: High resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v.11, p.962-976, 2009.

CROUAU, Y.; PINELLI, E. Comparative ecotoxicity of three polluted industrial soils for the Collembola *Folsomia candida*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 71, p. 643-649, 2008.

CROUAU, Y.; MOIA, C. The relative sensitivity of growth and reproduction in the springtail, *Folsomia candida*, exposed to xenobiotics in the laboratory: an indicator of

soil toxicity. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 64, p. 115–121. 2006.

CROUAU, Y.; CAZES, L. Unexpected reduction in reproduction of Collembola exposed to an arsenic-contaminated soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, Malden, v. 24, n. 7, p. 1716-1720, 2005.

DAS, P.; SAMANTARAY, S.; ROUT, G.R. Studies on cadmium toxicity in plants: a review. **Environmental Pollution**, Barking, v. 98, p. 29-36, 1997.

DIAS, N.M.P.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácricos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, n.2, p.297-304, 2001.

DÍAZ, O.; TAPIA, Y.; PASTENE, R.; MONTES, S.; NÚÑEZ, N.; VÉLEZ, D.; MONTORO, R. Total and bioavailable arsenic concentration in arid soils and its uptake by native plants from the pre-andean zones in Chile. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, Heidelberg, v. 86, p.666–669. 2011.

DI TOPPI S.L.; GABRIELLI R. Response to cadmium in higher plants. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v.41, p.105-130, 1999.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional e Pesquisa em Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa-Solos, 2006. 306p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. Manual de métodos de análises de solo. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FACCHINELLI, A.; SACCHI, E.; MALLIN, L. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. **Environmental Pollution**, Amsterdam, v.114, p.313-324, 2001.

FADIGAS, F.S.; SOBRINHO, N.M.B.A.; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. ;FREIXO, A.A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, p. 151-159, 2002.

FATOKI, O.S. Trace zinc and cooper concentration in road side vegetation and surface soils: A measurement of local atmospheric pollution in Alice, South Africa. **International Journal of Environmental Studies**. Beijing, v.57, p.501-513. 2000.

FORBES, E.A.; POSNER, A.M.; QUIRK, J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite. **Journal of Soil Science**, Oxford. v.27, p.154-166, 1976.

FREITAS, E.V.S.; NASCIMENTO, C W.A.; GOULART, D.F.; SILVA, J.P.S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, p.1899-1907,2009.

GAO, X.; FLATEN, D. N.; TENUTA, M.; GRIMMETT, M. G.; GAWALKO, E. J.; GRANT, C. A. Soil solution dynamics and plant uptake of cadmium and zinc by durum wheat following phosphate fertilization. **Plant and Soil**. Dordrecht, v.338, p.423-43, 2011.

GARCIA-SANCHEZ, A.; ALVAREZ-AYUSO, E. Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain). **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, n.80, p. 69–79, 2003.

GOODARZI, F. Mineralogical and elemental composition of Canadian feed coals. **Fuel**, Oxford, v.81, p.1199–1213, 2000.

GREENSLADE, P.; VAUGHAN, G.T.A. Comparison of Collembola species for toxicity testing of Australian soils. **Pedobiologia**, Jena, v. 47, p. 171–179, 2003.

HARTLEY, W.; EDWARDS, R.; LEPP, N.W. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short-and long-term leaching tests. **Environmental Pollution**, Barking, v.131, p.495-504, 2004.

HOLMGREN, G.G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L.; DANIELS, R.B. Cadmium, lead, zinc, copper, and nickel in agricultural soils of the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.22, p.335–348, 1993.

HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y.; WU, J. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, Oxford, n. 57, p. 146-157, 2012.

HUED, A.C.; BISTONI, M.A. Development and validation of a biotic index for evaluation of environmental quality in the central region of Argentina. **Hydrobiologia**. Dordrecht, v.98, p. 543 - 279, 2005.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Pesquisa de orçamentos familiares 2008-2009**. Aquisição alimentar domiciliar per capita no Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2010.54p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Base de Informações do Censo Demográfico de 2000. Município de Piracicaba – SP. Brasil. 2002.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION ISO. **ISO-11268-1**: Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) . pt 1: Determination of acute toxicity using artificial soil substrate. Genève, Switzerland, 1993. 39p.

INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDISATION - ISO. Soil quality: Guidance on the determination of background values. ISO 19258: 2005.

JORDAO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R. Adsorcao de ions Cu²⁺ em Latossolo Vermelho-Amarelo humico. **Química Nova**, Sao Paulo, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd.ed. Boca Raton: CRC, 2001. 413p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 4th.ed. Boca Raton: CRC, 2000. 413p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. Boca Raton, FL, CRC Press, 1992. 365p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1985. 315p.

KHAN, A.G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T.M.; KHOO, C.S.; HAYES, W.J. Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation. **Chemosphere**, Washington, v.41, p.197–207, 2010.

KIRKHAM, M.B. Cadmium in plants on polluted soils: effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. **Geoderma**, Amsterdam, v137, p.19–32, 2006.

KUO, S.; HEILMAN, P.E.; BAKER, A.S. Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron and manganese in soils near a copper smelter. **Soil Science**, Philadelphia, v.135, p.101-109, 1983.

LI, G.; SUN, G.; WILLIAMS, P.; NUNES, L.; ZHU, Y. Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk. **Environment International**, Oxford, v.37, p. 1219-1225. 2011.

LIN, T.F.; WU, J.K. Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. **Water Research**, Oxford, v.35, n.8, p.2049–2057, 2001.

LOEPPERT, R.L.; INSKEEP, W.P. IRON. IN: BIGHAM, J.M. (ED.). **Methods of Soil Analysis**. Madison: soil science society of America; American Society Of Agronomy, 1996. cap.24, pt 3.1996. p.639-664.

LOPES, C.M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH**. 2009. 100p. Dissertação (Ciência do Solo) – Universidade de São Paulo, 2009.

MARTINEZ-LLADÓ, X.; VILÀ, M.; MARTÍ, V.; ROVIRA, M.; DOMÈNECH, J.A.; PABLO, J. Trace element distribution in topsoils in Catalonia: Background and reference values and relationship with regional geology. **Environmental Engineering Science**, New York, v. 25, p. 863-878, 2008.

LUO W.; LU Y.L.; ZHANG Y.; FU W.Y.; WANG B.; JIAO W.T.; WANG G.A.; TONG X.J.; GIESY J.P. 2010. Watershed-scale assessment of arsenic and metal contamination in the surface soils surrounding Miyun Reservoir, Beijing, China. **Journal of Environmental Management**, London, v, 91, n. 12, p. 2599-2607.

MARCHAND, C.; ALLENBACH, M.; LALLIER-VERGÈS, E. Relationships between heavy metals distribution and organic matter cycling in mangrove sediments

(Conception Bay, New Caledonia). **Geoderma**, Amsterdam, v. 160, p. 444-466, 2011.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.20, p. 379-386, 1996.

MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere - A review. **Science of Total Environmental**, Amsterdam, v. 249, p. 297-312, 2000.

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

McBRIDE, M.B.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J.J.; SAUVE, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. **Soil Science**, Philadelphia, v.162, n.7, p.487-500, 1997.

McLAUGHLIN, M.; SMOLDERS, E.; DEGRYSE, F.; RIETRA, R. Uptake of metals from soil into vegetables. In: SWARTJES, F. (Ed.). **Dealing with contaminated sites - from theory to practice**. Netherlands, 2011. p. 325-367.

MELO, L.C.A. **Phytotoxicity of cadmium and barium and derivation of critical limits in soils**. 2010. 85p. Tese (Doutorado em Ciências: Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

MELO, R.F. **Potencial de espécies vegetais para fitorremediação de um solo contaminado por arsênio**. 2006. 107p. Tese (Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 2006.

MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; SWARTJES, F.A.; SILVA, E.B. Cadmium Uptake by Lettuce (*Lactuca sativa* L.) as Basis for Derivation of Risk Limits in Soils. **Human and Ecological Risk Assessment**, Philadelphia, v. 18, p. 888-901, 2012.

MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; CARVALHO, G.; AZEVEDO, R.A. Cadmium- and barium-toxicity effects on growth and antioxidant capacity of soybean (*Glycine max* L.) plants, grown in two soil types with different physicochemical properties. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v.174, n.5, p. 847-859, 2011.

MERLO, C.; ABRIL, A.; AMÉ M.V.; ARGÜELLO, G.A.; CARRERAS, H.A.; CHIAPPERO, M.S.; HUED, A.C.; WANNAZ, E.; GALANTI, L.N.; MONFERRÁN, M.V.; GONZÁLEZ, C.M.; SOLÍS, V.M. Integral assessment of pollution in the Suquía River (Córdoba, Argentina) as a contribution to lotic ecosystem restoration programs. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 409, n. 23, p. 5034-5045, 2011.

MINEROPAR. Paraná Minerals S.A. **Geochemical soil** - Horizon B: Project. Curitiba: MINEROPAR. 2005.(Relatório Final)

MOREIRA, C.S.; CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; BERTON, R.S. Nickel adsorption in two Oxisols and an Alfisol as affected by pH, nature of the electrolyte, and ionic strength of soil solution. **Journal of Soils and Sediments**, Heidelberg, v.8, p.442-451, 2008.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M. A geoquímica e o meio ambiente. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 89-107, 1987.

MURRAY, H.; THOMPSON, K.; MACFIE, S.M. Site- and species-specific patterns of metal bioavailability in edible plants. **Botany**, Ottawa, v. 87, p. 702-711, 2009.

MURRAY K.S.; ROGERS D.T.; KAUFMAN M.M. Heavy metals in an urban watershed in southeastern Michigan. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, n. 1, p. 163-172. 2004.

NACHTIGALL, G.R.; NOGUEIROL, R.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A. Copper concentration of vineyard soils as a function of pH variation and addition of poultry litter. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v.50, p.941-948, 2007.

NAIDU, R.; BOLAN, N.S.; KOOKANA, R.S.; TILLER, K.G. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 45, p. 419-429, ano.

NEWMAN, M.C. **Journal of Soils and Sediments**: 3rd ed. . Boca Raton, Fl. 2010. 541p.

OLIVEIRA, T.S.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; HORN, A.H. Relationship between magnetization and trace elements content of Brazilian soils from different parent materials. **Soil Science**, Philadelphia, v. 165, p. 825-834, 2000.

O'NEILL, P. Arsenic. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.), **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie: Academic & Professional, 1990. p.83-89.

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.V.; ABRAHÃO, W.A.P.; FILHO, E.I.F.; DIAS, L.C.P.; CASTRO, M.L.O.; et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 2041–2051, 2010.

PHILLIPS, C.T.; KUPERMAN, R.G.; CHECKAI, R.T. Toxicity of chemical-warfare agent HD to *Folsomia candida* in different soil types. **European Journal of Soil Biology**, Paris, v.38, p. 281-285, 2002.

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

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; LIMA, J.M.; COSTA, E.T.S. Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos

brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, n. 4, p. 523-532, 2005.

PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2000. 313p.

PREFEITURA MUNICIPAL DE PIRACICABA. Instituto de Pesquisas e Planejamento de Piracicaba. Banco de dados. Piracicaba. 2007a.

PREFEITURA MUNICIPAL DE PIRACICABA. Divisão de Tributos Diversos. Sistema Integrado de Administração Tributária: Relatório de Cadastro de ISS por Atividade. 2007b.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2 ed. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC. 1997. 285p.

RESH, V.H.; CARDÉ, R.T. *Encyclopedia of Insects*. San Diego: Academic Press, 2003. 1266p.

RESENDE, M.; SANTANA, D.P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: SBCS, 1988. p. 225-232 (Documentos SNLCS, 12).

ROMKENS, 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, p. 2435-2444, 2009.

RÖMKENS, P.F.A.M.; SCHUUR, G.W.; LIJZEN, J.P.A.; RIETRA, R.P.J.J.; DIRVEN – VAN BREEMEN, E.M. Risks of cadmium and lead in vegetable gardens in the Kempen. Alterra report 1129). Alterra/RIVM, Wageningen/Bilthoven, Netherlands. 2005.

SALONEM, V-P; KORKKA-NIEMI, K. Influence of parent sediments on the concentration of heavy metals in urban and suburban soils in Turku, Finland. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 22, p. 906-918, 2007.

SANTANA K.B., de ALMEIDA, A.A.F.; SOUZA V.L.; MANGABEIRA P.A.O.; SILVA D.D.C.; GOMES F.P.; DUTRUCH L.; LOGUERCIO L.L. Physiological analyses of *Genipa americana* L. reveals a tree with ability as phytostabilizer and rhizofilterer of chromium ions for phytoremediation of polluted watersheds. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 80, p. 35-42, 2012.

SANTOS, S.N.; ALLEONI, L.R.F. Reference values for heavy metals in soils of the Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, DOI: 10.1007/s10661-012-2980-7. 2012.

SCHIRMER, W.N.; DREIFUS, T.V.; QUARTAROLI, L. ET AL. A química ambiental do cromo e seus compostos. In: SEMANA DE ENGENHARIA AMBIENTAL, 7., 2009. **Anais VII Semana de Estudos de Engenharia Ambiental**. Irati, 2009.

SEGAT, J.C. Avaliação ecotoxicológica do uso de dejetos de suínos em solos de Santa Catarina. 2012. 129p. Dissertação (Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SHARMA S.; SHARMA P.; BHATTACHARYYA A.K. Accumulation of Heavy Metals in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Seedlings Grown in Soils Amended with Electroplating Industrial Sludge. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 41, n. 21, p. 2505-2516, 2010.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CHANG, A.C. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com biossólido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 1087-1098, 2008.

SMEDLEY, P.L, KININNBURGH, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, Oxford, v.17, p.517-568, 2002.

SOUTHWOOD, T.R.E.; CROSS, D.J. The ecology of the partridge. III. Breeding success and the abundance of insects in natural habitats. **Journal of Animal Ecology**, Malden, v. 38, p. 497-509, 1969.

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

STOLTZ, E.; GREGER, M. Accumulation properties of As, Cd, Cu, Pb and Zn by four wetland plant species growing on submerged mine tailings. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, v. 47, p. 271–280, 2002.

SU, Y.-Z.; YANG, R. Background concentrations of elements in surface soils and their changes as affected by agriculture use in the desert-oasis ecotone in the middle of Heihe River Basin, north-west China. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 98, p. 57-64, 2008.

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

TASCHNER, S.P.; BOGUS, L.M.M. Mobilidade especial da população brasileira: aspectos e tendências. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, n. 3 p. 87-132, 1986.

TEUTSCH, N.; EREL, Y.; HALICZ, L.; BANIN, A. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 65, 2853–2864, 2001.

TORRES-ESCRIBANO, S.; LEAL, M.; VÉLEZ, D.; MONTORO, R. Total and inorganic arsenic concentrations in rice sold in Spain, effect of cooking, and risk assessments. **Environmental Science and Technology**, Washington. v. 42, n. 10, p. 3867–3872, 2008.

TOTA, O.; HUQI, B.; SKURAJ, E.; SALLAKU, F. An investigation of the spatial variability of heavy metal concentrations in floodplain sediments around the metallurgical combine of Elbasani, Albania. **Journal of Agricultural Science**, New York, v. 42, n. 3, p. 340-346, 2010.

TRIPATHI R.M.; RAGHUNATH, R; KRISHNAMOORTHY, T.M. Dietary intake of heavy metals in Bombay city, India. **Science of Total Environment**, Amsterdam, v. 208, p. 149–159, 1997.

UNITED STATE ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1989. Risk Assessment Guidance for Superfund, Vol I, Human Health Evaluation Manual (Part A). Interim Final. EPA 540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response, Springfield, VA.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. **Method 3051a - Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils**. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2010.

VAN STRAALLEN, N.M. Theory of ecological risk assessment based on species sensitivity distributions. In: POSTHUMA, L.; SUTER G.W.; TRAAS, T.P. (Ed.) **Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology** CRC Press, 2002, 2002b. p. 37–48.

VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Rio de Janeiro: Divisão de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (boletim técnico, 7).

WALTHAM C.A.; EICK, M.J. Kinetics of arsenic adsorption on goethite in the presence of sorbed silicic acid. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 66, p. 818–825, 2002.

WANG, L.; WENG, C.Y.; WANG, Y.J.; WU, M.J. Lipoic acid ameliorates arsenic trioxide-induced HO-1 expression and oxidative stress in THP-1 monocytes and macrophages. **Chemico-Biological Interactions**, Clare, v. 190, p. 129–138, 2011.

XU X.Y.; MCGRATH, S.P.; ZHAO, F.J. Rapid reduction of arsenate in the medium mediated by plant roots. **New Phytologist**, Malden. v. 176, p. 590–599, 2007.

YANG, X.E.; LONG, X.X.; YE, H.B.; HE, Z.L.; CALVERT, D.V.; STOFFELA, P.J. et al. Cadmium tolerance and hyperaccumulation in a new Zn-hyperaccumulating plant species (*Sedum alfredii* Hance). **Plant Soil**, Dordrecht, v. 259, p. 181–189, 2004.

YOON, J.; CAO, X.; ZHOU, Q.; MA, L.M. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 368, p. 456–464, 2006.

ZHAO, F.J.; MCGRANT, S. P.; MERRINGTON. Estimates of ambient background concentrations of trace metals in soil for risk assessment. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 148, p. 221-229, 2007.

ZHOU, L.X.; WONG, J.W.C. Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.30, p.878-883, 2001.

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