

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA-
CIÊNCIA DO SOLO**

TESE

**Fatores de Transferência de Elementos-Traço do
Solo para Plantas de Couve-flor (*Brassica
oleracea* var. *botrytis*) cultivadas no Município de
Nova Friburgo-RJ**

Talita de Santana Matos

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA-
CIÊNCIA DO SOLO**

**FATORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS-TRAÇO DO
SOLO PARA PLANTAS DE COUVE-FLOR (*Brassica oleracea* var.
botrytis) CULTIVADAS NO MUNICÍPIO DE NOVA FRIBURGO-RJ**

TALITA DE SANTANA MATOS

Sob a orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

E co-orientação das pesquisadoras
Erica Souto Abreu Lima
e
Margarida Gorete Ferreira do Carmo

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutora**, no
Curso de Pós-Graduação em
Agronomia, Área de Concentração em
Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Agosto de 2016

635.35098153

M433f

Matos, Talita de Santana, 1984-

T

Fatores de transferência de elementos-traço do solo para plantas de couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) cultivadas no município de Nova Friburgo-RJ / Talita de Santana Matos. – 2016.

136 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Tese (doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2016.

Bibliografia: f. 97-113.

1. Couve-flor - Cultivo - Nova Friburgo (RJ) - Teses. 2. Plantas e solo - Nova Friburgo (RJ) - Teses. 3. Elementos traços - Teses. 4. Adubos e fertilizantes – Teses. 5. Metais – Teses. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

TALITA DE SANTANA MATOS

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

TESE APROVADA EM: 29/08/2016.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ

Daniel Vidal Pérez. Dr. EMBRAPA SOLOS.

Célio Ignácio Chagas. Dr. FAUBA

José Manuel Febles González. Dr. Universidade de Havana

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia. O mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante”.

Charles Chaplin.

As duas pessoas mais importantes e peças fundamentais em minha vida, Antonio Carlos e Valdete, que em nenhum momento mediram esforços para realização dos meus sonhos, que me guiam pelos caminhos corretos, me ensinaram a fazer as melhores escolhas, me mostraram que a honestidade, a ética e o respeito são essenciais à vida, e que devemos sempre lutar pelo que queremos. A eles devo a pessoa que me tornei, sou extremamente feliz e tenho muito orgulho por chamá-los de pai e mãe. Estes são os meus verdadeiros mestres.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Deus pela dádiva da vida; pela presença constante em minha vida, guiando meus passos e iluminando meu caminho.

Aos meus amados pais, Antonio Carlos de Matos e Valdete de Santana Matos e irmão Diego Matos, pela ajuda, paciência, companheirismo, pelo amor incondicional e pela complacência, principalmente, nos momentos mais difíceis.

A minha cunhada Sandra Matos, pelo carinho, compreensão e paciência depositados em mim e na nossa família.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento ao Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de estudos.

Ao Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pela amizade, orientações e ensinamentos recebidos para a realização e conclusão do trabalho.

Ao Dr. Everaldo Zonta pela amizade, incentivo e confiança dados a mim durante todos estes anos que tive o prazer de aprender com seus ensinamentos, dos quais irão me guiar por toda a minha vida profissional.

A Dr. Erica Lima pela coorientação, parceria, dedicação na realização do trabalho, por todo apoio, amizade, pelos momentos de alegria, e, principalmente, pela paciência dispensada ao longo de tantos anos. Não poderia esperar mais de minha grande amiga, irmã, confidente e afilhada.

Aos produtores e seus familiares que cederam suas propriedades para a avaliação.

À agrônoma Dra. Adriana França, ao agrônomo Dr. Jair Guedes, pela amizade, companheirismo e excelência na realização dos seus trabalhos.

Ao Departamento de Solos, pelo suporte laboratorial de extrema valia à execução da tese.

A todos os professores do curso de Pós-Graduação pelos ensinamentos e pelo exemplo de profissionalismo.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação da UFRRJ, pela troca de conhecimentos e experiências.

Aos colegas do laboratório de química e poluição e laboratório de relação solo - planta, pela convivência e apoio em todos os momentos de execução desse trabalho. Em especial aos bolsistas e estagiários, sem eles não seria possível a execução deste trabalho.

A todos os amigos que fiz neste tempo de UFRRJ, não daria para listar todos os nomes, e as grandes amizades consolidadas, Elisamara Caldeira e Glaúcio Genúncio, pelos diálogos, amizade e por compartilharem momentos importantes da minha vida e que fazem parte da minha história.

Aos amigos presentes e aos ausentes que contribuíram de certa forma, direta ou indiretamente.

E a todos aqueles que, no momento, possa ter esquecido.

No transcorrer do tempo deste curso, recebi muitas orientações e ajudas, mesmo aquelas que podem ser consideradas pequenas, entretanto foram fundamentais para meu crescimento profissional e para a conclusão do meu estudo. À todos vão os meus maiores agradecimentos por fazer possível meu desejo. Por enquanto, todo meu sentimento de retribuição pode ser resumido a um sincero:

"Muito Obrigado!"... a todos!

BIOGRAFIA

Talita de Santana Matos, filha de Antonio Carlos de Matos e Valdete de Santana Matos, nasceu em 25 de junho de 1984, na cidade do Rio de Janeiro, estado do Rio de Janeiro. Em 2008, graduou-se em Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Durante sua graduação sempre esteve envolvida com estágios e projetos de pesquisa, sendo bolsista de Iniciação Científica pela Embrapa-Solos na área de Física e Fertilidade do Solo. Participou do projeto de Formação de Recursos Humanos na Área de Biocombustíveis no Projeto de Desenvolvimento de Materiais Nanoestruturados para Liberação Lenta de Fertilizantes, como bolsista de desenvolvimento tecnológico industrial-3 pelo CNPq. Tornou-se Mestre, com área de concentração em Fitotecnia, em 2011 pela UFRRJ. Ingressou no curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo da UFRRJ em agosto de 2012, concluindo seu trabalho de tese de Doutorado na presente data.

RESUMO GERAL

MATOS, Talita de Santana. **Fatores de transferência de elementos-traço do solo para plantas de couve-flor (*brassica oleracea* var. *botrytis*) no município de Nova Friburgo-RJ.** 122f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

O objetivo do estudo foi identificar principais fatores ambientais (solo, litologia, declive) e práticas culturais responsáveis pela transferência de elementos-traço do solo para couve-flor, em Nova Friburgo-RJ. No Capítulo I, estimou-se teores naturais de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos com pouca ou sem interferência antrópica, em 62 pontos. Esses elementos foram extraídos pelo método 3051A (USEPA, 2007) com leitura em ICP-OES. Foram obtidas funções de classificação para teores naturais de elementos-traço com base nas variáveis pH-Mg-Fe-Mn, que melhor explicaram as variações. Foi proposto o estabelecimento dos teores naturais a partir do percentil 75 dos grupos. No Capítulo II, avaliou-se os principais fatores de contaminação do solo por elementos-traço em áreas de couve-flor na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ, na colheita da safra de inverno de 2013. Foram amostrados principais insumos agrícolas, solo e plantas inteiras, em 16 propriedades familiares. Os teores dos elementos-traço foram medidos na planta e no solo, além da granulometria e atributos químicos do solo. Para determinar a carga de elementos-traço incorporada pelos insumos agrícolas, usou-se quantidades aplicadas por hectare e teor de elementos traço nos insumos. Para a quantidade incorporada via adubos considerou-se a adubação mineral e orgânica. Os fertilizantes foram a principal fonte de elementos-traço. Houve ampla variação dos elementos-traço nos solos e, em todos os casos, teores abaixo e acima dos valores naturais. Para Mn, Ni, Cr e Pb as médias das variações foram negativas, i.e., a maior parte abaixo dos valores naturais estimados (Capítulo I), indicando o empobrecimento no solo. Para Cu, Cd e Zn, as médias foram positivas, indicando enriquecimento. A análise de agrupamento classificou as amostras em 2 grupos. O grupo 1, com os menores teores para a maioria dos elementos-traço foi coletado em áreas de maior declive, indicando influência do relevo na acumulação desses elementos. No Capítulo III, estudou-se fatores de transferência de elementos-traço do solo para a couve-flor. Para Zn, Cu e Cd a extração pelas plantas foi inferior ao aportado pelos fertilizantes minerais, corroborando o Capítulo II, quanto as variações positivas para Cu, Zn e Cd. O total extraído de Pb, Ni e Cr foi superior ao aportado pelos fertilizantes minerais. Para a maioria dos elementos, os teores no solo (Mehlich-1) têm relação estreita e positiva com a quantidade total acumulada na couve flor, inclusive a parte comestível, e negativa com pH, MO e argila. Os fatores de maior influência na transferência de elementos-traço do solo para a couve-flor foram: carga de metais introduzida pela adubação, principalmente a mineral, relevo e pH, MO e argila do solo. Cd, Pb, Zn, Cr e Mn apresentaram alta taxa de transferência, em torno de 80% da quantidade total absorvida translocada da raiz para a parte aérea. A parte comestível da couve-flor apresentou em torno de 29,45% de Cd e 32,87% de Pb, valores superiores aos limites toleráveis. A estimativa de ingestão diária de Cd por consumo de 100 g de couve-flor para adulto de 70kg, nos três cenários (0,025 mg.kg⁻¹, 0,05 mg.kg⁻¹ e 0,1 mg.kg⁻¹ do alimento *in natura*) seria de 3,57%, 7,14% e 14,24% do valor máximo ingerido de Cd. Em crianças de 15 kg, a ingestão seria de 6,67, 13,34 e 26,68% do valor máximo total ingerido de Cd. Para o Pb, a estimativa seria de 3,06%, 6,12% e 11,24% do valor máximo, para adultos, e em crianças de 5,71, 11,42, 22,84% do valor máximo.

Palavras-chave: Insumos agrícolas. Valores orientadores. Transferência raiz-parte aérea. Taxa de ingestão diária.

GENERAL ABSTRACT

MATOS, Talita de Santana. **Factors of transference of trace elements from soil to cauliflower plants (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) grown in the municipality of Nova Friburgo-RJ.** 122p. Thesis (Doctor in Agronomy, Soils Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

This study aimed to identify the main environmental factors (soil, lithology, slope) as well as cultural practices responsible for the transfer of trace elements from soil to cauliflower, plants in Nova Friburgo-RJ. In Chapter I, the natural content of Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn were estimated in soils with little or no anthropic interference. For this 62 points. The trace elements were extracted using the 3051A method (USEPA, 2007) and the extract were analyzed by ICP-OES. Classification functions were obtained for natural contents of trace element based on the pH-Mg-Fe-Mn variables, which best explained the contents variations. The establishment of 75 percentile of the groups was proposed. In Chapter II, the main factors of soil contamination by trace elements in cauliflower areas in the Barracão dos Mendes microbasin, Nova Friburgo-RJ. During the winter harvest of 2013, samples of agricultural inputs used in 16 family farms were collected in soil and whole plants. In the soil and plant samples the trace elements contents, chemical attributes and granulometry were determined. The amount of trace elements incorporated through fertilizers was determined by the amount used in a hectare and the products content of trace elements. To determine the quantity incorporated by fertilizers it was considered mineral fertilization and organic fertilization. Fertilizers were the major contamination source. There was a wide variation in the trace elements content in soils and, demonstrating in all case samples with levels below and above the natural values. For the elements Mn, Ni, Cr and Pb the variation means were negative, i.e., most of the samples were below the estimated natural values (Chapter I), indicating an impoverishment in the soil. On the other hand, for Cu, Cd and Zn, the variation averages were positive, indicating enrichment. Through grouping analysis the samples were classified into 2 groups. The lowest values for most of the elements were found in Group 1, in which samples were collected in areas with greater slope, indicating influence of relief on the accumulation of these elements. In chapter III the factors of transfer of trace elements from the soil to cauliflower plants were evaluated. For Zn, Cu and Cd the extraction by the plants was inferior to that provided by the mineral fertilizers. The results corroborate those found in Chapter II, since the variations of Cu, Zn and Cd values were positive. The total of extracted Pb, Ni and Cr was superior to those treatments with mineral fertilizers. For majority of the elements, the available soil contents (Mehlich-1) showed a close and positive relationship with total amount accumulated in cauliflower plants, including edible part, and negative relation with pH, organic matter and clay content. The factors which had greatest influence on transfer of trace elements from soil to cauliflower plants were the load of metals introduced by fertilization, mainly by mineral fertilization, relief and soil ch pH, MO and clay. High transfer rates of Cd, Pb, Zn, Cr and Mn were observed, with about 80% of the total amount translocated from root to shoot. The edible part of cauliflower plants presented around 29.45% and 32.87% of Cd and Pb, respectively, higher than the limits considered tolerable. The estimated values to daily intake of Cd per 100 g of cauliflower consumed by an adult weighing 70 kg in the three scenarios (0.025 mg.kg⁻¹, 0.05 mg.kg⁻¹ and 0.1 mg.kg⁻¹ of cauliflower *in natura*) would be, respectively, 3.57%, 7.14% and 14.24% higher than the maximum value of Cd determined, and in children it would be 5.71, 11.42, 22.84% of the maximum value.

Keywords: Agricultural inputs. Standard values. Transference root-shoots. Daily intake rates.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Teores máximos de chumbo e cádmio em produtos Hortícolas (EU, 2006).....	13
Tabela 2. Limites máximos de elementos-traço em alimentos (GB Standard China, 2012)...	13
Tabela 3. Níveis máximos de metais (FSANZ, 2013).....	14
Tabela 4. Níveis Máximos de contaminantes (ANVISA, 2013).....	14
Tabela 5. Dados e coordenadas dos pontos selecionados na região serrana do estado do Rio de Janeiro.....	21
Tabela 6. Taxa de recuperação dos metais no solo de referência padrão SEM 2709a - <i>San Joaquim Soil</i> , obtido pelo método EPA 3051A.....	25
Tabela 7. Estatística descritiva das análises de fertilidade do solo.	27
Tabela 8. Análise estatística descritiva dos teores de metais nos solos, parâmetros de posição(média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão).28	
Tabela 9. Coeficiente de correlação de Spearman entre os teores naturais de elementos-traço nos solos e os atributos do solo.	29
Tabela 10. Erro de Classificação por validação cruzada na Análise de discriminante dos possíveis grupos, formados pela análise de agrupamento através do método de Ward...32	
Tabela 11. Variáveis de solo selecionadas com o procedimento <i>procstepdisc</i> , através dos critérios de seleção <i>backward</i> e <i>setpwise</i> , para o modelo discriminante.....	33
Tabela 12. Características dos modelos discriminantes com variáveis do solo.	33
Tabela 13. Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, Mg, Fe e Mn.	34
Tabela 14. Análise descritiva dos teores de elementos-traço nas amostras de solos em cada grupo.....	36
Tabela 15. Teores Naturais dos elementos Fe, Mn, Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd e Pb nos solos da região serrana do Estado do Rio de Janeiro (teores médios, percentil 75 e 90 do universo amostral no conjunto total e nos 3 grupos) em mg.kg ⁻¹	37
Tabela 16. Caracterização das amostras “teste” usadas para avaliar a eficácia das funções discriminantes de elementos traço na alocação de novas amostras nos grupos formados.	39
Tabela 17. Classificação de novas amostras nos grupos obtidos para elementos traço, com uso das funções discriminantes, e comparação dos valores determinados com os valores de referência de qualidade (VRQ) previstos para cada grupo.....	40
Tabela 18. Coeficiente de correlação de Spearman entre os atributos do solo.....	42
Tabela 19. Erro de Classificação por validação cruzada na Análise de discriminante dos possíveis grupos, formados pela análise de agrupamento através do método de Ward...45	
Tabela 20. Variáveis de solo selecionadas com o procedimento <i>procstepdisc</i> , através dos critérios de seleção <i>backward</i> e <i>setpwise</i> , para o modelo discriminante.....	45
Tabela 21. Características dos modelos discriminantes com variáveis do solo.	46
Tabela 22. Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, P, Ca e Arg.	46
Tabela 23. Análise descritiva dos atributos dos solos nas amostras de solos em cada grupo. 48	
Tabela 24. Caracterização das “amostras teste” usadas para avaliar a eficácia das funções discriminantes dos atributos dos solos na alocação de novas amostras nos grupos formados.	49

Tabela 25. Classificação de novas amostras nos grupos obtidos para atributos dos solos, com uso das funções discriminantes, e comparação dos valores determinados dos atributos dos com os valores médios previstos para cada grupo (VR).....	50
Tabela 26. Respostas dos produtores sobre manejo das áreas cultivadas.	59
Tabela 27. Recuperação dos metais no solo de referência padrão SEM 2709a - <i>San Joaquim Soil</i> , obtido pelo método EPA 3051A.	60
Tabela 28. Teores de elementos-traço utilizados para estimar a variação nas amostras das áreas produtivas de couve-flor em Nova - Friburgo.....	60
Tabela 29. Atributos do solo para o grupo 2 utilizados para estimar a variação nas amostras das áreas produtivas de couve-flor em Nova - Friburgo	60
Tabela 30. Concentração média de elementos-traço em fertilizantes utilizados no cultivo de Couve-Flor no município de Nova Friburgo – RJ.....	62
Tabela 31. Distribuição das amostras de solo dentro dos grupos definidos pela análise discriminante.	65
Tabela 32. Análise descritiva da percentagem de variação dos elementos-traço (Cu, Ni, Cr, Pb, Cd e Zn) em relação aos valores de referência de qualidade (VRQs).....	65
Tabela 33. Erro de Classificação por validação cruzada na Análise de discriminante dos possíveis grupos, formados pela análise de agrupamento através do método de Ward. ..	69
Tabela 34. Recuperação dos metais nas plantas de referência padrão SRM 1573a- <i>Tomate Leaves</i> , obtido pelo método EPA 3051A.....	81
Tabela 35. Análise descritiva dos teores de elementos-traço nas plantas.....	83
Tabela 36. Cálculo da estimativa de ingestão diária de Cd e Pb.	94
Tabela 37. Resultado de Fertilidade das Amostras de Solo.	116
Tabela 38. Caracterização de alguns dos Insumos Agrícolas utilizados no cultivo de couve-flor (Brassica) em Nova Friburgo-RJ.	121

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Dendograma Formado pela análise de agrupamento com o método de Ward e distância Euclidiana.	31
Figura 2. Médias dos grupos padronizadas para média 0 e variância 1 para os grupos formados na análise de agrupamento.....	35
Figura 3. Dendograma Formado pela análise de agrupamento com o método de Ward e distância Euclidiana.	44
Figura 4. Médias dos grupos padronizadas para média 0 e variância 1 para os grupos formados na análise de agrupamento.....	47
Figura 5. Mapa indicando os pontos de coletas das amostras (http://goto.arcgisonline.com/maps/World_Imagery).	56
Figura 6. Preparação do solo nas propriedades.	57
Figura 7. Sequência de etapas para retiradas de amostra de solo. A- Colocação do cilindro; B- Cilindro cravado no solo e C- Retirada do cilindro com amostra de solo.	58
Figura 8. Aporte total de elementos-traço. A- adubação mineral, B- adubação mineral + adubação orgânica, C- outros insumos.	64
Figura 9. Análise de Componente Principal. A- Cu, B- Ni, C- Cr, D- Pb, E- Zn, F- Cd	67
Figura 10. Dendograma formado pela análise de agrupamento com o método de Ward e distância Euclidiana.	68
Figura 11. Porcentagem de variação de metais em relação aos VRQs para cada grupo de amostras.	70
Figura 12. Porcentagem de variação dos atributos do solo em relação aos VRQs para cada grupo de amostras.	71
Figura 13. Médias da declividade padronizada para média 0 e variância 1 para os grupos formados na análise de agrupamento.....	72
Figura 14. Mapa de declividade da área de estudo, evidenciando os pontos amostrados por grupo (http://goto.arcgisonline.com/maps/World_Imagery).	74
Figura 15. Absorção dos metais pelas plantas e aporte pelos fertilizantes.....	86
Figura 16. Análise de componentes principais entre a variação dos teores de P, Ca, K, os teores disponíveis de metais no solo, a produção de biomassa total , o acúmulo de metais na massa fresca da inflorescência e a concentração dos elementos na inflorescência fresca.	87
Figura 17. Análise de componentes principais entre o teor disponível dos elementos traço no solo, a porcentagem disponível em relação ao total, o teor total e as características dos solos.	88
Figura 18. Médias padronizadas da porcentagem disponível de elementos traço no solo, dos teores acumulados totais e da biomassa seca das plantas de couve-flor, em função dos grupos definidos no capítulo II.	89
Figura 19. Índice de translocação dos metais traços da raiz para a parte área das plantas de couve-flor.....	90
Figura 20. Porcentagem de metais na massa fresca das inflorescências nas diferentes faixas de concentração de metais.	92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1. Produção e Consumo de Hortaliças no Brasil	4
2.2. Aspectos Gerais da Cultura da Couve-flor	4
2.3. Produção de Hortaliças no Município de Nova Friburgo	5
2.4. Elementos-traço	6
2.5. Valores Orientadores de Elementos-traço	7
2.6. Absorção de Elementos-traço pelas Plantas	10
2.7. Tolerância e Acumulação de Elementos-traço	10
2.8. Elementos-traço em Hortaliças	11
2.9. Níveis Permissíveis de Contaminantes Inorgânicos em Hortaliças.....	12
2.10. Metais Tóxicos e a Relação com a Saúde Humana	14
3. CAPÍTULO I-	16
DETERMINAÇÃO DOS TEORES NATURAIS DE ELEMENTOS-TRAÇO NOS SOLOS DA REGIÃO SERRANA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO	16
3.1. RESUMO.....	17
3.2. ABSTRACT.....	18
3.3. INTRODUÇÃO	19
3.4. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.4.1. Seleção dos solos.....	20
3.4.2. Coleta e preparo dos solos.....	23
3.4.3. Análise de terra.....	24
3.4.4. Recuperação dos metais em amostras certificadas.....	24
3.4.5. Análises estatísticas	25
3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
3.5.1. Caracterização dos atributos químicos e granulométricos	27
3.5.2. Análise descritiva e correlação dos teores naturais de elementos-traço no solo	27
3.5.3. Classificação das amostras em grupos	30
3.5.4. Proposição de valores de referência de qualidade.....	34
3.5.5. Validação das funções de classificação.....	39
3.5.6. Determinação e correlações dos atributos do solo em áreas de baixa atividade antrópica.	40
3.5.7. Classificação das amostras em grupos	43
3.5.8. Proposição de valores de atributos do solo para áreas de baixa atividade antrópica ..	46
3.5.9. Validação das funções de classificação.....	49
3.6. CONCLUSÕES	51
4. CAPÍTULO II -	52
ALTERAÇÕES NOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO CAUSADAS PELO CULTIVO INTENSIVO DE HORTALIÇAS EM NOVA FRIBURGO-RJ	52
4.1. RESUMO.....	53
4.2. ABSTRACT.....	54
4.3. INTRODUÇÃO	55
4.4. MATERIAL E MÉTODOS	56
4.4.1. Amostragem e métodos analíticos.....	56
4.4.2. Amostragem dos insumos utilizados.....	58

4.4.3.	Recuperação dos metais em solos certificados.....	59
4.4.4.	Análise estatística	60
4.4.5.	Análise de Componentes Principais (ACP).....	61
4.5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
4.5.1.	Aporte de elementos-traço por insumos agrícolas nas áreas produtoras de couve-flor (<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i>)	62
4.5.2.	Determinação da variação dos valores de elementos-traço e atributos do solo nas áreas agrícolas cultivados com couve-flor em Nova Friburgo–RJ.....	65
4.5.3.	Análise de componentes principais	66
4.6.	CONCLUSÕES	76
5.	CAPITULO III-.....	77
	IDENTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS FATORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS-TRAÇO PARA PLANTAS DE COUVE-FLOR (<i>Brassica oleracea</i> var. <i>botrytis</i>).....	77
5.1.	RESUMO.....	78
5.2.	ABSTRACT.....	79
5.3.	INTRODUÇÃO	80
5.4.	MATERIAL E MÉTODOS	81
5.4.1.	Teores biodisponíveis de elementos-traço no solo.....	81
5.4.2.	Análise estatística	82
5.4.3.	Metais tóxicos na parte comestível das plantas de couve-flor	82
5.4.4.	Estimativa da ingestão diária de Cd e Pb	82
5.5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
5.5.1.	Absorção de metais pelas plantas.....	83
5.6.	Relações entre biodisponibilidade, atributos do solo e acúmulo nas plantas de elementos-traço.....	86
5.6.1.	Índice de translocação de elementos-traço para as plantas de couve-flor.....	90
5.6.2.	Metais tóxicos na parte comestível das plantas de couve-flor	91
5.6.3.	Estimativa de ingestão diária de Cd e Pb	93
5.7.	CONCLUSÕES	96
6.	CONCLUSÕES GERAIS.....	97
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
9.	ANEXOS	116

1. INTRODUÇÃO GERAL

A contaminação dos solos agrícolas tem ocorrido, principalmente, pela introdução na cadeia produtiva de insumos agrícolas (agroquímicos+resíduos de animais) que são aplicados de maneira indiscriminada e desordenada, podendo causar degradação química do solo como resultado da acumulação de elementos e/ou compostos tóxicos em níveis indesejáveis. Os principais objetivos do uso desses agroquímicos são o aumento do suprimento de nutrientes, a correção do pH do solo e a proteção das lavouras através do controle de doenças e pragas. Como os fertilizantes, fungicidas e inseticidas não são suficientemente purificados durante o processo de manufatura, eles, geralmente, contem diversas impurezas como os elementos tóxicos Cd, Pb, Ni, As, entre outros (Núñez, et al., 1999). Outros elementos-traço também, frequentemente, fazem parte dos componentes ativos destes agroquímicos, como Cu, Zn e Mn (Araújo, 2012). De maneira geral, esses elementos-traço apresentam características como: elevada persistência em solos intemperizados, pela alta adsorção à matéria orgânica e aos colóides inorgânicos; baixa a moderada solubilidade em água, sendo transportado, principalmente, por processos erosivos, podendo contaminar o solo, as águas superficiais e subsuperficiais e as próprias culturas produzidas, sendo deletérios à saúde humana e animal.

Estes elementos também ocorrem naturalmente nos solos, e seus teores dependem do material de origem sobre o qual o solo se formou e dos processos de formação, influenciando na composição e na proporção dos componentes de sua fase sólida. As fontes antropogênicas redistribuem os conteúdos naturais desses elementos nos solos e promovem o enriquecimento dos mesmos na biosfera (Bini et al., 2011).

O entendimento dos fatores de transferência fornece indicativos das possíveis alterações dos teores desses elementos-traço no ambiente, tornando-se importantes para os estudos de contaminação ambiental, e para avaliar o impacto negativo das atividades antropogênicas (processos industriais, mineração e atividades agrícolas) no ambiente a necessidade do estabelecimento de padrões de referência.

No Brasil, a crescente demanda da sociedade pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental vem direcionando, nas últimas duas décadas, estudos para obtenção dos teores naturais no sentido de auxiliar na construção de valores orientadores para cada região. É consenso entre os pesquisadores (Galán et al., 2008; Sultan & Shazili, 2009) que apenas nas situações em que os teores ultrapassarem os teores naturais, têm-se a demonstração do efeito das atividades antrópicas sobre a qualidade do solo.

A Legislação Brasileira criada pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2009) estabelece três valores orientadores: Valores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI). O valor de referência de qualidade (VRQ) indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo a ser utilizado em ações de prevenção da poluição e no controle de áreas contaminadas. O Valor de Prevenção é o intermediário entre o VRQ e o VI e caracteriza que os níveis de elementos-traço já sofreram alterações sem que haja risco à saúde humana, e o VI 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.

Para conjuntos complexos de dados o uso da estatística multivariada tem sido cada vez mais constante (Tabachnick & Fidell, 2007). Essa ferramenta pode ser utilizada na interpretação de um grande número de dados e aplicada no desenvolvimento de um índice de qualidade do solo, além de distinguir áreas em função do manejo do solo e indicar os principais parâmetros para caracterizá-las (Sena et al., 2002).

A região serrana do Estado do Rio de Janeiro é considerada o “cinturão verde” da cidade do Rio de Janeiro, tanto pelo seu potencial agrícola quanto pelo turismo incluindo o ecológico. É a principal região produtora de hortaliças do Estado do Rio de Janeiro (IBGE,

2006), reunindo o maior adensamento de agricultores familiares do Brasil, chegando a um total, de aproximadamente, 50 mil agricultores concentrados, principalmente, em pequenas propriedades. As condições climáticas, presentes nessa região, favorecem o cultivo de espécies de hortaliças exigentes em frio no inverno e de espécies exigentes em temperaturas amenas no verão. Tem sido representada, principalmente, pelos seguintes cultivos: couve-flor; tomate; pimentão; brócolis; repolho; feijão-de-vagem; ervilha; salsa; coentro; alface; cenoura; beterraba, entre outros de menor expressão na região. Estas hortaliças são cultivadas sequencialmente ao longo do ano, variando algumas espécies de acordo com as estações em função de suas exigências climáticas e da relação oferta/demanda do mercado da capital que consome cerca de 70% da produção.

O manejo intensivo do solo em áreas com declividades variando de moderada a acentuada, a aplicação massiva de agroquímicos, uso de sistema de preparo do solo “morro abaixo”, sistemas inadequados de irrigação e a pouca diversificação das espécies/famílias cultivadas tem resultado em diversos problemas ambientais tais como: perdas de solo e nutrientes por erosão, contaminação do solo e de águas superficiais, reservatórios e das hortaliças produzidas por elementos-traço e agrotóxicos. Além desses problemas, o cultivo intensivo e o desequilíbrio do agroecossistema têm levado ao acúmulo de inóculos de fitopatógenos e aumento da população de pragas e plantas invasoras nas lavouras, com consequentes quedas de produtividade. Para compensar a redução de produtividade e a capacidade de absorção de nutrientes pelas plantas, quantidades maiores e mais frequentes de fertilizantes e agrotóxicos são aplicadas, aumentando o custo de produção e intensificando o processo de degradação do sistema produtivo, implicando em menor eficiência de controle com as pulverizações. Neste processo, há intensificação dos desequilíbrios populacionais (maiores danos aos inimigos naturais - flora microbiana e fauna) e ambientais (maior aporte de produtos na planta, solo, reservatórios de água e cursos hídricos) e principalmente, menor qualidade de vida dos produtores e dos alimentos produzidos.

Desta forma, atentos à crescente preocupação com a qualidade das hortaliças, e com a preservação e sustentabilidade do meio ambiente e dos sistemas produtivos, buscou-se identificar e entender os fatores locais que mais contribuem para eventuais problemas de degradação ambiental como características do solo, fisiogeográficas e práticas culturais adotadas e suas inter-relações, possibilitando a proposição de estratégias compatíveis com as condições locais e para melhoria da qualidade das hortaliças produzidas.

Assim, esta tese tem como objetivo geral identificar os principais fatores do ambiente (solo, litologia, declividade) e de práticas culturais responsáveis pela transferência de elementos-traço do solo para a cultura da Couve-flor na microbacia de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.

Os principais objetivos específicos são:

- (i) Determinar em condições de ausência e/ou baixa atividade antrópica os teores de elementos-traço e atributos químicos dos solos representativos da região serrana do Estado do Rio de Janeiro;
- (ii) Caracterizar as propriedades químicas e granulométricas dos solos agrícolas de áreas cultivadas, há mais de 50 anos, com couve-flor (*brassica oleracea* var. *botrytis*) na microbacia de Barracão dos Mendes no município de Nova Friburgo-RJ;
- (iii) Determinar os fatores principais pela variação nos teores de elementos-traço, avaliando o impacto da atividade agrícola e suas relações com o manejo e aspectos fisiográficos da região;
- (iv) Avaliar a transferência de elementos-traço do solo para as plantas de couve flor cultivadas, caracterizando a qualidade das hortaliças produzidas em relação à legislação

ambiental vigente quanto à contaminação por elementos-traço e o risco de entrada desses elementos na cadeia trófica.

Para tal, esta tese foi dividida em três capítulos:

- i. Capítulo I- Determinação dos teores naturais de elementos-traço nos solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro;
- ii. Capítulo II -Alterações nos teores de elementos-traço no solo causadas pelo cultivo intensivo de hortaliças em Nova Friburgo-RJ;
- iii. Capítulo III- Identificação dos principais fatores de transferência de elementos-traço para plantas de couve-flor (*brassica oleracea* var. *botrytis*).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Produção e Consumo de Hortaliças no Brasil

A produção atual de hortaliças no Brasil está estimada em valores superiores a 18 milhões de toneladas (IBGE, 2013). Em 2011, a área cultivada com hortaliças foi de 946 mil hectares com volume de produção estimado em 19,4 milhões de toneladas. Acredita-se que o setor gere 2,4 milhões de empregos diretos (3,5 empregos/ha), cujo valor estimado da mão-de-obra empregada é estimado em 1,6 bilhão de reais (ABCSEM, 2011). Esta produção em nosso país apresenta características contrastantes, revelando enormes diferenças na adoção de insumos e tecnologias. Exigências por produtos mais seguros e de melhor qualidade, tem afetado significativamente a forma da produção e comercialização das hortaliças, nos últimos anos. Sendo assim, diferentes regiões do país vêm investindo no emprego de novas tecnologias para o aumento da produção olerícola. Avanços em tecnologias de precisão, incluindo "Global Positioning System" (GPS), cultivo protegido, "mulching", sistemas computadorizados, fertirrigação, hidroponia, programas de manejo integrado de pragas e doenças, uso de sementes híbridas e/ou produtos geneticamente modificados (transgênicos), mudanças nos hábitos alimentares, e conseqüentemente mudanças na forma de comercialização, vem sendo associados com a produção olerícola (Nascimento, 2000).

As hortaliças constituem um grande grupo de plantas alimentares que se caracterizam pelo sabor e alto valor nutritivo, principalmente pela presença das vitaminas e dos sais minerais imprescindíveis à regulação do metabolismo (CENTEC, 2004). Seu consumo insuficiente está associado ao risco elevado de ocorrência de doenças, como certos tipos de câncer e doenças cardiovasculares.

A dieta deve ser diversificada e conter macronutrientes como proteínas, carboidratos e gorduras e micronutrientes que são os sais minerais e vitaminas (Gupta, 2005). De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS) estima-se que aproximadamente 2,7 milhões de mortes por ano em todo o mundo sejam atribuídas ao consumo inadequado desses alimentos.

A OMS e a FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) recomendam consumo mínimo de 400g de frutas e hortaliças por dia, (World Health Organization, 2002) o que corresponderia, no Brasil, de 6% a 7% das calorias totais de uma dieta de 2.300 kcal diárias. Entretanto, dados da Pesquisa de Orçamentos Familiares (POF) do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) 2008/09, mostram que a disponibilidade da população brasileira a estes alimentos corresponde a 2,4% do total das calorias, estando abaixo do recomendado.

Portanto, observa-se que a escolha dos itens da dieta da população ocorre por imposições e restrições econômicas ao custo da alimentação. Estudos realizados em países desenvolvidos indicam que dietas com alto teor de frutas e hortaliças são mais caras do que as demais (Drewnowski et al, 2004) e assim, o consumo das populações de baixa renda fica comprometido, com o aumento de produtos com alta densidade energética (principalmente pelo alto teor de cereais processados, óleo e açúcar) (Darmon et al., 2003).

2.2. Aspectos Gerais da Cultura da Couve-flor

A espécie *Brassica oleracea* var. *botrytis* surgiu ao longo da Costa do Mediterrâneo, de onde se espalhou por toda a Europa. Segundo Filgueira (2008), dentre diversas hipóteses, acredita-se que a mais provável é de que as espécies cultivadas sejam derivadas de uma espécie selvagem, semelhante à couve-comum.

A couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*), pertencente a família Brassicaceae, anteriormente, denominada Cruciferae e uma variedade silvestre, da qual também descende

outras 6 espécies de importância econômica. o repolho (*Brassica oleracea* var. *capitata*), a couve - brócolos (*Brassica oleracea* var. *italica*) a couve - manteiga (*Brassica oleracea* var. *acephala*), a couve - tronchuda (*Brassica oleracea* var. *tronchuda*), a couve - de - bruxelas (*Brassica oleracea* var. *gemmifera*) e a couve – rábana (*Brassica oleracea* var. *gongylodes*).

Esta variedade foi, provavelmente, introduzida na Itália, aproximadamente no ano 1409, levada da Grécia e Chipre. No início do século XVII espalhou-se pela Alemanha, França e Inglaterra (Souza, 1983). As cultivares tradicionais de couve-flor no Brasil foram, provavelmente, introduzidas da Europa no século XIX, na região serrana fluminense, no município de Teresópolis - RJ (May et al., 2007).

A couve-flor teve origem em clima temperado, sendo plantas bienais que exigem frio para passar do estágio vegetativo para o reprodutivo. É uma planta alógama e comporta-se como uma cultura indiferente ao fotoperíodo, sendo a temperatura o fator agroclimático mais limitante. Graças aos programas de melhoramento genético que produziram cultivares e híbridos resistentes e adaptados a temperaturas elevadas, pode ser produzida o ano todo em diversas regiões do país. As variedades produzidas no Brasil podem ser divididas em 2 grupos: um com as cultivares adaptadas ao plantio no outono-inverno e o outro abrange os cultivares de primavera-verão, pouco exigentes em frio, que se desenvolvem e produzem sob temperaturas mais elevadas.

Possui folhas alongadas de limbo elíptico. As raízes se concentram nos primeiros 20-30 cm de profundidade. A inflorescência (cabeça) se desenvolve sobre um caule curto e é formada a partir do conjunto de primórdios florais, esses primórdios florais transformam-se, posteriormente, em botões florais, podendo ter coloração branca, creme, amarela, e mais recentemente roxa e verde (May et al., 2007; Filgueira, 2008) que se caracteriza pela parte comestível da planta. O maior produtor mundial de couve-flor é a China, seguida pela Índia, Espanha, Itália e França (FAO, 2009). No Brasil, a couve-flor é mais cultivada nos Estados de São Paulo, Rio de Janeiro, Rio Grande do Sul, Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina (Silva et al., 2009).

Apresenta características nutracêuticas, com inúmeros benefícios para a saúde como boa fonte de vitaminas A, B e C, ácido fólico, vitamina K, B6, B1, B2, B3 e E, além de ser rica em potássio, fósforo, cálcio, magnésio, manganês, fibras e pobre em calorias, possuindo 93% de água. Apresenta propriedades mineralizante, fortificante, oxidante e, graças ao elevado conteúdo de cálcio, é importante na boa formação dos ossos (Mambreu et al., 2007).

O consumo de couve-flor pode fazer com que a função imunológica seja fortalecida no corpo, além de aumentar a proteção contra doenças cardíacas. Devido à presença de antioxidantes, o consumo ajuda ainda a retardar o envelhecimento. Entre os benefícios comprovados estão ainda o reparo do DNA e proteção, combate à hipertensão, combate às doenças cardiovasculares, proteção contra o Alzheimer, osteoporose, crises de epilepsia e alopecia.

2.3. Produção de Hortaliças no Município de Nova Friburgo

O Estado do Rio de Janeiro é o segundo maior produtor de hortaliças do País, tendo o município de Nova Friburgo como principal região produtora do território fluminense (IBGE, 2006). A maior concentração de área agrícola concentra-se na porção sudoeste, e caracteriza-se, principalmente, por comunidades de agricultores familiares com produção em especial de couve-flor, tomate, brócolos, repolho, feijão-de-vagem, ervilha, salsa, coentro, alface, cenoura e beterraba. Essa produção está inserida no espaço geográfico de um vale encravado em um dos pontos mais altos da Serra do Mar, tendo como limites o Parque Estadual dos Três Picos e a aglomeração urbana da cidade, e como principais características o uso intensivo por área agricultável de mão de obra e de insumos químicos (Assis, 2012).

O município de Nova Friburgo está localizado próximo à Região Metropolitana do estado que, historicamente, tem sido a principal compradora de sua produção, haja vista seus índices demográficos. O escoamento dos produtos para a capital estadual é facilitado pela boa infra-estrutura para transportes rodoviários que liga as duas cidades (Assis, 2012).

A Bacia do Rio Paraíba do Sul abrange partes dos estados do Rio de Janeiro, Minas Gerais e São Paulo. A sub-bacia do Rio Paraíba do Sul, localizada no território do município, é a do Rio Grande, onde se encontram as microbacias do Rio Bengalas e do Ribeirão São José. Nova Friburgo está localizada a montante de duas bacias hidrográficas – Paraíba do Sul e Macaé, o que significa que todos os corpos d'água que passam pelo município têm suas nascentes no território municipal.

2.4. Elementos-traço

De acordo com alguns autores, o termo “metal pesado” define o grupo de elementos com densidade atômica superior a 5 g.cm^{-3} ou número atômico maior que 20 (Malavolta, 2006). Entretanto, alguns autores têm considerado essa definição inadequada, por incluir elementos não metálicos (Duffus, 2002). Frequentemente, e ao longo do tempo, este termo vem sendo usado na literatura associado a elementos causadores de contaminação, assumindo que todos esses elementos são considerados como tóxicos ou apresentem propriedades ecotóxicas. Definições como estas incluem elementos com características químicas muito diferentes. Outros termos também utilizados são considerados inadequados como “elemento-traço” ou “metal-traço”, uma vez que o qualitativo “traço” para a química analítica quantitativa, designa concentrações não detectáveis de qualquer elemento pela técnica instrumental utilizada (Soares, 2004). Entretanto, nessa tese será adotado esse termo para expressar elementos químicos com as características descritas.

A origem dos elementos-traço presentes no solo pode ser dividida em duas categorias: (i) os litogênicos: quando são provenientes de fontes geológicas, liberados pelo intemperismo que geralmente, apresentam concentrações muito baixas, não tóxicas para a maioria dos seres vivos. É possível encontrar correlações entre o conteúdo de determinados elementos presentes na rocha e os seus teores no solo, quando esse é formado *in situ*, ou seja, diretamente sobre a rocha matriz. Entretanto, nos solos formados a partir de sedimentos, os quais já não apresentam a similaridade com a composição das rochas que os originou, essa previsibilidade é menos acentuada (Fadigas et al., 2002). Os diferentes tipos de rochas: ígneas, metamórficas e sedimentares, possuem teores distintos de metais. Os elementos-traço são encontrados sob a forma de óxidos, hidróxidos, brometos, sulfatos, sulfetos, cloretos, iodetos, silicatos, e demais composições, dependendo de sua afinidade e competição com outros elementos químicos (Borkert & Lantmann, 1988) e (ii) antropogênicos: quando são adicionados ao solo pela atividade humana (Alloway, 1995).

O crescimento populacional e da atividade industrial tem aumentado, consideravelmente, os problemas ambientais, em geral pela produção de passivos ambientais, principalmente, provenientes da produção de subprodutos indesejáveis à cadeia produtiva. Os problemas devido à ação antrópica têm atingido grandes dimensões, causando alterações na qualidade do solo, do ar e da água (Freire et al., 2000).

Dentre as principais fontes antropogênicas de contaminação estão: aplicação de defensivos e fertilizantes, resíduos da produção animal, resíduos da agroindústria, aterros sanitários, rejeitos urbanos e industriais, queima de combustíveis fósseis, águas residuárias, resíduos de indústrias de beneficiamento químico, processos industriais como siderurgia, metalurgia, galvanoplastia, petroquímicas, entre outros (Oliveira et al., 2007).

Atualmente, a eliminação de rejeitos tóxicos é um dos mais importantes assuntos em controle de poluição, o que tem levado os pesquisadores a buscarem novas técnicas e ferramentas mais eficientes que visem à remoção desses compostos do ambiente (Andrade et

al., 2003). Uma das principais causas da contaminação dos solos e da água é o descarte de resíduos em locais inadequados.

Ressalta-se que, o solo tem também como via de entrada de elementos-traço os processos geoquímicos, advindos das rochas que o formam (Horckmans et al., 2005). Sendo assim, é primordial conhecer seu material de origem, processos pedogenéticos dominantes, disposição de seus horizontes e finalmente as relações entre seus atributos (principalmente a matéria orgânica, pH e conteúdo e tipo de argila), assim como as concentrações naturais dos elementos-traço no sistema. A dinâmica dos elementos-traço no solo é complexa, pois esses elementos tóxicos apresentam diversos tipos de interação com a fase sólida resultando em diferentes formas ou frações geoquímicas. Assim, na fase sólida do solo, esses metais podem se encontrar associados ao complexo de troca por ligações eletrostáticas, adsorvidos especificamente nas hidroxilas funcionais dos óxidos, hidróxidos e oxiidróxidos de Fe, Mn e Al por ligações covalentes, ocluídos através da coprecipitação com óxidos, hidróxidos e oxiidróxidos de Fe, Mn e Al, precipitados com carbonatos, fosfatos e sulfetos imobilizados (como componente de resíduos orgânicos), incorporados nos microorganismos ou como quelatos na matéria orgânica humificada, e na constituição dos minerais primários das rochas. Na fase líquida (solução do solo), podem se encontrar na forma iônica e na forma de complexos orgânicos solúveis (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

A distribuição em profundidade dos elementos-traço em perfis de solos tem se mostrado variável, devido às diferenças na capacidade de retenção dos componentes das diversas camadas, em função de processos pedogenéticos e/ou de ciclagem dos elementos pelas plantas (Alleoni et al., 2005). No entanto, se estes elementos se tornarem mais móveis, podem ser lixiviados, contaminando as águas subterrâneas que podem ser utilizadas no abastecimento doméstico, industrial ou para rega podendo se tornar impróprias. Outro risco para a saúde pública ocorre se esses elementos forem absorvidos pelas raízes das plantas ou pelos organismos presentes no solo, sendo transferidos para a cadeia alimentar.

Muitos fatores interferem na retenção dos elementos-traço no solo como: quantidade e composição da fração argila; teor e qualidade da matéria orgânica, e do pH do solo, como visto anteriormente (Bose & Bhattacharyya, 2008). Portanto, segundo Costa et al., (2007) a avaliação do impacto causado pelos elementos-traço no solo não deve levar em consideração apenas o seu teor total e sim a sua labilidade que é uma característica associada às formas químicas hidrossolúveis e trocáveis que apresentam maior biodisponibilidade e mobilidade. Já que estes podem se apresentar em concentrações que não influenciem no desenvolvimento das plantas, mas que podem bioacumular com a elevação dos níveis da cadeia trófica.

2.5. Valores Orientadores de Elementos-traço

Com o propósito de evitar o aumento dos teores de elementos-traço ao ponto de causar efeitos adversos a organismos vivos, os órgãos ambientais necessitam realizar o monitoramento do solo. Para tal, é necessário o estabelecimento dos valores orientadores que permitam identificar áreas contaminadas. O ponto inicial dessa avaliação, é a determinação dos valores de referência de qualidade. Simultaneamente, os órgãos ambientais avaliam o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (CETESB, 2001).

Entretanto, para que um elemento ou substância seja classificado como contaminante, e o nível de contaminação de uma área possa ser mensurado, é necessário e essencial que exista conhecimento da ocorrência natural destes elementos no solo. A determinação desses teores é de extrema importância na definição de valores orientadores, além de ser indispensável à construção de uma legislação voltada ao monitoramento e à intervenção legal compatível com a realidade local, de forma a se evitarem intervenções inadequadas que acabem em prejuízos financeiros e sociais (Biondi et al., 2011).

A concentração natural do elemento-traço no solo é influenciada pelo material de origem, porém não reflete unicamente este fator, e sim resulta da ação conjunta dos fatores e processos de formação para que o potencial, presente no material de origem, se expresse.

A Holanda foi à pioneira na formalização de um programa nacional para a avaliação de contaminação e estabelecimento de níveis de intervenção considerando a multifuncionalidade do solo, ou seja, as funções de agricultura, ecologia, transporte, suprimento de água potável, etc. Baseia-se em listas genéricas com valores orientadores de contaminação e valores a serem alcançados após o processo de mitigação. Em 1983, foi divulgada uma lista para servir como guia de avaliação e remediação de locais contaminados, referida como a “Lista Holandesa ou Lista ABC” e em 1987 o governo Federal Holandês promulgou a Lei de proteção do solo (“Soil Protection Act”) (CETESB, 2001).

Em 1991, os Estados Unidos iniciaram os estudos com o objetivo de identificar e acelerar o processo de remediação de áreas contaminadas. Nesses estudos, defendiam que fosse realizado uma avaliação multifuncional caso a caso, com avaliação de risco e metas de remediação também específicas. Em 1993, a agência de proteção ambiental americana (USEPA) formulou uma lista de valores genéricos para solos de 30 substâncias chamados de “Soil Screen Levels” (SSL’s). Em 1996, a USEPA apresentou um relatório final com uma lista, revisada e ampliada, de valores genéricos para 110 substâncias.

Estas duas abordagens, aparentemente, divergentes acabaram sendo utilizadas conjuntamente na construção da legislação de outros países. Ocorrendo, numa primeira etapa, a utilização de listas pré-definidas e, em etapas posteriores, aplicando-se a avaliação de risco específica (Visser, 1994).

No Brasil, inicialmente, eram utilizados os valores orientadores utilizados pela Holanda ou Estados Unidos. Considerando que as variáveis ambientais como o clima, hidrologia e relevo, apresentam-se diferentes em cada região, e sendo estas que influenciam a concentração das substâncias químicas no solo, o uso destes valores para o gerenciamento das áreas contaminadas torna-se inadequado. Diante disso, a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), iniciou estudos para a determinação de valores orientadores para o Estado de São Paulo, a partir de resolução própria, baseada no método de avaliação de risco aplicado pela Holanda, por meio de modelo C-soil. Estes valores então passaram a ser utilizados pelos outros estados brasileiros que ainda não o possuíam (CETESB, 2005).

A partir desta iniciativa o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em sua resolução nº 420/2009 que “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”, regulamenta no art.8º que os VRQ’s sejam estabelecidos pelos órgãos ambientais competentes a cada Estado brasileiro e o Distrito Federal, em até 04 anos após a publicação desta Resolução (prazo este alterado pela resolução nº 460/2013 para até dezembro de 2014).

A resolução do CONAMA nº420/2009 (CONAMA, 2009) define ainda valores orientadores como concentrações preestabelecidas de substâncias químicas (orgânicas e inorgânicas) que permitem determinar a ausência de contaminação ou conhecer o nível desta em um solo, a fim de fornecer orientações sobre as alterações da qualidade do solo e água subterrânea, sendo utilizados em estudos ambientais para prevenir, controlar e gerenciar a contaminação. Estabelece três valores orientadores; Valores de Referência de Qualidade (VRQ), Valor de Prevenção (VP) e Valor de Investigação (VI). Estes são definidos e têm a sua utilização como segue:

Valor de Referência de Qualidade (VRQ) – é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e é determinado com base em interpretação estatística de análise

físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos. Deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas.

Valor de Prevenção (VP) – é a concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais, protegendo os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Deve ser utilizada para disciplinar a introdução de substâncias no solo e, quando ultrapassado, a continuidade da atividade será submetida à nova avaliação, devendo os responsáveis legais pela introdução das cargas poluentes procederem ao monitoramento dos impactos decorrentes.

Valor de Investigação (VI)- é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado. Para o solo, é calculado utilizando-se procedimento de avaliação de risco à saúde humana em diferentes cenários de exposição: agrícola, área de proteção máxima (APMax), residencial e industrial. A área será classificada como área contaminada sob investigação quando houver a constatação acima dos valores de intervenção, indicando a necessidade de ações imediatas pela existência de um risco potencial de efeito deletério à saúde humana (CETESB, 2005).

Esses valores servem como subsídio para a avaliação de qualidade de solos e auxílio no estabelecimento de valores máximos permitidos. Os VRQ's são estabelecidos a partir da interpretação estatística de resultados analíticos de amostras coletadas nos principais tipos de solo do Estado, como base em critérios como material de origem do solo (litologia), relevo e clima. Para tanto, estabelece-se um conjunto de solos que represente os compartimentos geomorfológicos, pedológicos, geológicos do estado. Sendo assim, cada estado poderá estabelecer, por substância, um único VRQ para cada tipo de solo.

Os valores orientadores de referência de qualidade ou apenas valores de referência de qualidade (VRQ) são também denominados de *background* geoquímico ou valores de fundo. A primeira etapa para determinação dos VRQs é a adoção dos teores naturais, uma vez que a *International Organisation for Standardisation* (ISO, 2005) recomenda que o *background* ambiental (VRQ) de uma substância ou metal no solo seja definido como parâmetro da distribuição de frequência dos teores usualmente encontrados, ou seja, dos teores naturais destes elementos no solo (ZHAO, 2007).

A obtenção das concentrações de metais no solo é realizada por diferentes metodologias. Entretanto, visando uma padronização, o CONAMA (2009) recomenda utilizar para o estabelecimento de substâncias inorgânicas, as metodologias determinadas pela USEPA: 3050, 3051 ou suas atualizações (USEPA, 2007).

Alguns grupos de pesquisa em todo o mundo tratam seus dados a partir de percentil (Visser, 1994; CETESB, 2001). O percentil a ser utilizado de acordo com a legislação brasileira poderá ser estabelecido com base no percentil 75 ou percentil 90 do universo amostral, retiradas previamente as anomalias. O uso do percentil 75, que é o valor defendido por órgãos ambientais, é mais restritivo e conservacionista que o uso do percentil 90, pois exclui 25% dos valores mais elevados, que são considerados como anomalias, tendo em vista maior segurança ambiental. Entretanto, do ponto de vista das empresas privadas, este argumento não se aplica, pois os dados para obtenção dos VRQ são adquiridos a partir de áreas minimamente impactadas, de solos com elevada representatividade de uma região, com isso, os dados que serão considerados anomalias, podem representar a variabilidade natural dos solos.

No Brasil, com a crescente demanda social pela melhoria e manutenção da qualidade ambiental realizaram-se alguns levantamentos dos teores naturais de elementos-traço em solos com vistas a estabelecer valores orientadores para algumas regiões (CETESB, 2001; Fadigas et al., 2002; Campos et al., 2003; Mineropar, 2005; Paye et al, 2010; Biondi et al, 2011;

COPAM, 2011; Santos e Alleoni, 2012; Araújo, 2014; Almeida Júnior, 2014; Preston et al., 2014; Mattos, 2014, Souza, 2015; Lima et al., 2016).

2.6. Absorção de Elementos-traço pelas Plantas

Alguns dos elementos-traço são requeridos em processos fisiológicos, sendo estes conhecidos como micronutrientes ou elementos potencialmente tóxicos. Vários fatores interferem na biodisponibilidade e absorção destes elementos pelas plantas. Entre eles: teor de matéria orgânica; teor e mineralogia da fração argila; pH; potencial redox; CTC (capacidade de troca catiônica), competição com outros elementos, ligação com ânions e composição, além da força iônica da solução do solo. Esses fatores influenciam nas reações de precipitação, dissolução, adsorção, dessorção, complexação e oxirredução. Portanto, a disponibilidade dos elementos-traço depende da presença do elemento na solução do solo, na qual é determinada pela sua composição e pelas reações dos sistemas.

A absorção de elementos-traço pelas plantas pode ocorrer através da interceptação radicular, difusão ou fluxo de massa. O acúmulo desses elementos é variável entre as partes das plantas e pode ocorrer sem o aparecimento de sintomas de toxicidade ou redução na produtividade da cultura (Cunha et al. 2008), entretanto pode contribuir para a redução da qualidade dos alimentos. Atualmente, há uma grande preocupação com a transferência de elementos-traço para a cadeia alimentar podendo causar efeitos nocivos na saúde animal e humana (Shwartz et al., 2008), principalmente pelo consumo de alimentos *in natura*.

Os elementos-traço podem se tornar mais móveis na rizosfera devido à liberação de exsudatos radiculares, tais como ácidos orgânicos e por acidificação com prótons (Maestri et al., 2010). As bactérias presentes no solo também afetam a mobilidade e a disponibilidade dos metais pela redução do pH, produção de hormônios, ácidos orgânicos, antifúngicos, antibióticos e agentes quelantes favorecendo o maior crescimento da raiz (Maestri et al., 2010).

A captação dos elementos-traço em plantas através da membrana plasmática é mediada por um grupo de famílias de transportadores. Este transporte pode ser o resultado de características químicas semelhantes entre elementos não essenciais e essenciais, ou devido o tamanho dos íons. Alguns transportadores de células da raiz exibem uma baixa especificidade pelo substrato o que pode levar à acumulação de outros elementos nas plantas (Schaaf et al., 2006). Outros transportadores têm como função operarem como bombas de efluxo para remoção de elementos tóxicos presentes no citoplasma. Eles também têm sido encontrados em membranas de organelas intracelulares para compartimentalização de elementos-traço, para o sequestro em vacúolos e retículo endoplasmático (Yang et al., 2005).

2.7. Tolerância e Acumulação de Elementos-traço

A tolerância e acumulação de metais em plantas são sistemas genéticos complexos. As plantas têm de modificar seus processos fisiológicos, a fim de ser capaz de sobreviver no ambiente no qual elas serão germinadas. Por sua vez, a sobrevivência de uma população de plantas para o ambiente contaminado é dependente da herança de traços favoráveis. Mecanismos de tolerância são hereditários e variáveis, resultando a partir de genes e produtos de genes (Maestri & Marmiroli, 2012).

A complexação intracelular (quelação) é um dos mais importantes mecanismos de tolerância. Sua quelação por glutathione (GSH) ou fitoquelatinas representa um mecanismo comum de detoxificação de elementos-traço em um grande número de espécies de plantas (Cobbett & Goldsbrough, 2002). Fitoquelatinas são pequenos peptídeos sintetizadas enzimaticamente a partir da GSH em uma reação catalizada pela enzima fitoquelatina sintase (Rea et al., 2004). A síntese de fitoquelatinas é induzida dentro de poucos minutos após

exposição a metais ou metalóides. Esta produção massiva de fitoquelatinas é acompanhada por um processo de indução coordenada da transcrição de muitos genes associados à absorção (Nocito et al., 2002) e assimilação de sulfato (Lee & Leustek, 1999), bem como da biossíntese de GSH (Schäfer et al., 1998; Saito, 2004).

As plantas tolerantes armazenam o excedente de elementos-traço acumulados onde não ocorrem atividades metabólicas sensíveis, tais como órgãos ou compartimentos subcelular (Ernst, 2006). A intoxicação por elementos-traço é evitada pelo sequestro intracelular e apoplástico ou compartimentação vacuolar (Liu et al., 2007).

As plantas respondem ao estresse oxidativo gerado pelo excesso de elementos-traço, ativando os mecanismos de defesa antioxidante que envolvem antioxidantes enzimáticos e não enzimáticos que são responsáveis pela eliminação e destruição das espécies reativas de oxigênio (Solanki & Dhankhar, 2011).

Para as hiperacumuladoras, a superexpressão de genes relacionados com antioxidação (Chiang et al., 2006), bem como reforço da síntese de glutatona (GSH) como molécula antioxidante fundamental (Van De Mortel et al., 2008), ocorrem como uma estratégia para reforçar o sistema celular antioxidante e lidar com o risco de aumento das espécies reativas de oxigênio (ROS) devido ao estresse causado pelos elementos-traço.

Um dos efeitos mais deletérios induzidos pela exposição a elementos-traço é a peroxidação lipídica, o que pode causar diretamente deterioração da biomembrana. No entanto, as plantas desenvolveram um mecanismo através da produção de tióis de baixo peso molecular com alta afinidade para metais tóxicos (Bricker et al., 2001).

A síntese destes agentes retira N, S e energia a partir do metabolismo primário (Ernst, 2006). A energia é também necessária para a translocação de elementos-traço, bem como para a sua atribuição a vários tecidos e tipos de células. A biomassa reduzida de plantas tolerantes em comparação com não tolerantes pode ser o resultado de condições desfavoráveis no meio ambiente tais como a falta de água e fornecimento de nutrientes. A diminuição da produção de biomassa e sementes pode ser resultado de todos os custos associados com a sua sobrevivência, tais como adaptação e restrições ambientais (Ernst, 2006).

2.8. Elementos-traço em Hortaliças

Segundo a ANVISA (2002), as hortaliças fornecem grande quantidade de nutrientes benéficos ao organismo que regulam o funcionamento dos diversos órgãos sem os quais, não haverá saúde. A deficiência de alguns destes nutrientes pode provocar doenças tais como: cegueira noturna e alterações dos epitélios, descamação da pele e dificuldade de cicatrização causada pela carência de vitamina A, sais minerais, ferro, entre outras (Murayma, 1983).

Os alimentos e a água são duas vias importantes de entrada de elementos-traço na cadeia alimentar. O consumo de produtos agrícolas, principalmente hortícolas é uma das principais causas de contaminação da população humana por elementos-traço via ingestão (Stertz, 2004). Por serem, geralmente, consumidos *in natura* conservam todas as suas propriedades nutritivas, mas também se tornam importante veículo de contaminação por ter suas partes comestíveis em contato direto com a água de irrigação e com defensivos agrícolas aplicados, independente do sistema de cultivo utilizado.

Sampaio et al. (2009) ao avaliar as concentrações de elementos-traço em alface adubadas com compostos de lixo urbano observaram que os teores de Pb nas folhas estavam acima dos limites recomendados para consumo humano e animal.

Em estudo realizado com quatro hortaliças selecionadas em supermercado em uma cidade da China, Yang et al (2011) observaram que estas apresentavam concentrações de Pb e Cd superiores aos limites de segurança estabelecidos pela EPA CHINA e FAO/WHO. Estes pesquisadores avaliaram também o risco de ingestão diária e concluíram que a população

desta região está sujeita a exposição a estes metais pelo consumo destas hortaliças contaminadas.

Comparando níveis de Cd em amostras de alface cultivadas pelo sistema biodinâmico Pfeilsticker (1992), obteve níveis mais altos de Cd quando comparadas com o convencional.

Nos últimos anos, houve uma maior conscientização da necessidade de incremento no consumo de hortaliças na dieta humana, dessa forma, aumentando a preocupação com a qualidade destes produtos e tornando necessário o monitoramento das concentrações de elementos-traço (Kochhar, 2009).

Algumas hortaliças são consideradas acumuladoras de determinados metais, ou seja, conseguem conter elevadas quantidades intracelulares de elementos-traço, que para outros organismos são tóxicos mesmo em quantidades muito inferiores. Estas plantas desenvolvem alterações fisiológicas que combatem os efeitos indesejáveis provocados por esses metais. Além disto, estas plantas em sua maioria apresentam baixa taxa de crescimento e produção de biomassa e alta translocação de metais das raízes para a parte aérea e, geralmente, elevada capacidade de absorção e tolerância aos metais, favorecendo desta forma a acumulação de elementos-traço nas partes comestíveis (Markovska et al., 2009).

2.9. Níveis Permissíveis de Contaminantes Inorgânicos em Hortaliças

Nos últimos anos, a preocupação do homem com a qualidade e a segurança dos alimentos vem crescendo consideravelmente. Por essa razão, na escolha dos alimentos, os consumidores cada vez mais levam em consideração os riscos alimentares que os produtos podem oferecer (Pecorino et al., 2002).

Várias instituições internacionais desenvolvem estudos com o intuito de determinar os níveis máximos de contaminantes em alimentos que sejam seguros para saúde humana, todas baseadas nos padrões e recomendações do Codex Alimentarius.

A comissão do Codex Alimentarius (CAC), é o organismo intergovernamental, criado através de uma conferência da FAO em 1961 e uma resolução da assembléia Mundial de Saúde, WHA, em 1963, para implementar o programa “Food Standard Joint FAO/WHO”. Tem como principal objetivo proteger a saúde dos consumidores e facilitar o comércio de alimentos, estabelecendo padrões internacionais sobre alimentos.

De acordo com FAO/OMS, os níveis de ingestão toleráveis para elementos-traço em alimentos para arsênio inorgânico é $0,015\text{mg.kg}^{-1}$ de peso corporal, cádmio 25mg.kg^{-1} de peso corporal/mês; cobre $0,5\text{mg.kg}^{-1}$ de peso corporal.dia⁻¹; chumbo $0,025\text{mg.kg}^{-1}$ de peso corporal (em 2011 estudos observaram que este valor gera riscos e ainda não foi possível determinar um valor de segurança), zinco $0,3\text{-}1\text{mg.kg}^{-1}$ de peso corporal.dia⁻¹; e ferro $0,8\text{mg.kg}^{-1}$ de peso corporal.dia⁻¹ para todas as fontes de ferro, exceto para os corantes óxidos de ferro, ferro suplementar para gravidez e lactação, e suplemento de ferro para as necessidades clínicas específicas.

Os níveis estabelecidos pela União Europeia (Tabela 1) são fixados de maneira a reduzir a presença destes contaminantes em produtos alimentícios a níveis mais baixos possíveis, segundo as boas práticas de fabricação ou agrícolas. Obtendo assim, um nível mais elevado de proteção da saúde pública, com prioridade aos grupos mais sensíveis da população (crianças, por exemplo).

O Comitê Científico da Alimentação Humana (CCAH), adotou um parecer que aprova a dose semanal admissível provisória (DSAP) de $25\text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corporal proposta pela OMS, para chumbo. Para cádmio aprovou, a DSAP de $7\text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corporal.semana⁻¹. Já o mercúrio e metilmercúrio, a Autoridade Europeia para Segurança dos Alimentos (AESA) adotou, a DSAP de $1,6\text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corporal. Estes valores aplicam-se à parte comestível dos gêneros alimentícios e se aplicam a frutos e hortaliças após a lavagem.

Tabela 1. Teores máximos de chumbo e cádmio em produtos Hortícolas (EU, 2006).

Gêneros Alimentícios	Teores Máximos (mg.kg ⁻¹ de peso fresco)	
	chumbo	cádmio
Produtos hortícolas com exceção de brássicas, hortícolas de folhas, plantas aromáticas frescas e cogumelo e batatas descascadas.	0,10	
Brássicas, produtos hortícolas de folhas e cogumelos de cultura	0,30	
Hortícolas e frutos, com exceção de hortícolas de folhas, plantas aromáticas frescas, hortícolas de caule, pinhões e raízes.		0,05
Hortícolas de folhas, plantas aromáticas frescas, cogumelos de cultura e aipos		0,2
Hortícolas de caule, raízes e batatas descascadas, com exceção de aipo-rábano		0,1

A norma GB 2762 -2012 (Limites Máximos de Contaminantes em Alimentos) do Ministério da Saúde da China (Tabela 2), referem-se a substâncias químicas perigosas que são gerados durante todo o processo de produção, processamento, embalagem, armazenamento, transporte, venda, introduzido a partir do ambiente poluído ou adicionado de forma não intencional. Os resíduos de pesticidas e drogas veterinárias, toxinas biológicas e substâncias radioativas, que foram reguladas por outras normas, são excluídos.

Tabela 2. Limites máximos de elementos-traço em alimentos (GB Standard China, 2012).

Categorias	Limites Máximos (mg.kg ⁻¹ de peso fresco)	
	chumbo	cádmio
Vegetais e seus produtos	1,0	0,05
Vegetais (exceto bulbos e caules, vegetais de folha e vegetais leguminosos)	0,1	
Bulbos e hastes, vegetais de folhas e vegetais leguminosos	0,3	
Vegetais leguminosos	0,2	
Vegetais de folhas		0,2
Vegetais leguminosos e de caule (exceto aipo)		0,1
Aipo		0,2

O código de normas da Austrália-Nova Zelândia (Padrões 1.4.2-Contaminantes tóxicos e naturais, 2013), estabelece os níveis máximos de metal específico, contaminantes não-metálicos e substâncias tóxicas naturais em alimentos indicados (tabela 3). Como princípio geral, independentemente de haver ou não um nível máximo, existe os níveis de contaminantes e substâncias tóxicas naturais em todos os alimentos, que deve ser mantida tão baixa quanto razoavelmente possível (princípio ALARA- *As Low As Reasonably Achievable*).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece os princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos. Os níveis foram definidos tendo por base normas, diretrizes ou recomendações da Comissão do Codex Alimentarius, União Europeia, FDA ou outros organismos reconhecidos internacionalmente (ANVISA, 1998). Na portaria da ANVISA (1998) para hortaliças, só foi

definido os limites máximos para cobre (10 mg.kg^{-1}). Em 29 de agosto de 2013, a resolução - RDC N° 42, aprova o regulamento técnico sobre limites máximos de contaminantes inorgânicos em alimentos incorporada ao ordenamento jurídico nacional a resolução GMC-MERCOSUL n.12/2011. Estabelece que é essencial manter o conteúdo de contaminantes em níveis toxicológicos aceitáveis visando proteger a saúde pública (ANVISA,2013).

Tabela 3. Níveis máximos de metais (FSANZ, 2013).

Categoria	Nível Máximo (mg.kg^{-1} de peso fresco)	
	cádmio	chumbo
Vegetais folhosos	0,1	
Brássicas		0,3
Hortícolas (exceto couves)		0,1

O conteúdo máximo de contaminantes inorgânicos é aplicado após lavar as frutas ou as hortaliças e separar a parte comestível correspondente e é expresso em mg.kg^{-1} (Tabela 4).

Tabela 4. Níveis Máximos de contaminantes (ANVISA, 2013).

Categorias	Limites máximos (mg.kg^{-1} de peso fresco)		
	arsênio	chumbo	cádmio
Hortaliças do gênero Brassica excluídas as de folhas soltas	0,30	0,30	0,05
Hortaliças de folha (incluídas as Brassicas de folhas soltas) e ervas aromáticas frescas	0,30	0,30	0,20
Hortaliças Frutos com folhas em bainha	0,10	0,10	0,05
Hortaliças Frutos da família Cucurbitaceae	0,10	0,10	0,05
Hortaliças de fruto, distintas da família Curcubitacea	0,10	0,10	0,05
Hortaliças leguminosas		0,10	0,10

2.10. Metais Tóxicos e a Relação com a Saúde Humana

A preservação do solo é importante não só sob o aspecto ambiental, mas também de saúde pública. Por tradição, o solo tem sido o principal receptor de substâncias resultantes das atividades humanas, principalmente para a disposição final de resíduos, o que pode agravar os problemas, como a erosão e o esgotamento dos minerais (Gunther, 2005). Além de resultar na perda de algumas ou várias funções e provocar a contaminação das águas subterrâneas. A presença de contaminantes no solo, originados de várias fontes, acima de certos níveis, provoca uma série de consequências negativas para a cadeia alimentar, podendo atingir os diversos ecossistemas e o homem (Rodrigues & Duarte, 2003).

O estudo da concentração de elementos tóxicos nos alimentos produzidos e consumidos pela população é uma forma indireta de investigação dos riscos potenciais a saúde humana e animal.

A absorção de elementos-traço pode danificar toda e qualquer atividade biológica quando em contato com os organismos. Entretanto, alguns destes metais tóxicos quando atingem o organismo, interagem com este, podendo ser eliminado sem a produção de qualquer efeito ou então provocar danos que podem refletir em problemas graves, como a morte.

O efeito tóxico para todas as formas de vidas é dependente da dose e da forma química que se encontra o elemento. Muitos metais são essenciais para o crescimento e desenvolvimento dos organismos vivos. Entretanto, requeridos em pequenas concentrações.

O caráter tóxico de uma dada forma química depende da interação com o organismo humano, que ocorre em três etapas: 1) entrada e absorção; 2) transporte, distribuição, acumulação, biotransformação e; 3) saída do organismo. Em cada uma das etapas o elemento é encontrado em formas físicas e químicas diferentes que vão interagir com as propriedades fisiológicas dos órgãos ou sistemas (Tavares & Carvalho, 1992).

Após a absorção, os metais são geralmente transportados pelo fluxo sanguíneo e passam para os fluídos celulares exercendo seu efeito tóxico. Os diferentes metais se coordenam com os ligantes formando complexos variados com propriedades distintas, as quais dependem tanto da natureza dos metais quanto a natureza do ligante. Moléculas contendo grupamentos amino, fosforila, carbonila e hidroxila reagem com os elementos-traço e principalmente a interação entre sítios importantes como o grupamento sulfidril dos sistemas enzimáticos. O resultado da interação dos metais com todos os componentes do sistema (órgãos, organelas e membranas celulares), consiste em alterações bioquímicas a nível subcelular e posteriormente sintomas clínicos localizados ou sistêmicos (Tavares & Carvalho, 1992).

Define-se como toxicidade a capacidade inerente de um agente químico de produzir danos aos organismos vivos em condições padronizadas de uso. Por exemplo, um elemento muito tóxico irá causar danos em quantidades muito pequenas, por outro lado, um elemento pouco tóxico irá causar danos aos organismos quando administrados em elevadas doses.

Como classificação do potencial de risco de alguns elementos e substâncias temos a lista de substâncias potencialmente perigosas à saúde humana estabelecida pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Environmental Medicine Atlanta (ATSDR), que utiliza três critérios para a classificação: 1) Frequência de ocorrência em locais NPL; 2) Toxicidade; 3) Potencial de exposição humana.

O esquema de classificação utiliza a quantidade reportável (RQ) para substâncias perigosas desenvolvida pela USEPA (US Environmental Protection Agency) e exigida pelo CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act). Para cada substância perigosa é atribuído a uma de cinco categorias RQ sobre a base de toxicidade aguda, toxicidade crônica, carcinogenicidade, toxicidade aquática, e inflamabilidade e reatividade. Os RQs são determinados separadamente para cada critério, o mais baixo destes é selecionado como o RQ para a substância, sujeito a ajustamento de biodegradabilidade potencial, hidrólise, fotólise ou (BHP) no ambiente. A partir destas informações foi elaborado um ranking onde as substâncias são ordenadas em ordem crescente de perigo à saúde humana.

Substâncias consideradas para a lista de prioridades de 2011 vieram da matriz de substâncias presentes em locais de NPL (national priorities list), como indicado na base de dados da ATSDR ou informações de arquivos locais. Atualmente, cerca de 3.400 substâncias exclusivamente identificáveis são encontradas em depósitos de resíduos perigosos de acordo com o banco de dados da agência. Apenas as substâncias encontradas em três ou mais sítios NPL serão consideradas para a lista de prioridades.

A classificação segundo o IARC (International Agency Research on Cancer) é realizada através do reconhecimento do poder cancerígeno do elemento ou substância. Portanto, a classificação é: 1- reconhecidamente cancerígeno para humanos; 2A: provavelmente cancerígeno para humanos; 2B: possivelmente cancerígeno para humanos e 3: não classificado como cancerígeno para humanos. Desconsiderando as populações que se encontram em áreas contaminadas, a principal via de introdução de compostos tóxicos se dá através da ingestão de alimentos contaminados (OMS, 1998).

3. CAPÍTULO I-

DETERMINAÇÃO DOS TEORES NATURAIS DE ELEMENTOS- TRAÇO NOS SOLOS DA REGIÃO SERRANA DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

3.1. RESUMO

Desde a Revolução Industrial, o homem tem contribuído, significativamente, para a poluição ambiental através da queima de carvão na geração de energia e elevado consumo de recursos naturais. Atualmente, com o crescimento populacional e da atividade industrial, os problemas ambientais são ainda mais frequentes. A preocupação crescente com a preservação da qualidade dos solos sugere a adoção de Valores de Referência de Qualidade (VRQs) como primeira etapa nas ações de monitoramento ambiental. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de Al, Zn, Mn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cr, Cu e os atributos dos solos em áreas representativas da região serrana do Estado do Rio de Janeiro com mínima ou nenhuma intervenção antrópica, e a definição dos valores naturais e correlacionando algumas propriedades do solo com a ocorrência destes elementos. Foram utilizados 62 pontos coletados nas profundidades 0-20 cm e 20-40 cm que foram submetidas à digestão pelo método 3051A da USEPA. As leituras dos extratos foram realizadas em espectrometria de emissão ótica (ICP-OES). Após análise de agrupamento, as amostras foram separadas em três grupos. Também foram obtidas as funções de classificação com base nas variáveis pH -Mg - Fe - Mn que foram as que melhor se correlacionaram com os teores de elementos-traço. Foi proposto o estabelecimento dos valores naturais a partir do percentil 75 dos três grupos. As amostras do grupo 1 apresentaram os maiores teores de Zn, Ni, Cr, Co e Cu; as do grupo 2 apresentaram os teores mais elevados Mn, Cd e Pb e as do grupo 3 apresentam os teores mais altos de Fe, Al e Cd. Os valores de elementos-traço obtidos foram superiores a outros valores de referência de qualidade encontrados na literatura. Para os teores naturais de atributos do solo as variáveis do solo pH-P-Ca-Arg são as que mais influenciam, sendo também utilizadas na função de classificação dos grupos. Para os teores naturais dos atributos do solo o G1 apresentou os maiores teores de pH, areia e Mn, o G2 os maiores teores dos atributos ligados a fertilidade (P, K, Ca, Mg, CTC) e o G3 maiores características de acidez (Al^{+3} , H+Al, MO).

Palavras-chave: Qualidade ambiental. *Background.* Análise de agrupamento. Elementos-traço.

3.2. ABSTRACT

Since the Industrial Revolution, man has contributed significantly to environmental pollution through the burning of coal in the generation of energy and high consumption of natural resources. Currently, with population growth and industrial activity, environmental problems are even more frequent. The increasing concern about the preservation of soil quality suggests the adoption of Quality Reference Values (QRVs) as the first step in environmental monitoring actions. In this context, this work intended to determine the natural levels of Al, Zn, Mn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cr, Cu and the soil attributes in representative areas of the Região Serrana of Rio de Janeiro State, with minimal or none anthropic intervention, as well as the definition of the natural values correlating soil properties with the occurrence of these elements. In this sense, 62 points were collected at depths of 0-20 cm and 20-40 cm, which were submitted to digestion using the USEPA method 3051A. The digested extracts were read in optical emission spectrometry (ICP-OES). After cluster analysis, the samples were separated into three groups. The classification functions were also obtained based on pH - Mg - Fe - Mn variables which were the ones that best correlated with trace element contents. The establishment of the natural content to 75 percentile of the groups was proposed. The samples in group 1 presented the highest levels of Zn, Ni, Cr, Co and Cu; those of group 2 presented the highest levels of Mn, Cd and Pb and those of group 3 presented the highest levels of Fe, Al and Cd. The values of trace elements obtained were higher than other reference values of quality found in the literature. For the natural soil attributes, the soil pH-P-Ca-Arg variables are those that show most influence and are also used in the group classification function. G1 presented the highest levels of pH, sand and Mn, while G2 show the highest levels of fertility attributes (P, K, Ca, Mg, CTC) and G3 the highest acidity characteristics (Al + 3, H + Al, MO).

Keywords: Ambiental quality. Background. Group analysis. Trace elements.

3.3. INTRODUÇÃO

Os elementos-traço ocorrem sob condições naturais, devido à natureza do material de origem, dos fatores de formação, processos pedogenéticos e dos atributos que são diferenciados em cada região, alterando suas concentrações no solo (Sposito, 2008). De uma maneira geral, essas concentrações são baixas, o que não afeta de maneira significativa a biosfera (Alleoni et al., 2009). No entanto, podem ocorrer anormalidades resultantes do ambiente geoquímico natural ou por atividades antrópicas, que podem elevar as concentrações destes elementos de forma a comprometer a qualidade dos ecossistemas e até mesmo a saúde humana e animal (Davies & Wixson, 1987; Chen et al., 1991; Holmgren et al., 1993).

Desde a Revolução Industrial, o homem tem contribuído, significativamente, para a poluição ambiental através da queima de carvão na geração de energia e elevado consumo de recursos naturais (Silva & Guerra, 2009). Atualmente, com o crescimento populacional e da atividade industrial, os problemas ambientais são ainda mais frequentes.

Diante disto, informações sobre as concentrações naturais, ou “background” geoquímico desses elementos são de grande importância para servir como referência para a avaliação continuada dos impactos ambientais causados pelas atividades antrópicas sobre os solos e também indispensável para a construção de uma legislação compatível com a realidade local. Segundo Burak (2008), a melhor forma de se avaliar o aporte de metais de origem antrópica no solo, é a sua comparação com um solo no mesmo contexto pedológico, levando-se em consideração a variação das classes e das propriedades físicas e químicas, porém, sob condições naturais, onde a interferência antrópica seja mínima ou inexistente.

Nesse sentido, as agências de proteção ambiental propõem o estabelecimento de valores orientadores que permitam identificar áreas contaminadas e, concomitantemente, avaliar o potencial de risco ao meio ambiente e à saúde humana (CETESB, 2001; Soares, 2004).

A legislação brasileira estabelece três valores orientadores: Valores de Referência de Qualidade (VRQs), de Prevenção (VP) e de Investigação (VI) (CONAMA, 2009). Diante da extensão territorial do Brasil e sua diversidade geológica, pedológica e climática, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 420, de 29 de dezembro de 2009, que dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas, estabeleceu diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por substâncias tóxicas em decorrência de atividades antrópicas e determinou que cada estado da federação estabeleça seus próprios VRQs, em virtude das suas peculiaridades regionais.

Neste cenário, o presente estudo apresentou os seguintes objetivos:

- Obter os valores naturais de atributos químicos nos solos representativos da região serrana do Rio de Janeiro;
- Estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQ) de elementos-traço, de acordo com as normas do CONAMA (2009), e
- Criar um modelo para estimar os teores naturais de elementos traço em solos não analisados, a partir do conhecimento de alguns atributos físicos e químicos do solo.

3.4. MATERIAIS E MÉTODOS

3.4.1. Seleção dos solos

Os locais de amostragem foram selecionados a partir da sobreposição e análise conjunta dos planos de informação, utilizando os mapas de solos (Carvalho Filho et al., 2000), geologia (Silva & Silva, 2000), uso e cobertura do solo do Estado do Rio de Janeiro (FUNDAÇÃO CIDE, 2003) na escala 1:500.000. Utilizou-se também o mapa rodoviário, visando viabilizar o deslocamento para as áreas de coleta, garantindo que a retirada das amostras ocorresse a cerca de 200m das estradas evitando a interferência de particulados emitidos pelos veículos. A determinação dos pontos foi realizada em conjunto com pesquisadores da Embrapa Solos.

Foram selecionados 62 pontos na região serrana do Rio de Janeiro, utilizando o programa ArcGIS Desktop 10, para a análise de sobreposição dos mapas e para obtenção dos pontos de amostragem o programa cLHS- Conditioned Latin Hypwecube System (Minasny &McBratney, 2006), que utiliza como base o método de amostragem do hipercubo latino, proposto por McKay et al. (1979).

Os pontos foram georreferenciados com a utilização de um GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650. As coordenadas geográficas, municípios, geologia ou litologia e uso do solo estão apresentados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Dados e coordenadas dos pontos selecionados na região serrana do estado do Rio de Janeiro.

ID	Coordenadas		Município	Solo	Geologia	Vegetação
	X	Y				
S005	42° 13' 48.0"	22° 10' 55.2"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S005	42° 13' 48.0"	22° 10' 55.2"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S010	42° 06' 30.2"	22° 04' 23.6"	Trajano de Morais	PVA	Gnaisse	Florestas
S010	42° 06' 30.2"	22° 04' 23.6"	Trajano de Morais	PVA	Gnaisse	Florestas
S011	42° 05' 20.4"	22° 00' 36.0"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S011	42° 05' 20.4"	22° 00' 36.0"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S015	42° 40' 51.6"	21° 57' 32.4"	Carmo	LVA	Gnaisse	Pastagem
S015	42° 40' 51.6"	21° 57' 32.4"	Carmo	LVA	Gnaisse	Pastagem
S028	41° 45' 46.6"	21° 58' 55.7"	Santa M ^a Madalena	LVA	Migmatitos	Pastagem
S028	41° 45' 46.6"	21° 58' 55.7"	Santa M ^a Madalena	LVA	Migmatitos	Pastagem
S042	42° 09' 32.4"	22° 04' 12.0"	Trajano de Morais	PVA	Gnaisse	Pastagem
S042	42° 09' 32.4"	22° 04' 12.0"	Trajano de Morais	PVA	Gnaisse	Pastagem
S053	41° 51' 39.6"	22° 02' 27.6"	Santa M ^a Madalena	LVA	Migmatitos	Pastagem
S053	41° 51' 39.6"	22° 02' 27.6"	Santa M ^a Madalena	LVA	Migmatitos	Pastagem
S060	42° 17' 03.0"	22° 14' 07.7"	Bom Jardim	LVA	Gnaisse	Pastagem
S060	42° 17' 03.0"	22° 14' 07.7"	Bom Jardim	LVA	Gnaisse	Pastagem
S066	42° 25' 01.2"	22° 10' 15.6"	Bom Jardim	CX	Gnaisse	Florestas
S066	42° 25' 01.2"	22° 10' 15.6"	Bom Jardim	CX	Gnaisse	Florestas
S071	42° 06' 18.0"	22° 10' 22.8"	Trajano de Morais	CX	Migmatitos	Pastagem
S071	42° 06' 18.0"	22° 10' 22.8"	Trajano de Morais	CX	Migmatitos	Pastagem
S072	41° 59' 44.2"	22° 02' 22.8"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S072	41° 59' 44.2"	22° 02' 22.8"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S076	42° 39' 21.6"	22° 14' 52.8"	Nova Friburgo	CX	Granitos	Pastagem
S076	42° 39' 21.6"	22° 14' 52.8"	Nova Friburgo	CX	Granitos	Pastagem
S079	42° 28' 33.6"	22° 05' 38.4"	Duas Barras	PV	Granitos	Florestas
S079	42° 28' 33.6"	22° 05' 38.4"	Duas Barras	PV	Granitos	Florestas
S091	42° 15' 00.0"	22° 12' 32.4"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S091	42° 15' 00.0"	22° 12' 32.4"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S092	42° 35' 02.4"	21° 55' 58.8"	Carmo	PVA	Gnaisse	Pastagem
S092	42° 35' 02.4"	21° 55' 58.8"	Carmo	PVA	Gnaisse	Pastagem
S098	42° 21' 46.8"	21° 53' 52.8"	Cantagalo	LVA	Migmatitos	Pastagem
S098	42° 21' 46.8"	21° 53' 52.8"	Cantagalo	LVA	Migmatitos	Pastagem
S119	42° 04' 48.0"	22° 07' 55.2"	Trajano de Morais	PVA	Gnaisse	Pastagem
S119	42° 04' 48.0"	22° 07' 55.2"	Trajano de Morais	PVA	Gnaisse	Pastagem
S129	42° 14' 55.4"	21° 50' 03.3"	Cantagalo	PV	Gnaisse	Pastagem
S129	42° 14' 55.4"	21° 50' 03.3"	Cantagalo	PV	Gnaisse	Pastagem
S130	42° 22' 48.0"	21° 45' 36.0"	Cantagalo	PVA	Granulitos	Pastagem
S130	42° 22' 48.0"	21° 45' 36.0"	Cantagalo	PVA	Granulitos	Pastagem
S146	41° 47' 06.7"	21° 59' 16.8"	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem
S146	41° 47' 06.7"	21° 59' 16.8"	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem

S147	41° 54' 00.0"	21° 58' 04.8"	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem
S147	41° 54' 00.0"	21° 58' 04.8"	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem
S150	41° 47' 53.5"	22° 00' 07.1"	Santa M ^a Madalena	LVA	Gnaisse	Pastagem
S150	41° 47' 53.5"	22° 00' 07.1"	Santa M ^a Madalena	LVA	Gnaisse	Pastagem
S151	42° 13' 48.0"	22° 00' 21.6"	Macuco	PVA	Gnaisse	Florestas
S151	42° 13' 48.0"	22° 00' 21.6"	Macuco	PVA	Gnaisse	Florestas
S156	42° 25' 12.0"	22° 06' 50.4"	Duas Barras	PV	Granitos	Pastagem
S156	42° 25' 12.0"	22° 06' 50.4"	Duas Barras	PV	Granitos	Pastagem
S157	41° 57' 14.4"	21° 55' 04.8"	Santa M ^a Madalena	PV	Gnaisse	Pastagem
S157	41° 57' 14.4"	21° 55' 04.8"	Santa M ^a Madalena	PV	Gnaisse	Pastagem
S158	42° 04' 37.2"	22° 05' 49.2"	Trajano de Morais	CX	Gnaisse	Florestas
S158	42° 04' 37.2"	22° 05' 49.2"	Trajano de Morais	CX	Gnaisse	Florestas
S168	42° 27' 32.4"	22° 14' 27.6"	Nova Friburgo	PVA	Granitos	Florestas
S168	42° 27' 32.4"	22° 14' 27.6"	Nova Friburgo	PVA	Granitos	Florestas
S170	42° 08' 06.0"	21° 54' 28.8"	S. Sebastião do Alto	PVA	Gnaisse	Pastagem
S170	42° 08' 06.0"	21° 54' 28.8"	S. Sebastião do Alto	PVA	Gnaisse	Pastagem
S174	42° 35' 45.6"	21° 55' 04.8"	Carmo	LVA	Gnaisse	Pastagem
S174	42° 35' 45.6"	21° 55' 04.8"	Carmo	LVA	Gnaisse	Pastagem
S182	42° 15' 03.6"	22° 11' 13.2"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S182	42° 15' 03.6"	22° 11' 13.2"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S183	42° 04' 44.4"	22° 06' 07.2"	Trajano de Morais	PVA	Gnaisse	Pastagem
S183	42° 04' 44.4"	22° 06' 07.2"	Trajano de Morais	PVA	Gnaisse	Pastagem
S184	42° 27' 28.8"	22° 14' 24.0"	Nova Friburgo	PVA	Granitos	Florestas
S184	42° 27' 28.8"	22° 14' 24.0"	Nova Friburgo	PVA	Granitos	Florestas
S186	42° 00' 43.2"	22° 01' 55.2"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S186	42° 00' 43.2"	22° 01' 55.2"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S188	42° 20' 06.0"	22° 13' 51.6"	Bom Jardim	LVA	Gnaisse	Pastagem
S188	42° 20' 06.0"	22° 13' 51.6"	Bom Jardim	LVA	Gnaisse	Pastagem
S210	42° 14' 58.1"	22° 50' 04.0"	Araruama	PV	Gnaisse	Pastagem
S210	42° 14' 58.1"	22° 50' 04.0"	Araruama	PV	Gnaisse	Pastagem
S211	42° 22' 48.0"	22° 11' 52.8"	Bom Jardim	PVA	Gnaisse	Florestas
S211	42° 22' 48.0"	22° 11' 52.8"	Bom Jardim	PVA	Gnaisse	Florestas
S236	42° 08' 34.8"	22° 02' 02.4"	Trajano de Morais	CX	Gnaisse	Florestas
S236	42° 08' 34.8"	22° 02' 02.4"	Trajano de Morais	CX	Gnaisse	Florestas
S237	42° 00' 50.4"	21° 58' 33.6"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S237	42° 00' 50.4"	21° 58' 33.6"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S245	42° 12' 32.4"	22° 06' 25.2"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S245	42° 12' 32.4"	22° 06' 25.2"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S248	42° 02' 44.3"	21° 59' 37.8"	Santa M ^a Madalena	LVA	Gnaisse	Pastagem
S248	42° 02' 44.3"	21° 59' 37.8"	Santa M ^a Madalena	LVA	Gnaisse	Pastagem
S252	42° 05' 06.0"	22° 00' 39.6"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S252	42° 05' 06.0"	22° 00' 39.6"	Santa M ^a Madalena	PVA	Gnaisse	Pastagem
S255	42° 37' 19.2"	22° 15' 46.8"	Nova Friburgo	CX	Granitos	Florestas
S255	42° 37' 19.2"	22° 15' 46.8"	Nova Friburgo	CX	Granitos	Florestas
S261	42° 21' 14.4"	21° 58' 40.8"	Cantagalo	PVA	Gnaisse	Florestas

S261	42° 21' 14.4"	21° 58' 40.8"	Cantagalo	PVA	Gnaisse	Florestas
S272	42° 28' 33.6"	22° 05' 38.4"	Duas Barras	PVA	Granitos	Florestas
S272	42° 28' 33.6"	22° 05' 38.4"	Duas Barras	PVA	Granitos	Florestas
S284	42° 04' 55.2"	22° 03' 57.6"	Trajano de Morais	CX	Gnaisse	Pastagem
S284	42° 04' 55.2"	22° 03' 57.6"	Trajano de Morais	CX	Gnaisse	Pastagem
S286	42° 31' 08.6"	21° 52' 30.5"	Carmo	PVA	Gnaisse	Pastagem
S286	42° 31' 08.6"	21° 52' 30.5"	Carmo	PVA	Gnaisse	Pastagem
S289	42° 03' 03.6"	21° 59' 49.2"	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem
S289	42° 03' 03.6"	21° 59' 49.2"	Santa M ^a Madalena	CX	Gnaisse	Pastagem
S291	42° 32' 34.8"	22° 01' 33.6"	Duas Barras	LVA	Gnaisse	Pastagem
S291	42° 32' 34.8"	22° 01' 33.6"	Duas Barras	LVA	Gnaisse	Pastagem
S293	42° 05' 56.0"	22° 09' 46.8"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S293	42° 05' 56.0"	22° 09' 46.8"	Trajano de Morais	LVA	Gnaisse	Pastagem
S012	42° 53' 45.6"	22° 23' 09.6"	Teresópolis	LVA	Granitos	Florestas
S012	42° 53' 45.6"	22° 23' 09.6"	Teresópolis	LVA	Granitos	Florestas
S016	42° 52' 26.4"	22° 22' 51.6"	Teresópolis	CX	Granitos	Florestas
S016	42° 52' 26.4"	22° 22' 51.6"	Teresópolis	CX	Granitos	Florestas
S023	42° 38' 27.6"	22° 06' 36.0"	Sumidouro	PVA	Granitos	Florestas
S023	42° 38' 27.6"	22° 06' 36.0"	Sumidouro	PVA	Granitos	Florestas
S040	42° 56' 18.9"	22° 10' 01.0"	S. José do Vale do Rio Preto	CX	Gnaisse	Pastagem
S040	42° 56' 18.9"	22° 10' 01.0"	S. José do Vale do Rio Preto	CX	Gnaisse	Pastagem
S140	42° 44' 38.4"	22° 07' 33.6"	Sumidouro	CX	Migmatitos	Pastagem
S140	42° 44' 38.4"	22° 07' 33.6"	Sumidouro	CX	Migmatitos	Pastagem
S164	42° 39' 33.6"	22° 07' 52.9"	Sumidouro	CX	Migmatitos	Pastagem
S164	42° 39' 33.6"	22° 07' 52.9"	Sumidouro	CX	Migmatitos	Pastagem
S219	42° 36' 10.8"	22° 06' 18.0"	Sumidouro	CX	Migmatitos	Pastagem
S219	42° 36' 10.8"	22° 06' 18.0"	Sumidouro	CX	Migmatitos	Pastagem
S220	43° 00' 10.2"	22° 11' 34.7"	S. José do Vale do Rio Preto	CX	Gnaisse	Pastagem
S220	43° 00' 10.2"	22° 11' 34.7"	S. José do Vale do Rio Preto	CX	Gnaisse	Pastagem
S243	42° 41' 03.6"	22° 09' 22.3"	Sumidouro	CX	Granitos	Pastagem
S243	42° 41' 03.6"	22° 09' 22.3"	Sumidouro	CX	Granitos	Pastagem
S268	42° 54' 49.2"	22° 18' 36.7"	Teresópolis	LVA	Granitos	Florestas
S268	42° 54' 49.2"	22° 18' 36.7"	Teresópolis	LVA	Granitos	Florestas
S279	42° 56' 15.2"	22° 18' 50.7"	Teresópolis	LVA	Migmatitos	Florestas
S279	42° 56' 15.2"	22° 18' 50.7"	Teresópolis	LVA	Migmatitos	Florestas
S281	42° 39' 28.8"	22° 08' 45.6"	Sumidouro	PVA	Migmatitos	Pastagem
S281	42° 39' 28.8"	22° 08' 45.6"	Sumidouro	PVA	Migmatitos	Pastagem
S204	43° 07' 38.1"	22° 21' 46.3"	Petrópolis	LVA	Migmatitos	Pastagem
S204	43° 07' 38.1"	22° 21' 46.3"	Petrópolis	LVA	Migmatitos	Pastagem

3.4.2. Coleta e preparo dos solos

As amostras de terra foram coletadas em duas profundidades, 0-20 e 20-40 cm, com auxílio de uma pá reta, totalizando 124 amostras com aproximadamente 2 kg de terra cada. As profundidades foram marcadas e coletou-se, primeiramente, a profundidade inferior para evitar contaminação da amostra com fragmentos da camada superior. As amostras foram,

previamente, acondicionadas em sacos plásticos para o transporte. De acordo com os critérios estabelecidos pelo CONAMA (2009), as amostras foram coletadas em locais com mínima ou nenhuma atividade antrópica.

Posteriormente, as amostras foram secas ao ar sobre folhas de papel branco e cobertos com tela de filó para evitar possíveis contaminações através da deposição de partículas. Em seguida, maceradas em almofariz de ágata e peneirados em peneiras de aço inox de malha de 0,150 mm.

3.4.3. Análise de terra

As análises químicas e granulométricas foram realizadas nas 124 amostras coletadas e foram constituídas das seguintes determinações: matéria orgânica (MO); carbono orgânico (C%), pH (H₂O), P, K, Ca, Mg, Al⁺³, H+Al; Na, soma de bases (SB); saturação de bases (V%), e CTC, segunda metodologia da EMBRAPA (Donagemma et al., 2011).

Para a determinação dos teores pseudo-totais de metais, amostras de terra (0,5g) foram digeridas por via úmida em sistema fechado, em digestor MARS Xpress®, por 8 min e 40 seg. até atingir 175°C, utilizado o método SW-846 3051A (USEPA, 2007), utilizando a relação de 3 de HNO₃ (VETEC 65%) para 1 de HCl (ISO FAR 36,5–38%). Os tubos foram mantidos a essa temperatura por mais 4 min e 30 seg. Após o resfriamento, os extratos foram avolumados a 25 ml com água milliQ, filtrados em papel filtro (filtração lenta) e armazenados em tubos tipo Falcon de polietileno.

As concentrações de Al, Zn, Mn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cr e Cu nos extratos foram determinadas por Espectrometria de Emissão óptica com plasma induzido (ICP-OES).

3.4.4. Recuperação dos metais em amostras certificadas

Para avaliar a qualidade dos procedimentos analíticos, utilizou-se o material de referência SRM 2709a *San Joaquin Soil* certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2003) (tabela 6). Entretanto, de acordo com o certificado que acompanha o material, os teores são determinados com base em métodos de determinação do teor total, com abertura com ácido fluorídrico (HF) para a solubilização dos silicatos do solo, ou mediante a utilização de métodos não destrutíveis, como fluorescência de raios X (NIST, 2003). Para este estudo, foi utilizado digestão parcial (pseudo-total), portanto é recomendado utilizar as recuperações baseadas em valores lixiviados (*leachable concentrations*). As recuperações para os metais analisados (Mn, Zn, Cr, Co, Cu, Ni, Cd, Pb) foram satisfatórias, acima de 60%.

Tabela 6. Taxa de recuperação dos metais no solo de referência padrão SEM 2709a - *San Joaquim Soil*, obtido pelo método EPA 3051A.

	Valor determinado	Valor certificado ¹	Valor Lixiviado ¹	Recuperação (lixiviado) ³
		mg.kg ⁻¹		%
Al	16866,7		16000	105,41
Fe	18921,7		24000	78,8
Mn	290,24	529±18	420	69,10
Zn	58,25	103±4	79	73,73
Cr	50,16	130±9	53	94,64
Co	10,36	12,8±0,2	10	103,6
Cu	25,76	33,9±0,5	27	95,41
Ni	64,04	85±2	66	97,03
Cd	0,31	0,371±0,0002	0,4	77,5
Pb	11,13	18,9±0,5	9,2	120,98

¹NIST: National Institute of Standards and Tecnology.

²Taxa de recuperação do valor determinado=(valor determinado(NIST/valor certificado)x100.

³Taxa de recuperação do valor lixiviado = (mediana lixiviado (NIST)/valor certificado

3.4.5. Análises estatísticas

O estabelecimento de faixas de concentração de referência e de limites máximos considerados normais no solo tem sido feito por diferentes procedimentos estatísticos. Sendo os mais usados os métodos estatísticos multivariados que simplificam e facilitam a interpretação do fenômeno, possibilitando a interpretação simultânea de um grande número de variáveis (Fadigas et al., 2002; Demétrio, 2002; Mingoti, 2005, Hugen et al., 2013).

As amostras em estudo não apresentaram fator de enriquecimento significativo entre as duas profundidades coletadas, não sendo separadas pelas suas profundidades para a realização das análises estatísticas (anexo 1).

A análise estatística descritiva dos teores de elementos-traço foram realizadas por parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão) através da planilha de cálculo do Microsoft[®] Office Excel[®] (2007). A determinação dos coeficientes de correlação de Sperman foi realizada no programa computacional SAS (2010), considerando um nível de significância estatística de 5% de probabilidade.

Com o objetivo de agrupar as amostras por similaridade, foi realizada análise de agrupamento para os teores pseudo-totais de metais e atributos do solo através da distância euclidiana (distância geométrica entre dois objetos no espaço multidimensional) como medida de similaridade, e como algoritmo de aglomeração foi adotado o método hierárquico de Ward, que minimiza a soma de quadrados (SQ) dentro dos grupos de maneira a formar grupos mais homogêneos em cada etapa de aglomeração (Hair et al. 2005). Para isso, utilizou-se como variáveis de agrupamento os teores pseudo-totais dos elementos-traço (Fe, Mn, Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd, Pb), onde os dados foram padronizados para média igual a 0 e variância igual a 1.

Para a definição dos grupos, cujo objetivo é promover uma homogeneidade nas observações dentro e heterogeneidade entre os grupos, foi adotada como ponto de corte a distância de ligação que fosse superior a 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação entre todas as observações (Milligan & Cooper, 1985). Para a escolha do número adequado de grupos, a taxa de erro de classificação foi testada pela validação cruzada na análise discriminante. Nesta análise foram utilizadas como variáveis discriminadoras os teores

pseudo-totais de metais e os atributos dos solos utilizados no agrupamento, com probabilidade igual de classificação entre os grupos e assumindo igualmente da matriz de covariância.

Após a obtenção dos grupos, para a seleção das variáveis do solo que melhor os discriminem, foi usado o procedimento *procstepdisc* do programa estatístico SAS (2010), com os critérios de seleção *backward e stepwise* a 5% de probabilidade de entrada ou saída de variáveis do solo que se adequariam em modelo discriminante para os grupos formados. Nesta etapa, foram assumidas 10 sub amostras de treinamento, formadas a partir da retirada aleatória de 20% do conjunto amostral. Posteriormente, foi verificada em uma análise discriminante, a estabilidade dos modelos selecionados pelo procedimento *procstepdisc*, com base no coeficiente de variação das constantes multiplicadoras (β) do modelo discriminante e na taxa de erro pela validação cruzada. Isto permitiu uma melhor definição das variáveis que foram usadas para elaborar as funções discriminantes. Para a validação das funções, foram utilizadas 22 amostras coletadas em áreas de mata próximas as propriedades produtoras de couve-flor no município de Nova Friburgo, que não foram usadas para elaboração do modelo.

Para a proposição dos VRQs dos elementos-traço para os grupos de solos, foram utilizadas as médias gerais, médias dos grupos e percentil 75 e 90 da distribuição de frequência dos resultados, como segerido pelo CONAMA (2009), sendo que os percentis foram obtidos para os valores gerais da população e para cada grupo.

Para a definição dos valores médios para os atributos do solo foram utilizados a análise descritiva através da planilha de cálculo do Microsoft® Office Excel® (2007).

Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 9.2 (SAS, 2010).

3.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1. Caracterização dos atributos químicos e granulométricos

Os resultados de caracterização dos atributos químicos e granulométricos das amostras de terra estão apresentados no anexo 1. Na Tabela 7, é apresentada a estatística descritiva das amostras. As amostras coletadas apresentaram características típicas de solos ácidos, com pH variando entre 4,2 e 6,3 com média de 5,2. O pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos, sendo estes mais móveis em condições de pH mais baixo ou seja, em ambientes de maior acidez (Rieuwerts et al., 2006). Essas condições, de modo geral, favorecem a solubilização e mobilização de elementos-traço na solução do solo.

A matéria orgânica e a argila que influenciam na retenção da grande maioria dos elementos-traço no solo (Alleoni et al., 2005) devido a grande afinidade por estes elementos, também apresentaram baixos teores com média de 19,58 g.dm⁻³ e 286,5 g.kg⁻¹, respectivamente. Os teores de areia foram 547,8 g.kg⁻¹ e 164,9 g.kg⁻¹ de silte, o que caracteriza solos de textura média (150-700 g.kg⁻¹ de areia) (Donagemma, 2011). Solos com textura mais grossa e material com baixa capacidade de adsorção possibilitam maior lixiviação dos metais (Fernandez et al., 2007). O teor médio de cálcio, magnésio, alumínio e e potássio trocáveis e fósforo variaram de concentrações baixas a altas. Esta grande variação entre os teores demonstra diferenças significativas entre os solos da região, o que influencia de forma distinta a dinâmica dos elementos no solo.

Tabela 7. Estatística descritiva das análises de fertilidade do solo.

Variáveis	pH	P	K	C	Are	Sil	Arg
		—mg.dm ⁻³ —		%	—g kg ⁻¹ —		
Média	5,23	2,95	49,20	1,14	547,76	164,91	286,52
Desvio Padrão	0,43	4,21	51,35	0,46	139,85	66,59	119,38
Mediana	5,20	2,00	34,50	1,06	575,00	149,50	260,00
Mínimo	4,20	1,00	5,00	0,35	204,00	33,00	104,00
Máximo	6,30	26,00	351,00	2,56	820,00	406,00	624,00

Variáveis	MO	Ca	Mg	Al	H+Al	Na	CTC
	g dm ⁻³	—cmol _c dm ⁻³ —					
Média	19,58	1,20	0,52	0,69	4,35	0,02	6,23
Desvio Padrão	7,96	1,22	0,51	0,65	2,19	0,01	2,16
Mediana	18,27	0,80	0,40	0,45	3,85	0,02	5,85
Mínimo	6,03	0,10	0,10	0,00	1,00	0,01	2,55
Máximo	44,13	7,00	2,70	2,70	13,50	0,07	15,15

3.5.2. Análise descritiva e correlação dos teores naturais de elementos-traço no solo

Os valores pseudo-totais médios, desvio padrão, mediana e valores mínimos e máximos dos teores naturais de Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd, Pb, Fe e Mn encontrados em solos de referência da região Serrana do estado do Rio de Janeiro, estão apresentados na Tabela 8. Observando os valores máximos e mínimos nota-se uma grande variação dos teores de todos os elementos nos solos. Essa discrepância é esperada, haja vista que a distribuição de

elementos-traço nos solos, sob condições naturais, é aleatória (Paye, et al., 2010) e influenciada em grande parte pelo material de origem, pelos vários fatores de formação e características físicas e químicas dos solos.

Tabela 8. Análise estatística descritiva dos teores de metais nos solos, parâmetros de posição (média e mediana) e de amplitude (valores mínimos, máximos, desvio padrão).

Variáveis	Zn	Cr	Al	Co	Cu	Ni	Cd	Pb	Fe	Mn
	mg.kg ⁻¹									
Média	39,22	29,74	48012,00	7,23	15,86	13,03	0,08	22,99	31430,57	338,65
Desvio Padrão	20,22	21,46	20131,00	6,78	16,00	11,89	0,08	8,15	31724,47	239,36
Mediana	33,69	26,62	46064,00	4,65	11,62	9,65	0,05	21,17	10497,14	331,74
Mínimo	9,35	0,88	14616,00	0,66	1,72	0,92	0,00	8,61	8623,33	13,58
Máximo	94,83	95,51	121048,00	29,53	111,74	69,34	0,36	46,21	57604,08	1918,72

Os teores médios naturais dos metais foram superiores aos encontrados por Mattos (2014) em solos da região do Médio Paraíba-RJ, com exceção do Cr (41,12 mg.kg⁻¹). Comparando com os valores orientadores estabelecidos pela CETESB (2014) para o estado de São Paulo os teores de Cd, Pb e Ni (<0,5, 17, 13 mg.kg⁻¹, respectivamente) foram também inferiores. Considerando os valores máximos encontrados, estes são superiores aos valores de prevenção para Co, Cu, Cr, Ni e Zn (25, 60, 75, 30 e 86 mg.kg⁻¹, respectivamente) determinados pelo CONAMA (2009). A influência da classe de solo não é clara, verificando-se que os teores médios dos elementos-traço variaram, amplamente, entre as amostras de classes diferentes e também entre solos pertencentes a uma mesma classe. Estes resultados demonstram que essas diferenças ocorrem, possivelmente, em função das variações nas suas propriedades químicas e físicas, composição mineralógica da fração argila, mineralogia do material de origem, teor de matéria orgânica dos solos e das influências climáticas nos processos pedogenéticos, evidenciando a necessidade de se estabelecer valores orientadores que sejam específicos para cada região.

Resultados da correlação de Spearman entre os teores de elementos-traço e destes com os atributos do solo, para um nível de significância de 5%, estão apresentados na Tabela 9. De uma maneira geral, os elementos-traço apresentaram altas correlações e significativas entre si, possivelmente, devido à ocorrência conjunta nos minerais primários presentes no material de origem (Oliveira et al., 2004). Foram observadas correlações significativas de Fe e/ou Mn com todos os metais (com exceção de Pb e Co com o Fe e Cr e Pb com o Mn) indicando uma alta afinidade geoquímica para estes metais. Entretanto, as correlações foram mais elevadas com o Mn do que com o Fe indicando uma maior afinidade geoquímica com este metal. Resultados semelhantes também foram observados por Costa (2013) e Mattos (2014). De acordo com Friedrich et al. (2012), os óxidos de Fe e Mn controlam a distribuição e especiação de elementos-traço em solos intemperizados pelas reações de adsorção, oclusão e coprecipitação. Segundo Biondi (2010), o conhecimento dos teores naturais de Mn e Fe nos solos, apesar de esses elementos não serem diretamente referenciados em legislações ambientais, é importante, pois, além de se tratar de micronutrientes vegetais, a presença destes elementos como constituintes importantes de rocha e da fração argila de solos intemperizados faz com que tenham importância no estudo da geoquímica dos solos, inclusive indicando, indiretamente, os teores de outros elementos-traço.

Correlações significativas e positivas foram observadas entre o Mn e os elementos-traço Zn, Co, Cu, Ni e Cd. Também verificou-se correlação estreita e significativa do Mn com Ca, Mg e pH, sugerindo que a ocorrência de Mn, nestes solos, esteja associada a precipitação na forma de carbonatos e a coprecipitação de Zn, Co, Ni, Cu e Cd. Entretanto, o Fe apresentou correlação baixa e negativa com pH, Ca, Mg e K.

Tabela 9. Coeficiente de correlação de Spearman entre os teores naturais de elementos-traço nos solos e os atributos do solo.

	Fe	Mn	Zn	Cr	Al	Co	Cu	Ni	Cd	Pb
Fe	1									
Mn	-0,10	1								
Zn	0,25**	0,64**	1							
Cr	0,33**	0,18	0,22*	1						
Al	0,47**	-0,38**	0,04	0,08	1					
Co	0,13	0,80**	0,80**	0,37**	-0,21	1				
Cu	0,36**	0,52**	0,56**	0,68**	-0,04	0,68**	1			
Ni	0,25**	0,42**	0,53**	0,86**	0,07	0,69**	0,81**	1		
Cd	-0,20*	0,40**	0,24**	-0,01	-0,24**	0,29**	0,27**	0,17	1	
Pb	0,03	0,07	0,32**	0,09	0,33**	0,11	0,16	0,20*	0,18*	1
pH	-0,14	0,46**	0,28**	-0,02	-0,24**	0,38**	0,13	0,13	0,14	-0,18
P	-0,03	0,20*	0,25**	-0,14	-0,12	0,18*	0,14	0,04	0,04	-0,15
K	-0,05	0,40**	0,39**	0,01	-0,07	0,34**	0,17	0,17	0,14	-0,04
Ca	-0,07	0,49**	0,39**	0,09	-0,27**	0,48**	0,23*	0,26**	0,13	-0,24**
Mg	0,03	0,51**	0,46**	0,18	-0,24**	0,57**	0,30**	0,36**	0,17	-0,18
Al ⁺³	0,17	-0,50**	-0,20*	0,01	0,32**	-0,35**	-0,14	-0,11	-0,23*	0,23*
H+Al	0,21*	-0,36**	-0,07	-0,02	0,46**	-0,26**	-0,05	-0,04	-0,24**	0,18*
Na	0,29**	0,25**	0,36**	0,20*	-0,01	0,35**	0,42**	0,33**	0,06	-0,11
C	0,00	-0,18*	-0,03	-0,06	0,14	-0,17	-0,04	-0,06	-0,13	0,03
MO	0,00	-0,18*	-0,03	-0,06	0,14	-0,17	-0,04	-0,06	-0,13	0,03
S	-0,03	0,51**	0,44**	0,13	-0,26**	0,52**	0,27**	0,31**	0,14	-0,22*
CTC	0,16	0,10	0,35**	0,08	0,22*	0,23**	0,23*	0,27**	-0,14	-0,04
Are	-0,58**	0,35**	0,02	0,02	-0,30**	0,11	0,05	0,06	0,19*	0,02
Sil	0,20*	0,23	0,34**	-0,12	-0,06*	0,33**	0,16	0,04	0,14	-0,02
Arg	0,57**	-0,52**	-0,18*	0,04	0,43**	-0,27**	-0,11	-0,06	-0,31**	0,01

O Pb apresentou correlação positiva com Al^{+3} e H+Al e negativa com o pH, demonstrando que para esses solos metal estava associado, possivelmente, aos óxidos de Al. A CTC apresentou correlação significativa e positiva com Zn, Al, Co, Cu e Ni, evidenciando a importância deste parâmetro na retenção destes metais no solo. A CTC apresenta grande importância na adsorção de metais pelo solo, visto que os elementos-traço podem ser adsorvidos às superfícies das argilas por forças eletrostáticas ou não específicas, isto é, as forças que ligam esses íons não são muito intensas, o que favorece a reversão da forma adsorvida em forma solúvel do solo (Lackovic et al., 2003).

Associações positivas e significativas entre as frações granulométricas de silte com Fe, Zn, Co e argila com Fe, Al, Co, Cd foram verificadas. Segundo Klamt e Van Reeuwijk (2000), a correlação entre silte e elementos-traço se deve, possivelmente, a presença de minerais argila e óxidos de ferro e manganês associados, formando agregados do tamanho de silte.

O atributo que pouco contribuiu para a variação geral de elementos-traço na análise de correlação foi matéria orgânica (MO). Estes resultados devem estar relacionados aos baixos teores de MO encontrados nas amostras em questão. Furlani et al. (1977) e Mattos (2014) também não verificaram esta correlação.

A fração areia não contribuiu de forma significativa por não se correlacionar com os elementos-traço em estudo. Esta fração é composta, basicamente, por feldspatos e quartzo, que não apresentam elementos-traço na sua estrutura. Resultados semelhantes foram observados por Bini et al. (2011) e Roca et al. (2012).

3.5.3. Classificação das amostras em grupos

Para obtenção dos teores naturais de elementos-traço por grupos de solos, foi realizada uma análise de agrupamento (AA dos teores pseudo-totais de Cd, Pb, Cr, Co, Mn, Fe, Al, Zn e Cu), a partir das 124 observações (valores médios das três repetições analíticas), obtendo-se um dendograma (Figura 1).

Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendograma a distância de ligação de 0,03. Este valor representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (Milligan & Cooper, 1985). Sugerindo a formação de até 10 grupos.

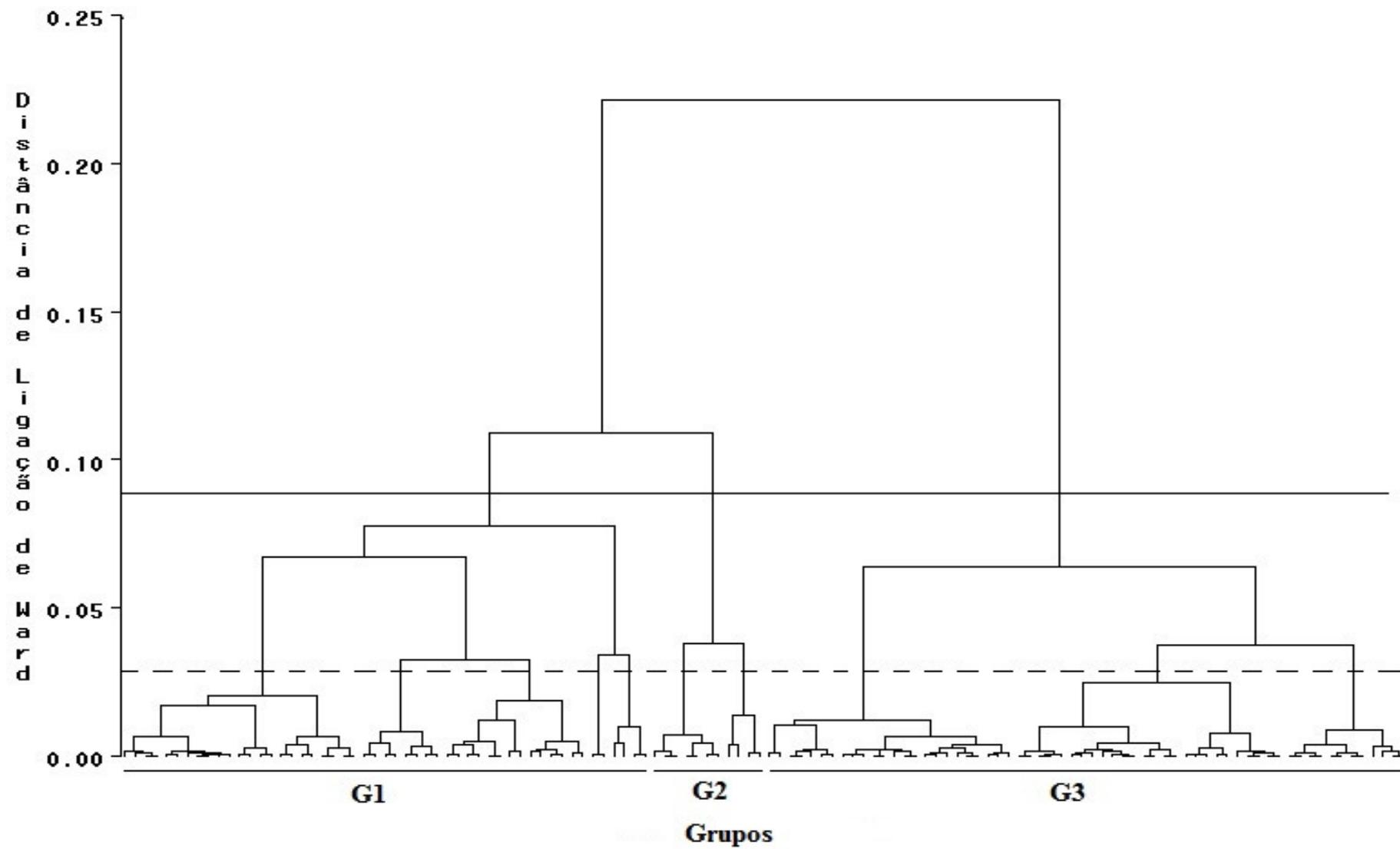


Figura 1. Dendrograma Formado pela análise de agrupamento com o método de Ward e distância Euclidiana.

Para a escolha do número de grupos, utilizou-se a taxa de erro da validação cruzada na análise discriminante (tabela 10). Verificou-se que a formação de quatro ou três grupos foi adequada, considerando que as taxas de erro eram inferiores a 5%. No entanto, a formação de um menor número de grupos foi escolhido porque observou-se que a formação de 3 grupos foi suficiente para representar uma maior fração da variabilidade nas amostras. Sendo assim, o grupo 1 foi constituído por 51 observações, grupo 2 por 11 e o grupo 3 por 62 observações.

Tabela 10. Erro de Classificação por validação cruzada na Análise de discriminante dos possíveis grupos, formados pela análise de agrupamento através do método de Ward.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo										Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	62	62	—	—	—	—	—	—	—	—	6,45%
3	51	11	62	—	—	—	—	—	—	—	5,00%
4	45	6	11	62	—	—	—	—	—	—	3,18%
5	23	22	6	11	62	—	—	—	—	—	7,13%
6	23	22	6	11	24	38	—	—	—	—	6,27%
7	23	22	6	7	4	24	38	—	—	—	8,33%
8	23	22	6	7	4	24	26	12	—	—	7,95%
9	23	22	2	4	7	4	24	26	12	—	8,06%
10	23	8	14	2	4	7	4	24	26	12	3,62%

De acordo com Mingoti (2005), a análise discriminante (AD) é utilizada para diferenciar grupos e/ou classificar objetos. Portanto, para selecionar variáveis do solo que melhor classifiquem os grupos formados e proporcionem uma maior aferição da função discriminante, adotou-se o procedimento *procstepdisc* (SAS, 2010), através de dois critérios de seleção, *backward* e *stepwise*, em 10 subamostras de treinamento (tabela 11). Verifica-se que foram selecionados 9 modelos distintos, sendo os conjuntos de variáveis que apresentaram maior ocorrência o Mg - Al³⁺ - Fe - Mn, com 11 observações, seguido por Al³⁺ - Fe - Mn com 2 observações. A segunda etapa consistiu na verificação da estabilidade que as variáveis apresentavam, avaliada a partir do coeficiente de variação (CV%) das constantes multiplicadoras (β), pelas variáveis obtidas na primeira etapa (tabela 12).

Observa-se na tabela 12, que os modelos Al³⁺ - Fe - Mn; Mg - Al³⁺ - Fe - Mn; pH - Mg - Fe - Mn; pH - K - Argila - Fe - Mn, e K - Al³⁺ - C - Fe - Mn apresentaram β com CV% abaixo de 50%, porém o modelo pH - Mg - Fe - Mn apresentou uma menor taxa de erro de classificação, sendo portanto, considerou-se mais apropriado a utilização deste modelo.

Tabela 11. Variáveis de solo selecionadas com o procedimento *procstepdisc*, através dos critérios de seleção *backward* e *stepwise*, para o modelo discriminante.

	<i>Stepwise</i>	<i>Backward</i>
Aleatório 1	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn
Aleatório 2	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn
Aleatório 3	Al ³⁺ -Fe-Mn	Al ³⁺ -Fe-Mn
Aleatório 4	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn
Aleatório 5	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	Al ³⁺ -C-CTC-Fe-Mn
Aleatório 6	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn
Aleatório 7	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	pH-K-Argila-Fe-Mn
Aleatório 8	Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	Mg-Al ³⁺ -HAl-C-Fe-Mn
Aleatório 9	K-Al ³⁺ -C-Fe-Mn	Al ³⁺ -C-CTC-Argila-Fe-Mn
Aleatório 10	pH-Mg-Fe-Mn	K-C- CTC-Fe-Mn

Diante da seleção das variáveis do solo pH – Mg – Fe – Mn, a análise discriminante permitiu a elaboração de uma função para cada grupo, gerando um modelo de classificação (tabela 13). Os coeficientes multiplicadores das variáveis foram estabelecidos pela média dos coeficientes gerados nas 10 subamostras aleatórias.

Tabela 12. Características dos modelos discriminantes com variáveis do solo.

Modelo	n*	Coeficiente de Variação (%)							Taxa de Erro Geral (%)
		β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	
Al ³⁺ -Fe-Mn	2	10	25	8	11	—	—	—	32,1
Mg-Al ³⁺ -Fe-Mn	11	7	10	10	8	9	—	—	32,3
pH-Mg-Fe-Mn	1	5	5	13	11	17	—	—	28,8
Al ³⁺ -C-CTC-Fe-Mn	1	10	187	123	27	12	10	—	31,0
pH-K-Argila-Fe-Mn	1	4	4	25	18	30	35	—	30,0
K-Al ³⁺ -C-Fe-Mn	1	11	40	33	38	11	10	—	33,0
K-C- CTC-Fe-Mn	1	9	1449	113	25	12	9	—	37,1
Mg-Al ³⁺ -HAl-C-Fe-Mn	1	7	16	18	190	38	10	9	31,5
Al ³⁺ -C-CTC-Argila-Fe-Mn	1	10	159	118	30	92	13	10	30,2

As funções discriminantes possibilitam a avaliação do grau de acerto na distribuição das amostras entre os grupos formados e também permitem a classificação de novas amostras dentro destes grupos estabelecidos (Fadigas et al., 2006). Segundo o mesmo autor, esta ferramenta torna-se útil em diagnósticos de áreas potencialmente poluídas, bem como para o monitoramento de áreas sujeitas a vários usos agrícolas. O enquadramento no grupo ao qual a observação pertencerá é definido pelo maior valor gerado entre as funções discriminantes (SAS, 2010).

Tabela 13. Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, Mg, Fe e Mn.

Grupo	Função Discriminante
1	$-149,04014 + 53,00289 \cdot \text{pH} - 18,24880 \cdot \text{Mg} + 0,00099 \cdot \text{Fe} - 0,01518 \cdot \text{Mn}$
2	$-122,88525 + 49,42420 \cdot \text{pH} - 19,29724 \cdot \text{Mg} + 0,00072 \cdot \text{Fe} - 0,01407 \cdot \text{Mn}$
3	$-146,53477 + 54,25185 \cdot \text{pH} - 20,44122 \cdot \text{Mg} + 0,00080 \cdot \text{Fe} - 0,02014 \cdot \text{Mn}$

3.5.4. Proposição de valores de referência de qualidade

Os teores naturais de substâncias químicas têm sido propostas para a obtenção de dados de referência pelos órgãos de fiscalização ambiental, com o objetivo de serem utilizados na comparação de dados de áreas onde se deseja avaliar a qualidade do solo perante essas substâncias. Isto se torna mais adequado e preciso, quando são utilizados valores de referência da própria localidade (município, Estado, ou região), cujas características pedogeológicas sejam as mais semelhantes possíveis da área em estudos.

Os dados padronizados (média igual a 0 e variância 1), para cada grupo, dos teores dos elementos-traço Cd, Pb, Co, Cr, Mn, Fe, Al, Cu e Zn e dos atributos dos solos, são apresentadas na Figura 2. Na Tabela 14, estão apresentados os valores absolutos das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos elementos-traço em cada grupo. De acordo com a Figura 2 e a Tabela 14, observa-se que o G1 é composto pelas amostras de solos que apresentam os maiores valores para pH, P, K, Ca, Mg, Na, S (soma de bases), CTC, argila e para a maioria dos metais (com exceção do Mn, Al, Cd e Pb), o grupo 2 (G2) apresenta os valores intermediários, sendo os maiores para os atributos ligados a acidez do solo H+Al, Al⁺³, MO, areia, Mn, Cd e Pb e o grupo 3 (G3) os menores valores de metais (com exceção do Fe e Al).

Os maiores teores naturais de Cd estão representados pelo G2 que também apresenta os maiores teores de Pb e Mn, cujas médias são 0,28, 27,02 e 530,85 mg.kg⁻¹, respectivamente. Tais resultados ratificam os resultados encontrados na análise de correlação de Spearman (Tabela 9), que evidenciaram correlação positiva e significativa entre os teores de Cd com os de Pb e Mn.

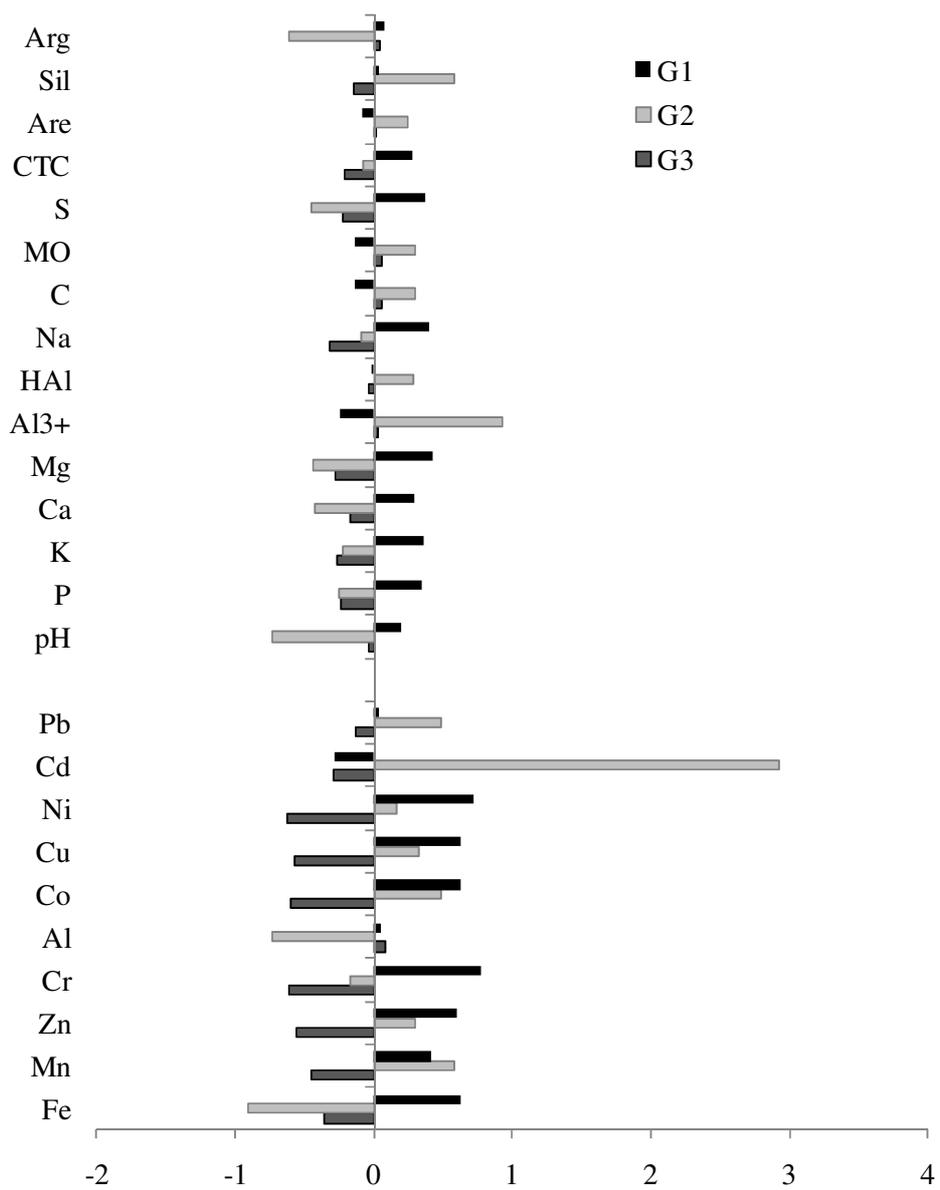


Figura 2. Médias dos grupos padronizadas para média 0 e variância 1 para os grupos formados na análise de agrupamento.

Tabela 14. Análise descritiva dos teores de elementos-traço nas amostras de solos em cada grupo.

	Fe	Mn	Zn	Cr	Al	Co	Cu	Ni	Cd	Pb
mg kg ⁻¹										
G1										
Média	38041,23	477,04	51,51	46,46	49123,08	11,50	25,88	21,66	0,03	23,35
Mediana	37955,58	398,73	47,58	48,63	48784,53	11,82	17,74	17,34	0,02	22,06
Desvio padrão	8987,48	340,35	20,71	21,06	13874,72	7,23	19,65	13,04	0,03	6,72
Mínimo	19806,67	57,18	17,43	0,88	25124,50	1,16	7,91	3,66	0,00	11,58
Máximo	57604,08	1555,32	94,83	95,51	81528,28	28,05	111,74	69,34	0,11	39,98
G2										
Média	21870,47	530,85	45,37	26,07	33403,39	10,50	21,03	15,03	0,28	27,02
Mediana	22252,28	332,55	48,03	35,68	36162,48	8,67	23,47	15,29	0,27	25,84
Desvio padrão	5580,57	542,61	20,93	15,96	12081,59	7,64	8,59	9,22	0,04	9,05
Mínimo	11652,28	122,55	13,63	3,97	15262,48	2,82	8,46	3,92	0,21	15,76
Máximo	29168,95	1918,72	70,87	42,33	48362,48	29,53	35,12	28,29	0,36	43,29
G3										
Média	27688,91	190,72	28,03	16,64	49689,31	3,14	6,70	5,58	0,03	21,98
Mediana	26755,38	125,39	25,41	15,08	44329,29	2,40	5,65	4,78	0,01	20,30
Desvio padrão	9144,65	183,81	11,85	10,59	24352,06	2,49	3,68	3,52	0,03	8,91
Mínimo	8623,33	13,58	9,35	2,48	14615,88	0,66	1,72	0,92	0,00	8,61
Máximo	53021,63	1051,70	63,82	39,38	121047,80	11,18	16,00	14,52	0,13	46,21

Na tabela 15, estão apresentados os teores naturais dos elementos Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn nos solos da Região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, representado pelas médias gerais e pelos percentis 75 e 90 para o conjunto total de amostras e para os três grupos de classificação.

De acordo com a resolução do CONAMA nº420/2009 (CONAMA, 2009), os VQRs podem ser determinados com base no percentil 75 e 90 do universo amostral, desde que sejam removidas previamente as anomalias. A discussão da adoção do percentil mais adequado é controversa. A utilização de valores mais restritivos (P75) eleva o número de casos de solos suspeitos de contaminação, o que gera desvantagens para o gerenciamento das áreas contaminadas pelos dos órgãos ambientais. E nem sempre esses valores representam maior qualidade ambiental, visto que VRQ são obtidos a partir de áreas preservadas ou minimamente impactadas por efeito antrópico.

Em consequência, a grande maioria dos valores que extrapolam o quartil superior (P75), provavelmente, não representa deterioração da qualidade ambiental dos solos. De acordo com Biondi (2010), a escolha mais apropriada é o uso do percentil 75, pelo fato da determinação dos teores naturais terem sido realizados a partir de uma amostragem aleatória por meio de levantamento exploratório.

Tabela 15. Teores Naturais dos elementos Fe, Mn, Zn, Cr, Al, Co, Cu, Ni, Cd e Pb nos solos da região serrana do Estado do Rio de Janeiro (teores médios, percentil 75 e 90 do universo amostral no conjunto total e nos 3 grupos) em mg.kg⁻¹.

Metais	Total			G1			G2			G3		
	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90	Média	P75	P90
Al	48012	59230	74277	49123	58312	67201	33403	44679	46096	49689	61461	83337
Cd	0,0489	0,0473	0,1176	0,03	0,04	0,06	0,28	0,27	0,35	0,03	0,04	0,07
Co	7	11	18	11	17	22	11	11	19	3	4	7
Cr	30	43	59	46	59	65	26	40	41	17	26	32
Cu	16	18	34	26	32	42	21	27	29	7	9	14
Fe	31431	38182	45473	38041	43239	47822	21870	26027	27069	27689	33787	39019
Mn	339	454	795	477	736	912	531	526	1155	191	256	371
Ni	13	17	30	22	30	33	15	22	27	6	8	11
Pb	23	29	34	23	29	32	27	31	40	22	27	34
Zn	39	51	67	52	63	82	45	64	67	28	32	46

CETESB (2014) em SP, COPAM (2011) em solos de Minas Gerais, Fadigas et al., (2006) em solos brasileiros, Santos e Alleoni et al. (2012), em solos de Mato Grosso e Rondônia, Mattos (2014) no Médio Paraíba- RJ, os VRQs foram definidos utilizando o percentil 75. Paye et al. (2010) considerou o percentil 90 no estado do Espírito Santo e percebeu que o valor de referência, praticamente, duplica em relação ao percentil 75, para a maioria dos elementos-traço analisados. Costa (2013), comparando os valores naturais pelo percentil 75 e 90 observou que ao adotar o percentil 90 os teores seriam de 23 a 48% superiores aos percentil 75, o que poderia encobrir áreas contaminadas, as quais, na verdade deveriam ser monitoradas ou mesmo interditadas.

Nota-se que a adoção de grupos favorece a observação da variabilidade dos teores existentes nas amostras, haja vista que, o estabelecimento de VRQs a partir de resultados analíticos de concentração de elementos-traço, seja com base na média, intervalos de confiança ou quartil superior tem, como principal limitação a diversidade dos solos. Assim sendo, a classificação das amostras por critérios com base no grau de semelhança, quanto às suas propriedades pedogeoclimáticas e pedogeomorfológicas, em grupos homogêneos, com utilização de métodos estatísticos adequados torna-se mais pertinente.

Para o teor de Ni no grupo 1 (30 mg.kg^{-1}), verifica-se que é igual ao valor de prevenção estabelecido pelo CONAMA (2009). Mediante a existência de casos como o deste estudo, em que valores de referência sejam superiores ou semelhantes aos de prevenção, em áreas sem/ ou com mínima atividade antrópica, é necessária uma análise aprofundada da área, com avaliação da mobilidade e biodisponibilidade que auxiliem na verificação do risco potencial de utilização dessa área em atividades agrícolas. Os resultados demonstraram que há, evidentemente, a necessidade de uma legislação construída com base no conhecimento de casos considerados exceções, que atualmente são tratados como anomalias, mas que representam, na realidade, uma diferença pedológica legítima (Biondi et al., 2011).

Nesse estudo, foi usado o percentil 75 (P75) dos grupos, no estabelecimento dos VRQs, pois apresenta uma condição intermediária entre os teores médios e o percentil 90 (Tabela 15). A eliminação de 25% dos dados de cada grupo se torna mais apropriada, pois assegura maior e melhor avaliação ambiental, bem como, segurança à saúde humana. Visto que, tanto as situações mais restritivas como as mais permissivas estariam representadas. Sendo assim, é possível obter uma faixa de variação para os teores de elementos-traço nos solos da Região.

Verifica-se que os valores Co, Cu, Ni, Pb e Zn encontrados na região serrana do Rio de Janeiro tanto no percentil 75, quanto no 90, são superiores aos encontrados por Mattos (2014) para a região do Médio Paraíba, também no estado do Rio de Janeiro, que foram respectivamente 6, 10, 7, 15 e 31 mg.kg^{-1} para o P75 e 13, 16, 12, 19 e 39 mg.kg^{-1} para o P90. Os valores para Co, Zn e Pb no P75 também são superiores aos propostos por Fadigas et al. (2006) para solos do Brasil. Comparando os valores obtidos neste estudo com os VRQ proposto pela CETESB (2014) para o estado de São Paulo, os valores de Co, Ni e Pb também são superiores. Campos et al., (2003), analisando 19 latossolos do Brasil encontram teores de Cd variando entre $0,37-1,01 \text{ mg.kg}^{-1}$, Cu $3-238 \text{ mg.kg}^{-1}$, Ni $3-45 \text{ mg.kg}^{-1}$, Pb $10-49 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $12-96 \text{ mg.kg}^{-1}$. Santos (2011) definiram valores de 0,3, 21,3, 44,8, 20,6, 2,1, 9,0, $3,0 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivamente, para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, para solos de Mato Grosso e Rondônia, valores estes inferiores ao deste estudo, com exceção do Co. Resultados inferiores também foram encontrados para solos do Rio Grande do Norte (Costa, 2013) com valores 0,1, 15,4, 30,9, 13,6, 19,8, 16,2, $23,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e para solos da região Transamazônica (Sabino, 2013) com valores 0,19, 4,27, 12,35, 8,63, 3,7, 18,1 e $12,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ para Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, respectivamente.

Os valores obtidos pelo percentil 75, de forma geral, foram inferiores aos valores encontrados para solos da Espanha (Galícia) para Cd ($2,8 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cr ($79,4 \text{ mg.kg}^{-1}$), Cu ($42,8 \text{ mg.kg}^{-1}$) e Zn ($112,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) por (Cancela et al. 2004), e por Cancela et al. (2002), em

relação ao Cd (0,8 mg.kg⁻¹), Cr (100,0 mg.kg⁻¹), Cu (36,0 mg.kg⁻¹), Pb (85,0 mg.kg⁻¹) e Zn (140mg.kg⁻¹), para solos holandeses. Superior para solos da Ásia com VRQ de Co (5,7 mg kg⁻¹), Cu (5,1 mg.kg⁻¹), Pb (15,5 mg.kg⁻¹), Zn (33,7 mg.kg⁻¹), Cr (55,8 mg.kg⁻¹) com exceção do Ni (17,7 mg.kg⁻¹) que foram equivalentes (Su & Yang, 2007).

Para os três grupos formados as médias dos valores de Mn foram respectivamente, 477,07; 530,85 e 190,72 mg.kg⁻¹. Entretanto, os valores máximos foram 1555,32; 1918,72 e 1051,70 mg.kg⁻¹. Caires, (2009) estudando os valores de referência de qualidade de solos de Minas Gerais encontrou valores que variaram de 200 a 400 mg.kg⁻¹, sendo esses valores inferiores aos reportados na literatura.

Essas diferenças encontradas nos VRQ reportados na literatura nacional e internacional vem corroborar trabalhos realizados com materiais de origem e classes de solos distintos, nos quais se observou variabilidade nos teores de diversos elementos-traço em função dos processos pedogenéticos atuando sobre os mesmos materiais de origem (Caires, 2009). Por essas razões, é necessária a obtenção dos VRQ para cada região do país, principalmente no Brasil, que possui enorme diversidade de solos (Santos, 2011).

3.5.5. Validação das funções de classificação

Para verificar se realmente o uso das funções estima de forma adequada os valores naturais de elementos traços em áreas com atividade antrópica, foram tomadas 22 amostras de terra, retiradas de áreas de mata nativa próximas as propriedades que não foram utilizadas na formação dos grupos, cujos os atributos são considerados na figura 16.

Tabela 16. Caracterização das amostras “teste” usadas para avaliar a eficácia das funções discriminantes de elementos traço na alocação de novas amostras nos grupos formados.

Amostra	pH	Mg cmol _c dm ⁻³	Fe -----mg kg ⁻¹ -----	Mn
M1 (0-30)	5,00	0,30	50976	330
M1 (30-50)	4,90	0,30	61624	402
M2 (0-30)	4,70	0,50	92823	395
M2 (30-50)	4,90	0,10	68386	191
M4 (0-30)	4,50	0,10	107733	268
M4 (30-50)	4,60	0,10	128551	406
M5 (0-30)	5,20	1,60	49979	670
M6 (30-50)	4,70	0,10	118192	166
M7 (0-30)	5,00	0,80	73734	125
M7 (30-50)	4,70	0,10	106284	418
M9 (0-30)	4,90	0,50	56759	302
M9 (30-50)	4,80	0,20	80464	126
M10 (0-30)	5,20	1,00	56139	186
M10 (30-50)	5,00	0,10	45577	410
M11 (0-30)	5,50	1,60	55798	264
M11 (30-50)	5,70	1,00	68968	174
M12 (0-30)	4,90	0,40	61143	198
M12 (30-50)	4,70	0,10	61615	238
M13 (0-30)	4,90	0,40	79923	362
M13 (30-50)	5,10	0,10	85704	387
M14 (0-30)	4,50	0,20	59828	219
M14 (30-50)	4,70	0,10	48281	224

Os valores para cada uma das três funções discriminantes considerando as variáveis selecionadas (pH, Mg, Fe e Mn) das 22 amostras, foram utilizadas para classificar em qual grupo estas deveriam ser alocadas, conforme pode ser verificado na tabela 17. O maior valor obtido entre as funções para cada amostra, indica de qual grupo ela está mais próxima (Fadigas et al., 2002). As concentrações de elementos-traço determinadas nas 22 amostras, foram então comparadas com os VRQ's constantes na tabela 15. Observou-se que a concentração determinada pela análise química foi em 100% dos casos inferior as VRQ's, com exceção do Zn que apresentou 64% apenas dos casos o valor determinado foi \leq VRQ. Estes resultados indicam o potencial do uso das funções de classificação para a predição do teor natural de elementos-traço em amostras de solo provenientes de áreas sujeitas a atividade antrópica.

Tabela 17. Classificação de novas amostras nos grupos obtidos para elementos traço, com uso das funções discriminantes, e comparação dos valores determinados com os valores de referencia de qualidade (VRQ) previstos para cada grupo

Amostra	Grupo ⁽¹⁾	-----mg kg ⁻¹ -----						
		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
M1 (0-30)	1	<L.D	1,33	<L.D	4,93	3,56	11,33	29,60
M1 (30-50)	1	<L.D	4,61	0,23	6,60	7,54	16,50	63,75
M2 (0-30)	1	<L.D	9,51	10,88	11,13	18,89	24,33	96,27
M2 (30-50)	1	<L.D	3,23	3,28	11,20	13,18	19,83	70,86
M4 (0-30)	1	<L.D	9,14	15,54	11,90	21,51	15,67	91,44
M4 (30-50)	1	<L.D	7,63	2,41	11,58	14,01	24,67	89,10
M5 (0-30)	1	<L.D	1,28	<L.D	13,05	21,28	11,00	131,62
M6 (30-50)	1	<L.D	4,25	18,30	15,13	27,88	23,00	46,56
M7 (0-30)	1	<L.D	3,28	8,81	13,30	12,04	24,17	36,53
M7 (30-50)	1	<L.D	11,13	26,06	23,57	27,16	22,50	106,65
M9 (0-30)	1	<L.D	<L.D	1,59	11,88	6,19	25,33	32,68
M9 (30-50)	1	<L.D	4,29	3,03	10,35	7,94	17,17	53,11
M10 (0-30)	1	<L.D	1,26	2,68	8,23	3,81	14,67	18,31
M10 (30-50)	1	<L.D	3,38	0,38	17,68	3,58	24,33	47,10
M11 (0-30)	1	<L.D	<L.D	1,03	5,62	1,13	10,33	8,15
M11 (30-50)	1	<L.D	<L.D	2,81	14,47	2,73	18,50	16,86
M12 (0-30)	1	<L.D	<L.D	3,08	8,82	1,89	19,67	11,38
M12 (30-50)	1	<L.D	1,01	4,29	7,00	10,54	26,50	57,91
M13 (0-30)	1	<L.D	5,24	6,41	17,37	15,76	24,33	97,15
M13 (30-50)	1	<L.D	5,83	11,18	18,35	18,81	21,33	83,00
M14 (0-30)	1	<L.D	3,13	10,09	8,02	6,58	18,50	40,42
M14 (30-50)	1	<L.D	1,98	<L.D	5,40	5,63	16,17	38,35
\leq VR ⁽²⁾	%	—	100	100	100	100	100	64

(1) Grupo do qual a amostra mais se aproxima;

(2) Percentagem de amostras cuja concentração foi inferior ou igual ao VR do grupo em que se enquadra, <L.D - abaixo que o limite de detecção (L,D: 0,015 Cd; 0,098 Co; 0,118 Cr)

3.5.6. Determinação e correlações dos atributos do solo em áreas de baixa atividade antrópica

Com o objetivo de avaliar as alterações ocorridas nos atributos químicos do solo decorrentes do cultivo intensivo de hortaliças, há mais de 50 anos, em solos de montanha na região serrana do estado do Rio de Janeiro, foram estabelecido os atributos do solo, a partir de

amostras de terra coletadas em áreas com baixa atividade antrópica. A comparação desses valores com os obtidos em áreas com uso intensivo com hortaliças, ao longo de muitos anos, permitirá avaliar o grau de degradação química desses solos, incluindo a contaminação com elementos-traço.

A correlação de Spearman entre os atributos do solo, a um nível de significância de 5%, estão apresentados na tabela 18. De uma maneira geral, os atributos apresentaram altas correlações entre si.

O pH apresentou correlação significativa e positiva com os teores de P, K, Mg, Ca, Soma de Bases (S) e Mn e correlação negativa com Al^{+3} , H+Al, Argila, Al, Fe e MO. Portanto, os solos com valores de pH mais elevados, em condições naturais, apresentam uma maior disponibilidade desses macronutrientes. Verifica-se, também, uma correlação muito estreita e positiva entre o Mn e, principalmente, o pH, Ca, Mg e K trocáveis e negativa com a argila, Fe, Al e MO. Esses resultados sugerem que o Mn esteja associado com carbonatos e muito pouco com os óxidos presentes na fração argila.

Com o aumento dos teores de Al^{+3} , H+Al, MO nos solos, ocorre elevação da acidez potencial do solo e conseqüente redução nos valores de pH. Com a elevação da acidez do solo, ocorre a liberação de Al^{+3} pela ruptura dos minerais secundários e sua hidrólise, produz íons H^+ .

A CTC apresentou correlação positiva com P, K, Ca, Mg, H+Al, C, MO, como a CTC é a medida do poder de adsorção e troca de cátions do solo, ou seja, é a quantidade de cátions que um solo é capaz de reter por unidade, a medida que a CTC aumenta, os teores de nutrientes também aumentam.

A argila apresentou correlação negativa com o pH, K, Ca, Mg. Possivelmente, com o aumento dos teores de argila, há um aumento dos sítios de adsorção de K, Ca e Mg e assim, diminui a disponibilidade dos elementos.

Tabela 18. Coeficiente de correlação de Spearman entre os atributos do solo.

	pH	P	K	Ca	Mg	Al ⁺³	H+Al	Na	C	MO	S	CTC	Are	Sil	Arg	FeT	MnT	AIT
pH	1																	
P	0,18*	1																
K	0,37**	0,49**	1															
Ca	0,78**	0,45**	0,54**	1														
Mg	0,66**	0,38**	0,64**	0,81**	1													
Al ⁺³	-0,89**	-0,20*	-0,42**	-0,79**	-0,72**	1												
H+Al	-0,68**	0,12	-0,1	-0,47**	-0,44**	0,77**	1											
Na	0,11	0,3**	0,11	0,25**	0,28**	-0,15	0	1										
C	-0,22*	0,42**	0,37**	0,08	-0,01	0,24**	0,56**	0,05	1									
MO	-0,22*	0,42**	0,37**	0,08	-0,01	0,24**	0,56**	0,05	1	1								
S	0,77**	0,45**	0,64**	0,97**	0,91**	-0,79**	-0,48**	0,27**	0,06	0,06	1							
CTC	-0,01	0,54**	0,42**	0,32**	0,31**	0,1	0,55**	0,31**	0,62**	0,62**	0,34**	1						
Are	0,33**	0	0,16	0,17	0,14	-0,37**	-0,45**	-0,11	-0,22*	-0,22*	0,18*	-0,25**	1					
Sil	-0,02	0,09	0,09	0,1	0,15	0,02	0,1	0,40**	0,11	0,11	0,1	0,17	-0,45**	1				
Arg	-0,39**	-0,01	-0,22*	-0,25**	-0,22*	0,44**	0,50**	-0,03	0,21*	0,21*	-0,26**	0,24**	-0,89**	0,06	1			
FeT	-0,14	-0,03	-0,04	-0,07	0,03	0,17	0,21*	0,29**	0	0	-0,03	0,16	-0,58**	0,20*	0,57**	1		
MnT	0,46**	0,19*	0,40**	0,49**	0,51**	-0,50**	-0,36**	0,24**	-0,18*	-0,18*	0,50**	0,1	0,34**	0,23*	-0,52**	-0,1	1	
Al	-0,24**	-0,12	-0,07	-0,27**	-0,24**	0,32**	0,46**	-0,01	0,14	0,14	-0,26**	0,21*	-0,30**	-0,06	0,43**	0,47**	-0,38**	1

3.5.7. Classificação das amostras em grupos

De modo semelhante ao realizado para determinação dos teores naturais de elementos-traço, as amostras de solos foram agrupadas de modo que os atributos pudessem ser classificados em grupos distintos mais homogêneos, com base no seu grau de semelhança. Portanto, foi realizada uma análise de agrupamento (AA), a partir das 124 observações (valores médios das três repetições analíticas) dos atributos pH, Ca, Mg, MO, P, K, H+Al e argila obtendo-se um dendograma (Figura 3).

Para a definição do número de grupos formados, foi adotada como ponto de corte no dendograma a distância de ligação de 0,03. Este valor representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (Milligan & Cooper, 1985). Sugerindo a formação de até 7 grupos.

Para melhor elucidar a escolha do número de grupos, utilizou-se a taxa de erro da validação cruzada na análise discriminante (tabela 19). Por meio desta taxa de erro, verificou-se que a formação de três grupos apresentou taxa de erro menor (1,67%). Dessa forma, optou-se por três grupos, compostos por: grupo 1 por 36 observações, grupo 2 por 8 e o grupo 3 por 80 observações.

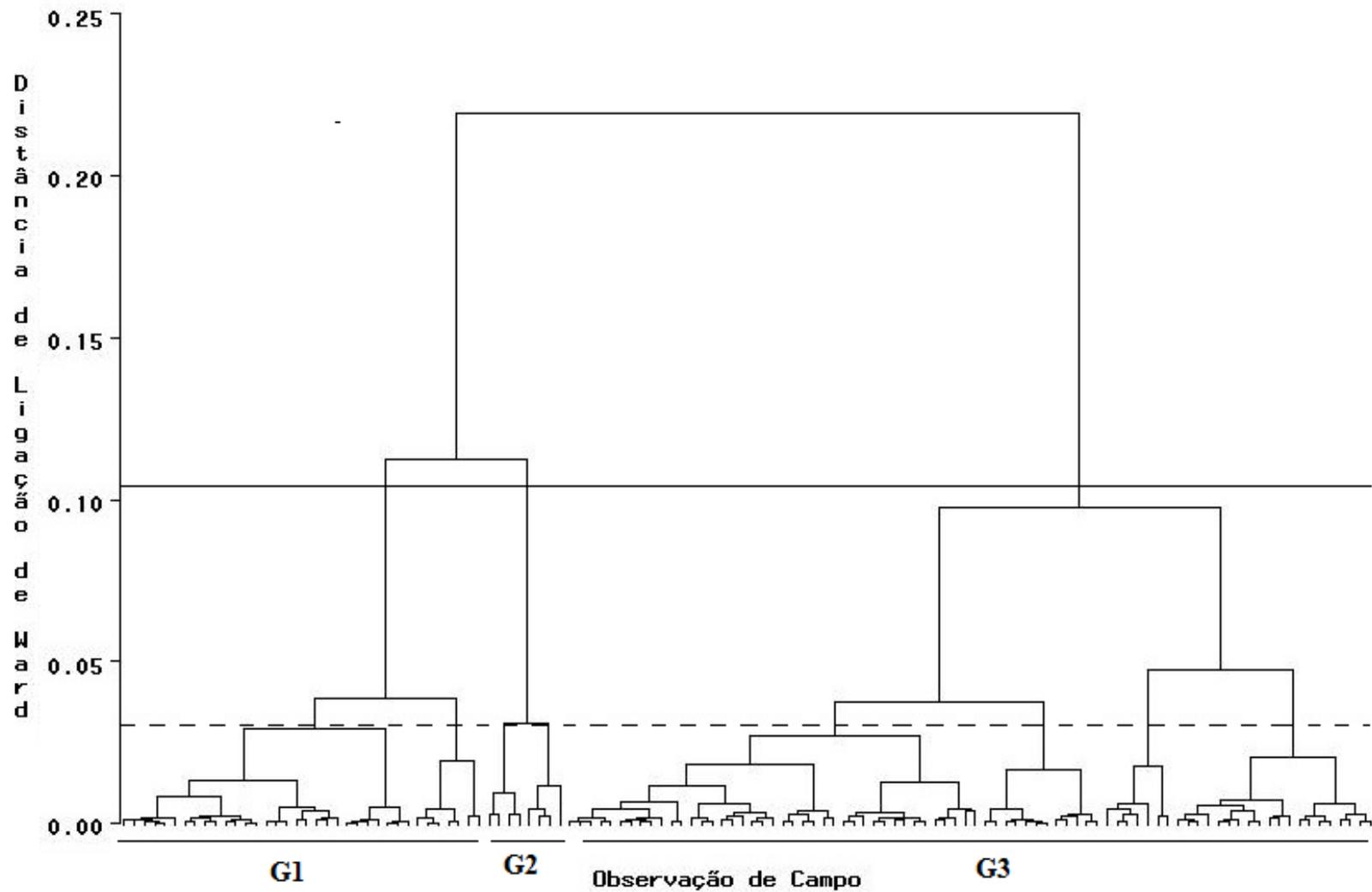


Figura 3. Dendrograma Formado pela análise de agrupamento com o método de Ward e distância Euclidiana.

Tabela 19. Erro de Classificação por validação cruzada na Análise de discriminante dos possíveis grupos, formados pela análise de agrupamento através do método de Ward.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo										Taxa de Erro Geral
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
2	44	80	—	—	—	—	—	—	—	—	5,40%
3	36	8	80	—	—	—	—	—	—	—	1,67%
4	36	8	53	27	—	—	—	—	—	—	8,66%
5	36	8	53	7	20	—	—	—	—	—	4,33%
6	29	7	8	53	7	20	—	—	—	—	3,40%
7	29	7	8	41	12	7	20	—	—	—	7,69%

Para a seleção dos atributos dos solos que mais influenciavam na formação dos grupos, e assim, utilizá-los na análise discriminante, foram utilizados dois critérios de seleção, *backward* e *stepwise* do procedimento *procstepdisc* (SAS, 2010), em 10 subamostras de treinamento. Na Tabela 20, observa-se que foram selecionados 7 modelos distintos, sendo os de maior ocorrência o P-Ca-Mg-Al-C-Arg, com 5 observações, seguido por pH-P-K-Ca-Mg-Arg com 4 observações. A segunda etapa consistiu na verificação da estabilidade que as variáveis apresentavam, avaliada a partir do coeficiente de variação (CV%) das constantes multiplicadoras (β), pelas variáveis obtidas na primeira etapa (tabela 21).

Tabela 20. Variáveis de solo selecionadas com o procedimento *procstepdisc*, através dos critérios de seleção *backward* e *setpwise*, para o modelo discriminante.

	<i>Stepwise</i>	<i>Backward</i>
Aleatório 1	pH-P-Ca-C-Arg	P-Ca-Mg-Al-C-Arg
Aleatório 2	pH-P-K-Ca-Mg-Arg	pH-P-K-Ca-Mg-Arg
Aleatório 3	pH-P-Ca-Mg-Arg	pH-P-Ca-Mg-Arg
Aleatório 4	P-Ca-Mg-Al-C-Arg	P-Ca-Mg-Al-C-Arg
Aleatório 5	pH-P-K-Ca-Mg-Al-Arg	pH-P-K-Ca-Mg-Al-Arg
Aleatório 6	pH-P-Ca-Arg	pH-P-Ca-Arg
Aleatório 7	pH-P-Ca-Mg-Arg	P-Ca-Mg-Al-C-Arg
Aleatório 8	pH-P-K-Ca-Mg-Arg	pH-P-K-Ca-Mg-Arg
Aleatório 9	pH-P-Ca-C-Arg	pH-P-Ca-C-Arg
Aleatório 10	pH-P-Ca-Mg-C-Arg	P-Ca-Mg-Al-C-Arg

Observa-se, na tabela 19, que os modelos pH-P-Ca-Arg e pH-P-Ca-C-Arg apresentaram β com CV% abaixo de 50%, porém o modelo pH-P-Ca-Arg, além de ser mais simples (menor número de variáveis que compõem o modelo), apresentou uma menor taxa de erro de classificação, sendo portanto, mais apropriado a utilização deste modelo.

Tabela 21. Características dos modelos discriminantes com variáveis do solo.

Modelo	n*	Coeficiente de Variação (%)								Taxa de Erro Geral (%)
		β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	
pH-P-Ca-Arg	2	10	10	29	15	21	–	–	–	8,8%
pH-P-Ca-C-Arg	3	8	8	34	10	31	25	–	–	9,0%
pH-P-Ca-Mg-Arg	3	10	10	29	14	256	22	–	–	8,7%
pH-P-K-Ca-Mg-Arg	4	11	11	37	95	16	105	24	–	9,4%
pH-P-Ca-Mg-C-Arg	1	8	8	34	9	211	32	27	–	9,2%
P-Ca-Mg-Al-C-Arg	5	9	74	35	13	22	29	12	–	6,5%
pH-P-K-Ca-Mg-Al-Arg	2	10	10	37	114	14	31	10	39	7,3%

A partir do modelo foram definidas as funções discriminantes (tabela 22) que possibilitam a avaliação do grau de acerto na distribuição das amostras entre os grupos formados e também permitem a alocação de novas amostras nos grupos previamente formados e com isso estimar os possíveis valores naturais dos atributos dos solos, também poderão ser utilizadas para avaliar o grau de degradação desses solos.

Tabela 22. Funções discriminantes de classificação com as variáveis pH, P, Ca e Arg.

Grupo	Função Discriminante
1	$-242,79987 + 90,02920 \cdot \text{pH} + 4,60572 \cdot \text{P} - 19,64743 \cdot \text{Ca} + 0,05422 \cdot \text{Arg}$
2	$-353,80981 + 98,80258 \cdot \text{pH} + 11,78309 \cdot \text{P} - 25,71579 \cdot \text{Ca} + 0,08269 \cdot \text{Arg}$
3	$-224,79710 + 86,34440 \cdot \text{pH} + 4,84687 \cdot \text{P} - 20,91664 \cdot \text{Ca} + 0,06533 \cdot \text{Arg}$

3.5.8. Proposição de valores de atributos do solo para áreas de baixa atividade antrópica

Os valores médios dos atributos de solos obtidos nos grupos serão estabelecidos como padrão de comparação para outras áreas, permitindo avaliar o grau de degradação química desses solos.

Na figura 4 são apresentados os atributos do solo pH, P, K, Ca, Mg, Al^{3+} , H+Al, Na, C, MO, S (Soma de bases), CTC, areia, Silte, Argila, FeT, MnT e AlT para cada grupo pelas distâncias dos valores em relação à média (dados padronizados para média igual a zero e variância 1). Na tabela 23, estão apresentados os valores absolutos das médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos dos atributos dos solos em cada grupo.

De acordo com a figura 4 e a tabela 23, o G1 é composto pelas amostras de solos que apresentam os maiores valores para pH, areia e Mn, o grupo 2 (G2) apresenta os maiores valores para P, K, Ca, Mg, Na, S, CTC, Silte, argila e Fe e o grupo 3 (G3) é composto pelas amostras com maiores teores de elementos ligados a acidez do solo Al^{3+} , H+Al, MO e Al.

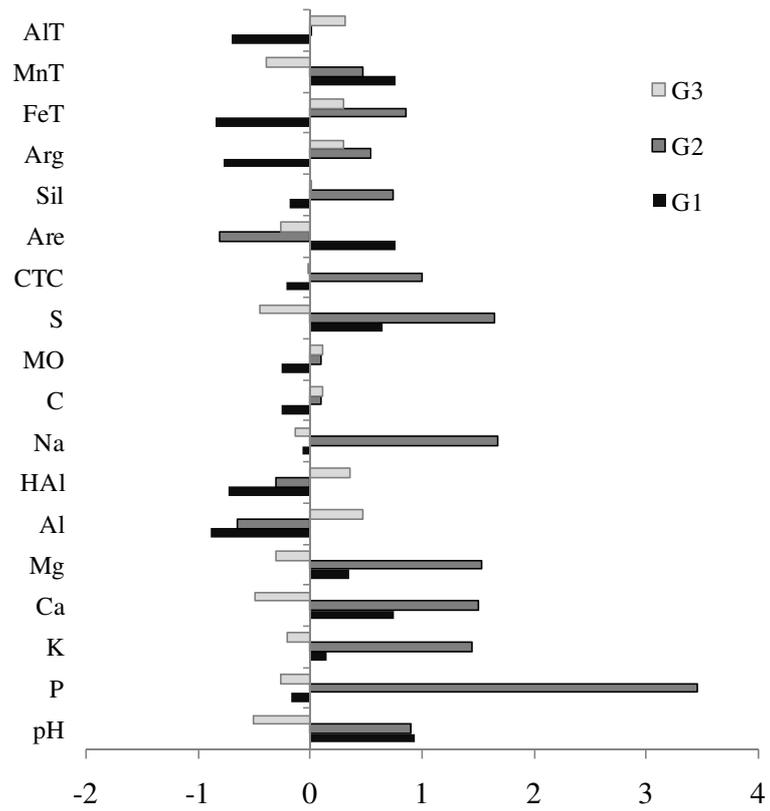


Figura 4. Médias dos grupos padronizadas para média 0 e variância 1 para os grupos formados na análise de agrupamento.

Tabela 23. Análise descritiva dos atributos dos solos nas amostras de solos em cada grupo.

	mg.kg ⁻¹				_____ cmol _c .kg ⁻¹ _____				%	g.kg ⁻¹			_____ cmol _c .kg ⁻¹ _____			___%___		
G1	pH	P	K	Ca	Mg	Al⁺³	H+Al	Na	C	MO	S	CTC	Are	Sil	Arg	FeT	MnT	Al
Média	5,63	2,22	56,61	2,12	0,70	0,11	2,76	0,02	1,02	17,53	2,99	5,75	654,28	152,22	193,50	22604,28	590,26	33776,38
Mediana	5,70	2,00	46,50	2,15	0,80	0,00	2,70	0,02	0,90	15,43	3,13	5,93	653,50	142,50	177,50	20087,81	454,79	32045,38
Desvio padrão	0,25	1,44	35,70	1,17	0,37	0,16	0,90	0,01	0,38	6,64	1,49	1,70	98,90	70,28	68,54	8027,71	412,46	12573,33
Mínimo	5,10	1,00	12,00	0,10	0,10	0,00	1,00	0,01	0,47	8,10	0,25	2,65	395,00	33,00	104,00	8623,33	98,72	14615,88
Máximo	6,00	7,00	133,00	4,70	1,50	0,70	6,40	0,04	2,01	34,65	6,26	8,96	820,00	383,00	390,00	39072,25	1918,72	64061,62
G2	pH	P	K	Ca	Mg	Al⁺³	H+Al	Na	C	MO	S	CTC	Are	Sil	Arg	FeT	MnT	Al
Média	5,61	17,50	123,38	3,04	1,31	0,26	3,66	0,04	1,18	20,39	4,71	8,37	434,13	214,00	351,88	40484,91	496,38	48240,99
Mediana	5,50	16,50	44,50	2,70	1,10	0,10	4,20	0,04	1,29	22,24	4,15	8,37	427,50	215,50	346,00	40909,61	424,13	43432,83
Desvio padrão	0,38	4,50	127,45	2,15	0,84	0,38	1,45	0,01	0,54	9,31	3,23	2,62	112,13	37,35	123,45	5546,87	219,01	20061,47
Mínimo	5,20	13,00	14,00	0,40	0,20	0,00	1,30	0,03	0,56	9,65	0,67	4,67	278,00	160,00	213,00	31438,30	273,13	25124,50
Máximo	6,30	26,00	351,00	7,00	2,50	1,00	5,50	0,07	2,21	38,10	10,47	11,77	573,00	283,00	562,00	47821,63	955,32	76517,87
G3	pH	P	K	Ca	Mg	Al⁺³	H+Al	Na	C	MO	S	CTC	Are	Sil	Arg	FeT	MnT	Al
Média	5,01	1,83	38,45	0,61	0,36	1,00	5,14	0,02	1,18	20,42	1,09	6,22	511,19	165,71	321,85	34496,96	209,66	54394,68
Mediana	5,00	1,00	27,50	0,50	0,20	0,90	4,90	0,02	1,11	19,14	0,86	5,75	531,00	149,00	301,00	33570,75	141,18	51665,18
Desvio padrão	0,33	1,39	37,44	0,47	0,43	0,61	2,26	0,01	0,48	8,29	0,84	2,19	131,04	65,37	114,53	9325,24	208,59	19789,72
Mínimo	4,20	1,00	5,00	0,10	0,10	0,00	1,50	0,01	0,35	6,03	0,22	2,55	204,00	81,00	118,00	19421,63	13,58	20069,21
Máximo	6,10	9,00	220,00	2,50	2,70	2,70	13,50	0,05	2,56	44,13	4,11	15,15	733,00	406,00	624,00	57604,08	975,32	121047,80

3.5.9. Validação das funções de classificação

Assim como verificado para as funções de alocação dos elementos-traço, utilizou-se as mesmas 22 amostras de matas nativas para verificar a eficácia das funções utilizadas para alocar e classificar novas amostras. Ressata-se que com estas funções também se torna possível estimar ou avaliar o grau de degradação desses solos. Os atributos do solo utilizados são mostrados na tabela 24.

Tabela 24. Caracterização das “amostras teste” usadas para avaliar a eficácia das funções discriminantes dos atributos dos solos na alocação de novas amostras nos grupos formados.

Amostras	pH	P	Ca	Argila
		mg kg ⁻¹	cmol _c dm ⁻³	g kg ⁻¹
M1 (0-30)	5,0	2,0	0,5	331
M1 (30-50)	4,9	2,0	0,7	411
M2 (0-30)	4,7	14,0	1,6	316
M2 (30-50)	4,9	1,0	0,1	411
M4 (0-30)	4,5	3,0	0,1	353
M4 (30-50)	4,6	1,0	0,1	395
M5 (0-30)	5,2	32,0	8,1	289
M6 (30-50)	4,7	1,0	0,3	318
M7 (0-30)	5,0	6,0	2,4	304
M7 (30-50)	4,7	3,0	0,3	305
M9 (0-30)	4,9	13,0	1,5	293
M9 (30-50)	4,8	4,0	0,5	382
M10 (0-30)	5,2	48,0	3,6	286
M10 (30-50)	5,0	24,0	0,4	348
M11 (0-30)	5,5	102,0	12,1	227
M11 (30-50)	5,7	174,0	5,1	175
M12 (0-30)	4,9	18,0	0,4	336
M12 (30-50)	4,7	4,0	0,1	362
M13 (0-30)	4,9	24,0	0,7	303
M13 (30-50)	5,1	18,0	0,2	330
M14 (0-30)	4,5	12,0	0,4	430
M14 (30-50)	4,7	12,0	0,1	489

Os valores para cada uma das três funções discriminantes considerando as variáveis selecionadas (pH, Mg, Fe e Mn) das 22 amostras, foram utilizadas para classificar em qual grupo estas deveriam ser alocadas, conforme pode ser verificado na tabela 25. O maior valor obtido entre as funções para cada amostra, indica de qual grupo ela está mais próxima (Fadigas et al., 2002). As concentrações dos atributos do solo determinadas nas 22 amostras, foram então comparadas com os teores naturais constantes na tabela 23. Observou-se que a concentração determinada pela análise química foi 60% dos casos inferior as valores naturais, com exceção do P, Al e C que apresentou 45%, 18% e 18% dos casos o valor determinado foi inferior aos valores naturais.

Tabela 25. Classificação de novas amostras nos grupos obtidos para atributos dos solos, com uso das funções discriminantes, e comparação dos valores determinados dos atributos dos com os valores médios previstos para cada grupo (VR).

Amostra	Grupo ⁽¹⁾	pH	P ----mg kg ⁻¹ ---	K -----	Ca	Mg	Al -----cmolc dm ⁻³ -----	Na	C %	Arg g kg ⁻¹
M1 (0-30)	3	5,0	2,0	55,0	0,5	0,3	0,6	0,02	1,21	331
M1 (30-50)	3	4,9	2,0	48,0	0,7	0,3	1,0	0,03	1,89	411
M2 (0-30)	2	4,7	14,0	86,0	1,6	0,5	1,4	0,01	2,21	316
M2 (30-50)	3	4,9	1,0	100,0	0,1	0,1	1,8	0,02	0,87	411
M4 (0-30)	3	4,5	3,0	55,0	0,1	0,1	2,2	0,02	2,14	353
M4 (30-50)	3	4,6	1,0	19,0	0,1	0,1	1,6	0,01	1,26	395
M5 (0-30)	2	5,2	32,0	93,0	8,1	1,6	0,1	0,04	2,42	289
M6 (30-50)	3	4,7	1,0	22,0	0,3	0,1	1,8	0,01	1,26	318
M7 (0-30)	3	5,0	6,0	117,0	2,4	0,8	0,5	0,01	1,89	304
M7 (30-50)	3	4,7	3,0	31,0	0,3	0,1	1,8	0,02	1,06	305
M9 (0-30)	2	4,9	13,0	117,0	1,5	0,5	1,2	0,02	2,14	293
M9 (30-50)	3	4,8	4,0	24,0	0,5	0,2	1,6	0,02	1,42	382
M10 (0-30)	2	5,2	48,0	238,0	3,6	1,0	0,6	0,02	2,64	286
M10 (30-50)	2	5,0	24,0	69,0	0,4	0,1	1,8	0,02	1,77	348
M11 (0-30)	2	5,5	102,0	144,0	12,1	1,6	0,0	0,04	2,79	227
M11 (30-50)	2	5,7	174,0	57,0	5,1	1,0	0,0	0,12	1,71	175
M12 (0-30)	2	4,9	18,0	98,0	0,4	0,4	2,4	0,02	2,64	336
M12 (30-50)	3	4,7	4,0	36,0	0,1	0,1	2,2	0,01	1,95	362
M13 (0-30)	2	4,9	24,0	110,0	0,7	0,4	1,3	0,08	1,83	303
M13 (30-50)	2	5,1	18,0	52,0	0,2	0,1	1,4	0,01	1,06	330
M14 (0-30)	2	4,5	12,0	52,0	0,4	0,2	2,6	0,02	3,29	430
M14 (30-50)	2	4,7	12,0	17,0	0,1	0,1	1,6	0,01	1,95	489
\leq VR ⁽¹⁾	%	95	45	64	69	77	18	91	18	64

(1) Grupo do qual a amostra mais se aproxima;

(2) Percentagem de amostras cuja concentração foi inferior ou igual ao VR do grupo em que se enquadra,

3.6. CONCLUSÕES

- Os solos apresentaram ampla variação nos teores de todos os elementos-traço, influenciada em grande parte pelo material de origem, pelos vários fatores de formação e características físicas e químicas dos solos.
- As variáveis do solo pH-Mg-Fe-Mn são as que mais influenciam nos teores dos elementos Ni, Co, Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, Fe, Al, Mn e Cr nos solos da Região Serrana do Rio de Janeiro, sendo utilizadas na função de classificação dos grupos para a determinação de teores naturais de elementos-traço;
- As amostras do grupo 1 apresentam os maiores teores de Zn, Ni, Cr, Co e Cu;
- As amostras do grupo 2 apresentam os teores mais elevados Mn, Cd e Pb;
- As amostras do grupo 3 apresentam os teores mais altos de Fe, Al e Cd;
- Os valores de elementos-traço obtidos foram superiores a outros valores de referência de qualidade encontrados na literatura;
- A adoção do percentil 75 é mais adequada para a área de estudo devido à carência de áreas livres da interferência antrópica;
- As variáveis do solo pH-P-Ca-Arg são as que mais influenciam os atributos do solo, sendo utilizadas na função de classificação dos grupos para a determinação de teores naturais dos mesmos;
- Para os atributos do solo o G1 apresentou os maiores teores de pH, areia e Mn, o G2 os maiores teores dos atributos ligados a fertilidade (P, K, Ca, Mg, CTC) e o G3 maiores características de acidez (Al^{3+} , H+Al, MO e Al).

4. CAPITULO II –

ALTERAÇÕES NOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO NO SOLO CAUSADAS PELO CULTIVO INTENSIVO DE HORTALIÇAS EM NOVA FRIBURGO-RJ

4.1. RESUMO

O presente estudo teve como objetivo avaliar as alterações nos teores de elementos-traço no solo causadas pelo cultivo intensivo de couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) em Nova Friburgo-RJ. Para tal, amostras de terra e de agroquímicos utilizados no sistema produtivo foram coletadas e analisadas quanto aos teores pseudo-totais de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Através de questionários submetidos aos produtores, foi estimada a quantidade de cada insumo agrícola aplicado por hectare. A variação nos teores de elementos-traço e atributos do solo de áreas sob cultivo intensivo em relação aos valores naturais para região serrana foi estabelecido a partir de funções discriminante propostas para solos da região serrana do estado do Rio de Janeiro conforme apresentado no capítulo I. Através dessas funções, foram estimados os valores naturais de elementos-traço e de atributos dos solos para cada amostra sob cultivo intensivo, permitindo a determinação da percentagem de variação em relação aos valores naturais. Para avaliar as relações entre as variações nos valores dos elementos-traço, as variações dos atributos e a declividade foram realizadas Análises de Componentes Principais (ACP). Os fertilizantes foram identificados como a principal fonte de incorporação de elementos-traço, sendo o adubo orgânico (cama de aviário) o que apresentou maior contribuição. Os outros insumos aplicados tiveram uma contribuição pouco relevante para a carga de elementos-traço no solo. Observou-se que as maiores percentagens de variação dos elementos Cu, Ni, Cr e Pb estão associadas, principalmente, com a maior variação de Mn e de MO e para a maioria destes metais com a declividade. Em relação ao Zn e Cd, as maiores variações foram explicadas, principalmente, pela relação existente com a variação de P, Ca e K. Verificou-se uma ampla variação nos teores dos elementos-traço, demonstrando que em todos os casos foram observadas amostras com teores abaixo e acima dos valores naturais. Entretanto, para os elementos Cu, Ni, Cr e Pb as médias das variações foram negativas, demonstrando que a maior parte das amostras se encontrava abaixo dos valores naturais, evidenciando um possível empobrecimento desses elementos nos solos cultivados. Já para Cd e Zn, as médias foram positivas, demonstrando assim, enriquecimento desses solos por esses dois elementos. A população das amostras coletadas foi submetida a uma análise agrupamento, verificando-se no grupo 1 uma maior concentração de amostras em pontos de maior declividade e também as menores concentrações de elementos-traço. Os resultados demonstram que os principais fatores associados à acumulação de elementos-traço no solo estão associados à carga de metais pelos adubação, principalmente, orgânica e elevada influência do relevo.

Palavras - chave: Fertilizantes. Adubação orgânica. Análise de componentes principais. Relevo.

4.2. ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the changes in soil trace elements caused by intensive cultivation of cauliflower (*Brassica oleracea* var. Botrytis) in Nova Friburgo-RJ. In this sense, samples of soil and agrochemicals used in the crop production were collected and analyzed for pseudo-total contents of Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn. Through questionnaires submitted to the producers, the quantity of each agricultural input applied per hectare was estimated. The variation in trace element contents and soil attributes of intensively cultivated areas in relation to the natural values for the Região Serrana was established from discriminant functions proposed for soils of Região Serrana in the state of Rio de Janeiro as presented in chapter I. Through these functions, the natural values of trace elements and soil attributes were estimated to each sample under intensive cultivation, allowing the determination of the variation percentage in relation to current values. In order to evaluate the relationship between the trace element values, the attributes and the slope variations, Principal Component Analysis (PCA) were performed. Fertilizers were identified as the main source of trace element incorporation, with organic fertilizer (poultry litter) being the main contributor. Little relevance was found for the other inputs applied to the load of trace elements in the soil. It was observed that the higher percentages of Cu, Ni, Cr and Pb elements are mainly associated with the greater variation of Mn and OM and for most of these metals with the slope. In relation to Zn and Cd, its major variation was explained mainly by the relationship with P, Ca and K. There was a wide variation in trace element contents, demonstrating that in all cases samples were observed with levels below and above the natural values. On the other hand, for Cu, Ni, Cr and Pb elements, the means of the variations were negative, showing that most of the samples were below the natural values, evidencing a possible impoverishment of these elements in the cultivated soils. However, for Cd and Zn the means were positive, thus demonstrating the enrichment of these soils by these two elements. The population of the collected samples was submitted to a cluster analysis, and in group 1 was observed a higher concentration of samples collected in points of higher slope and also of the lowest concentration of trace elements. These results show that the main factors associated to the accumulation of trace elements in the soil are related to metal loading by fertilization, mainly organic fertilizers and high influence of the relief.

Keywords: Fertilizers. Organic fertilizers. Principal component analysis. relief.

4.3. INTRODUÇÃO

Para se avaliar a extensão da poluição de uma área, é comum comparar os teores totais de elementos-traço encontrados em um solo com aqueles apresentados em condições naturais ou com valores de referência. Assim, a adoção de valores de referência de qualidade, de prevenção e investigação, deve ser a primeira etapa nas ações de monitoramento da qualidade e prevenção à poluição e diagnóstico de áreas suspeitas de contaminação.

O uso de agroquímicos para produção de alimentos e energia é uma prática importante para o atendimento da crescente demanda mundial por alimentos e energia. Entretanto, o uso intensivo dos solos com a utilização massiva de insumos agrícolas (fertilizantes, pesticidas, herbicidas, resíduos e etc) pode aumentar o teor de elementos-traço no solo, águas superficiais e nos alimentos. Vários trabalhos têm demonstrado a presença de concentrações consideráveis de elementos-traço em fertilizantes minerais, corretivos de acidez de solos, agrotóxicos e resíduos da produção animal (Luo et al., 2009; Hooda, 2010; Valle, 2012; Zoffoli, 2013; Pandolfo & Veiga, 2014). A aplicação de esterco de origem animal, dependendo de sua origem, também pode incorporar elementos-traço ao solo provenientes tanto dos aditivos usados na alimentação animal quanto aditivos utilizados para conservação de madeira utilizada na produção de cama de aviário (Miranda, 2009; Silva, 2015).

Os elementos-traço incorporados ao solo por insumos agrícolas se acumulam, principalmente, na camada superficial em função da alta adsorção que ocorre em solos intemperizados, o que os tornam, potencialmente, disponíveis à absorção pelas plantas. Esta situação pode ser agravada em condições de relevo acidentado associado ao manejo inadequado do solo, favorecendo o transporte desses elementos tóxicos pela enxurrada com consequente contaminação de águas superficiais (Stigliani, 1988, Nogueira et al., 2008; Mendes, et al. 2010, Merlino et al., 2010). Portanto, o manejo adequado do solo, o uso racional de insumos agrícolas e o monitoramento dos teores de elementos-traço contribuirá para a sustentabilidade agrícola e para a qualidade dos alimentos produzidos.

O Estado do Rio de Janeiro é o segundo maior produtor de hortaliças do país, tendo o município de Nova Friburgo como principal região produtora do território fluminense (IBGE, 2006). Neste município, o manejo intensivo do solo em áreas com declividades variando de moderada a acentuada, a aplicação massiva de agroquímicos, uso de sistema de preparo do solo “morro abaixo”, sistemas inadequados de irrigação tem resultado em diversos problemas ambientais tais como: perdas de solo e nutrientes por erosão, contaminação do solo, águas superficiais, reservatórios e das hortaliças produzidas por elementos tóxicos e agrotóxicos.

Diante do exposto, o objetivo deste capítulo foi avaliar as alterações nos teores de elementos-traço no solo causadas pelo cultivo intensivo de couve – flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) em Nova Friburgo-RJ.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de terra foram coletadas em áreas agrícolas na microbacia de Barracão dos Mendes, distrito de Campo de Coelho, município de Nova Friburgo-RJ, entre as coordenadas $-22^{\circ} 19' 45''$ - $22^{\circ} 23' 45''$ S e $-42^{\circ} 35' 05''$ - $42^{\circ} 40' 10''$ W, em área de amortecimento do Parque Estadual dos Três Picos. A região é denominada "Cinturão Verde", e é responsável por 70% da produção de hortaliças do estado. Os solos predominantes da região são: Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e húmico (LH), Argissolo Vermelho-Amarelo (PVA) álico (a) ou distrófico (d), Cambissolo Háplico ou distrófico (CA) e húmico (CH), Neossolo Flúvico (A), Neossolo Litólico (RE) e Afloramento Rochoso (AR) (EMBRAPA, 1992). As áreas de várzea, com solos hidromórficos, são amplamente cultivadas (EMATER-RJ, 1994). O relevo apresenta declives variando de moderado a acentuado.

O clima é marcado por uma temperatura que varia de 9° C no inverno a 28° C no verão com média anual de $17,8^{\circ}$ C (INMET, 2014). A precipitação média anual é de 1500 mm e a umidade relativa média é de 83%.

4.4.1. Amostragem e métodos analíticos

O estudo foi feito em 16 propriedades familiares pertencentes às comunidades de Serra Nova, Serra Velha e Rio Grande, no período de agosto/setembro de 2013, na safra de couve-flor de inverno. Foram coletadas 163 amostras de terra, na profundidade 0-30 cm (Figura 5).

Em todas as propriedades, verificava-se o manejo inadequado do solo através do preparo mecanizado, a favor da pendente, em áreas com declividades variando de 8 a 45%, e os cultivos eram do tipo "convencional" com uso intensivo de agroquímicos e resíduo de origem animal, principalmente, cama de aviário. Este manejo cultural já vem sendo empregado na região há mais de 50 anos (Figura 6).

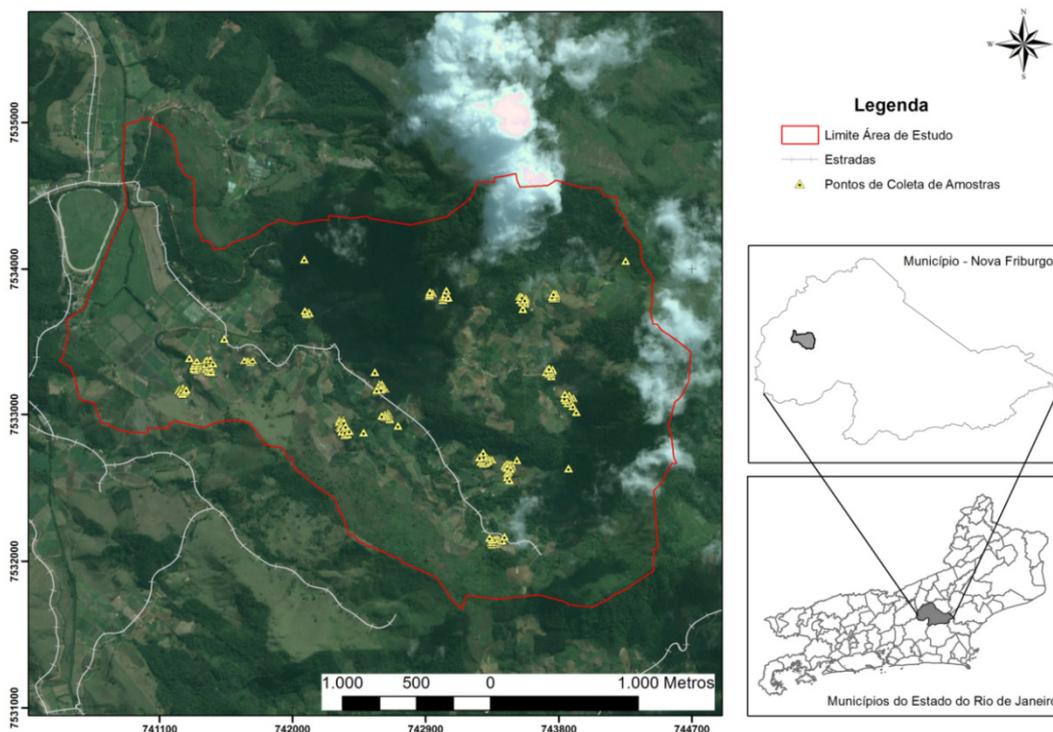


Figura 5. Mapa indicando os pontos de coletas das amostras (http://goto.arcgisonline.com/maps/World_Imagery).

As amostras de terra foram coletadas sob plantas de couve-flor cultivadas no inverno, por ocasião da colheita, com auxílio de um anel cilíndrico com 30 cm de diâmetro e 30 cm de profundidade (Figura 7-A, 7-B e 7-C), em função da pesquisa paralela sobre hérnia das crucíferas que é considerado o fator mais limitante para o crescimento de couve-flor na região. Foram retiradas de 6 a 16 amostras por propriedade, variando em função do tamanho da área agrícola. O volume de solo coletado foi homogeneizado e retirado uma amostra para a determinação dos atributos químicos e granulometria e para determinação de elementos-traço.



Figura 6. Preparação do solo nas propriedades (Fonte: Arquivo pessoal).

As amostras de terra foram armazenadas em sacos de polietileno e encaminhadas ao laboratório. Em seguida, foram processadas (secas ao ar e passadas por peneira de 2 mm de diâmetro de malha e macerados) e analisadas quanto: teor de matéria orgânica (MO), carbono orgânico (C%), pH (H₂O), P, K, Ca, Mg, Al⁺³, H+Al, Na, soma de bases (S), saturação por bases (V%), CTC, segundo a metodologia da Embrapa (Donagemma et al., 2011).

Para a determinação dos teores pseudototais de metais em solos, 1g de amostra de solo foi digerida por via úmida em sistema fechado, digestor MARS Xpress®. Foi utilizado o método SW-846 3051A (USEPA, 2007), sendo a relação de 3 de HNO₃ (VETEC 65%) para 1 de HCl (ISO FAR 36.5 – 38%).

Após a obtenção dos extratos, os mesmos foram filtrados e diluídos para 50 ml com água milliQ. Os brancos tiveram o mesmo tratamento. As concentrações de Zn, Mn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cr, Co e Cu nos extratos foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica (equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Variam SpectrAA 55B).



Figura 7. Sequência de etapas para retiradas de amostra de solo. A- Colocação do cilindro; B- Cilindro cravado no solo e C- Retirada do cilindro com amostra de solo.

4.4.2. Amostragem dos insumos utilizados

Foram selecionados e amostrados os adubos mais comumente utilizados nas lavouras de couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*) pelos 16 produtores das três comunidades, através de um questionário, respondido por todos (Tabela 24), onde indicavam os produtos utilizados e as quantidades aplicadas por hectare e forma de aplicação. A amostragem para cada agroquímico foi realizada em cada propriedade de acordo com a disponibilidade dos mesmos (Anexo–tabela 36).

A estimativa da quantidade aportada por hectare de elementos-traço, por safra, levaram em consideração os agroquímicos utilizados durante a condução da lavoura no campo, desconsiderando neste estudo a quantidade aportada para a produção de mudas por ser pouco relevante em relação ao total aplicado.

Tabela 26. Respostas dos produtores sobre manejo das áreas cultivadas.

Variáveis	Não (%)	Sim (%)
Assistência técnica	50	50 (vendedores de Loja)
Pousio	68,75	31,25
Arado	0	100 (18,76 pessoal e 81,25 comunitário)
Grade	43,75	56,25
Enxada rotativa	0	100
Limpeza previa	37,5	62,50
Análise de solo	87,00	13,00
Calagem	50,00	50,00 (média de 4 em 4 anos)
Adubo plantio (alto P)	0,00	100,00
Adubação cobertura	56,00	44,00
Adubação orgânica	0,00	100,00 (75,00 cama de aviário fresca, 25,00 torta de mamona)
Doença (Hérnia das crucíferas)	0,00	100,00
Limpeza do implemento	68,75	31,25

Para se estimar o aporte de elementos-traço pela adubação, considerou-se a média da concentração entre os fertilizantes utilizados em função da sua especificidade e a quantidade aplicada por hectare, definindo-se três cenários: adubação mineral de plantio; adubação mineral de cobertura e adubação orgânica com cama de aviário.

Análises químicas

Para a determinação dos teores de metais nos insumos, 1g de amostra foi digerida por via úmida em sistema fechado, Digestor MARS Xpress®. Utilizando o método SW-846 3051A (USEPA, 2007), com 10ml de HNO₃ (VETEC 65%).

Após a obtenção dos extratos, os mesmos foram filtrados e diluídos para 50 ml com água milliQ. Os brancos tiveram o mesmo tratamento. As concentrações de Zn, Cd, Pb, Ni, Cr, Co e Cu nos extratos foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica (equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Variam SpectrAA 55B).

Para os valores abaixo do limite de detecção foi utilizado metade do limite de quantificação praticável.

4.4.3. Recuperação dos metais em solos certificados

Assim como no capítulo I, para avaliar a qualidade dos procedimentos analíticos, os resultados de metais foram comparados com o material de referência SRM 2709a *San Joaquin Soil* certificado pelo National Institute of Standards and Technology (NIST, 2003) (tabela 27). As recuperações para os metais analisados (Mn, Zn, Cr, Cu, Ni, Cd e Pb) foram satisfatórias, acima de 60%.

Tabela 27. Recuperação dos metais no solo de referência padrão SEM 2709a - *San Joaquim Soil*, obtido pelo método EPA 3051A.

	Valor determinado	Valor certificado ¹	Valor Lixiviado ¹	Recuperação (lixiviado) ³
		mg.kg ⁻¹		%
Mn	270,24	529±18	420	64,34
Zn	57,18	103±4	79	72,34
Cr	52,25	130±9	53	98,58
Cu	19,14	33,9±0,5	27	70,89
Ni	52,27	85±2	66	79,2
Cd	0,43	0,371±0,0002	0,4	107,5
Pb	7,03	18,9±0,5	9,2	76,41

¹NIST: National Institute of Standards and Tecnology.

²Taxa de recuperação do valor determinado = (valor determinado (NIST/valor certificado)x100.

³Taxa de recuperação do valor lixiviado = (mediana lixiviado (NIST)/valor certificado

4.4.4. Análise estatística

Utilizando as funções discriminantes estabelecidas no capítulo anterior, as 163 amostras de solo coletadas foram classificadas dentro dos grupos a partir do maior valor gerado entre essas funções (tabelas 13 e 22). Assim, foram estimados os valores naturais de elementos-traço (p75) (Tabela 28). Para os atributos dos solos, todas as amostras foram classificadas no grupo 2 e os seu valores estão apresentados naTabela 29.

Tabela 28. Teores de elementos-traço utilizados para estimar a variação nas amostras das áreas produtivas de couve-flor em Nova - Friburgo.

Grupos/Metais	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	mg.kg ⁻¹									
G1	58312	0,04	17	59	32	43239	736	30	29	63
G2	44679	0,27	11	40	27	26027	526	22	31	64
G3	61461	0,04	4	26	9	33787	256	8	27	32

Tabela 29. Atributos do solo para o grupo 2 utilizados para estimar a variação nas amostras das áreas produtivas de couve-flor em Nova - Friburgo

pH	P	K	Ca	Mg	Al ⁺³	H+Al	Na	C
	mg.kg ⁻¹				cmol _c .kg ⁻¹			%
5,61	17,5	123,38	3,04	1,31	0,26	3,66	0,04	1,18
MO	S	CTC	Are	Sil	Arg	FeT	MnT	Al
g.kg ⁻¹	cmol _c .kg ⁻¹			%		mg.kg ⁻¹		
20,36	4,71	8,37	434,13	214,00	351,88	40484,91	496,38	48240,99

Posteriormente, determinou-se a percentagem de variação dos valores de elementos-traço e atributos dos solos cultivados em relação aos valores naturais, pela equação:

$$\%Variação = \frac{(Vd - VRQ) * 100}{VRQ}$$

Sendo:

Vd – Valor determinado do elemento ou atributo em solo cultivado;
VRQ – Valor natural.

4.4.5. Análise de componentes principais (ACP)

Foi realizada análise de componentes principais (ACP) com a finalidade de identificar as principais variáveis responsáveis pelas alterações na variação nos teores de elementos-traço nos solos cultivados. Para tal, utilizou-se os valores de variação de elementos-traço e dos atributos do solo, em percentagem e em módulo, ou seja, foi utilizado o valor absoluto (considerando o número simétrico, quando o mesmo foi negativo) e a declividade.

Posteriormente, os resultados da variação de elementos-traço foram agrupados por similaridade através de uma análise de agrupamento utilizando a distância euclidiana (distância geométrica entre dois objetos no espaço multidimensional) como medida de similaridade e como algoritmo de aglomeração foi adotado o método hierárquico de Ward, que minimiza a soma de quadrados (SQ) dentro dos grupos de maneira a formar grupos mais homogêneos em cada etapa de aglomeração (Hair et al. 2005) gerando um dendograma.

Todos os procedimentos estatísticos foram realizados utilizando o programa estatístico SAS versão 8.2 (SAS, 2010).

4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Aporte de elementos-traço por insumos agrícolas nas áreas produtoras de couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*)

Os fertilizantes representam a maior contribuição no aporte de elementos-traço nas lavouras em função da quantidade elevada em que são utilizados esses insumos como também à maior concentração destes elementos (Amaral Sobrinho et al., 1992).

Na tabela 30, são apresentados as concentrações médias de elementos-traço nos adubos de plantio, cobertura e adubação orgânica (cama de aviário) utilizados nas propriedades produtoras de couve-flor no município de Nova Friburgo – RJ. Observando os valores máximos e mínimos verifica-se que para o mesmo tipo de fertilizante existe uma ampla variação nos teores dos elementos. Os maiores teores médios de Zn, Pb, Cd, Ni e Cr foram observados nos adubos minerais de cobertura. E o maior teor médio de Cu nos adubos de plantio. Comparando os adubos minerais com o adubo orgânico (cama de aviário) verifica-se que a concentração máxima de Zn no adubo orgânico é cerca de 7 vezes superior a dos adubos minerais e de Cu 1,5 vezes superior.

Em geral, as concentrações encontradas no adubo orgânico foram inferiores as de outros estudos (Khai et al., 2008; Faridullah et al., 2009; Luo et al., 2009; Schmidt, 2013).

Tabela 30. Concentração média de elementos-traço em fertilizantes utilizados no cultivo de Couve-Flor no município de Nova Friburgo – RJ.

	Zn	Pb	Cd	Ni	Cu	Cr	Co
Adubos de plantio (mg.kg ⁻¹)							
Média	216,90	0,99	1,24	4,32	215,74	2,64	2,34
Desvio padrão	165,16	1,03	0,38	3,67	128,19	1,65	1,46
Mínimo	6,55	0,00	0,55	2,10	23,70	0,42	0,90
Máximo	448,50	3,50	1,60	13,70	400,65	5,65	5,95
Adubos de cobertura (mg.kg ⁻¹)							
Média	277,49	12,19	2,13	8,88	157,18	11,54	3,13
Desvio padrão	246,51	22,63	3,29	8,83	138,66	20,88	2,31
Mínimo	57,69	0,53	0,35	1,60	12,35	0,00	0,55
Máximo	815,55	71,00	10,75	28,50	365,80	65,35	6,65
Adubo orgânico (mg.kg ⁻¹)							
Média	1141,80	2,41	1,09	2,61	446,31	1,52	2,11
Desvio padrão	2791,93	2,19	0,57	0,89	361,37	1,36	1,91
Mínimo	18,87	0,00	0,25	0,90	181,35	0,42	0,40
Máximo	9078,09	5,50	1,95	3,55	1189,55	4,45	7,10
MAPA/ Brasil ¹	*	320,00	57,00	*	*	640,00	*
MAPA/ Brasil ²	*	150,00	3,00	70,00	*	200	*
CFIA/Canadá	14949,00	4040,00	162,00	1455,00	*	*	1212,00
AAPFCO/USA	6720,00	976,00	160,00	4000,00	*	*	2176,00

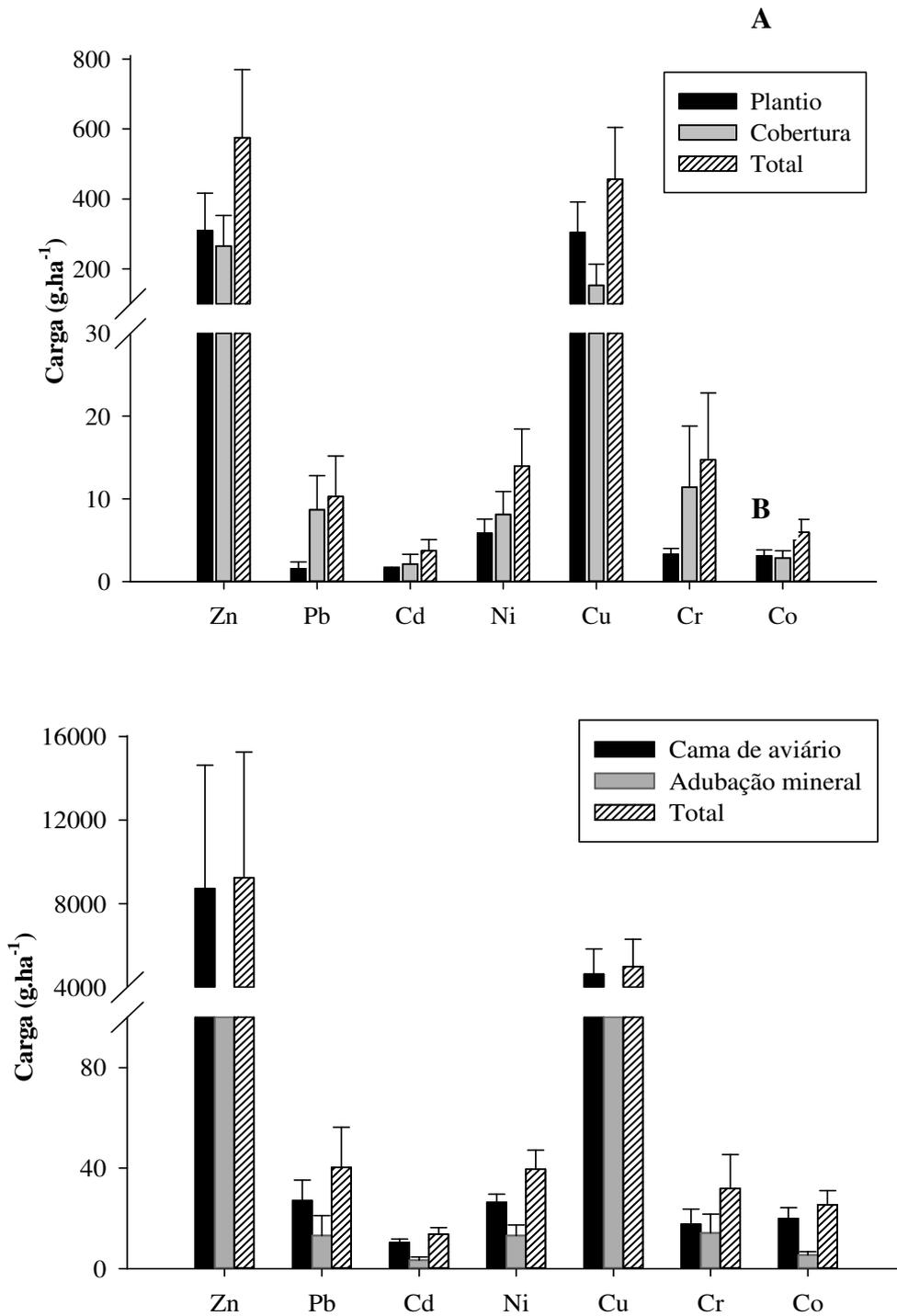
¹Fertilizantes Minerais;

²Fertilizantes orgânicos para uso geral (IN27);

*Não se aplica.

Esses resultados em comparação tanto com a Legislação Brasileira (MAPA, 2006) quanto com a Americana (AAPFCO/USA) e a Canadense (CFIA/Canadá), demonstram que os fertilizantes utilizados encontraram-se dentro dos limites vigentes estabelecidos por estes países.

A figura 8 apresenta a carga de metais por adubação (grama por hectare) determinada em função da sua composição e da quantidade aplicada.



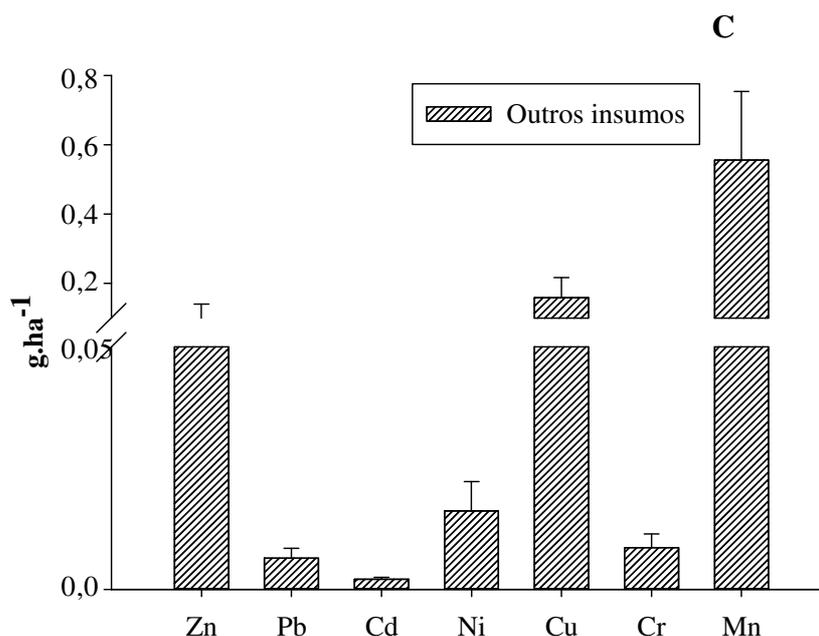


Figura 8. Aporte total de elementos-traço. A- adubação mineral, B- adubação mineral + adubação orgânica, C- outros insumos.

A quantidade de elementos-traço aportada pelos insumos aplicados via solo é, de um modo geral, maior do que a quantidade de elementos-traço aportado pelos insumos aplicados na parte aérea das plantas (pulverizações) (Figura 8-C), devido a quantidade de fertilizantes aplicados. Zofolli (2013), avaliando o conteúdo de elementos-traço em fertilizantes e pesticidas utilizados na lavouras de tabaco na região Sul do Brasil, encontrou que insumos aplicados na parte aérea aportam um percentual menor que 5% do total por hectare.

Em relação aos adubos minerais, os adubos de plantio contribuem com as maiores quantidades aplicadas de Zn, Cu e Co enquanto os adubos de cobertura de Pb, Cd, Ni e Cr (figura 8-A). Descrição detalhada dos insumos utilizados no anexo 2 (tabela 36).

Comparando as quantidades de metais aplicadas pelos adubos minerais com os adubos orgânicos, a contribuição de metais para a carga total, via cama de aviário, é bem superior, demonstrando que a maior contribuição de elementos-traço na área de estudo é aportado pelo adubo orgânico (figura 8-B).

Em, praticamente, todas as propriedades era utilizada cama de aviário, também conhecida como cama de frangos ou esterco de aviário, que é um material constituído pelas dejeções e penas de galináceos, restos de rações e pelo material orgânico absorvente da umidade usado sobre o piso do galpão (cepilho de madeira ou maravalha, palhas, cascas). Durante o ciclo de produção, as dejeções dos animais são misturadas ao material usado como substrato, e no final do ciclo, temos a cama de aviário que pode ser retirada ou reaproveitada no lote seguinte.

Bissani et al. (2004) citam que os teores de nutrientes e elementos-traço em fertilizantes orgânicos, provenientes de criação de frangos, dependem do sistema de criação, número de lotes de frangos e manejo dos animais.

Uma das principais fontes de contaminação em cama de aves, é a utilização de resíduos de madeira tratada. Schmidt (2013) encontrou teores de Cr variando de 7,8 a 618, 1 mg.kg⁻¹ em 14 amostras de camas de aviário utilizadas na produção de hortaliças no Vale do Sino- RS. Moreschi (2013) afirma que os principais produtos conservantes de madeira utilizados são: o arseniato de cobre amoniacal (ACA), o cromato de cobre ácido (ACC), o arseniato de cobre cromatado (CCA), o cloreto de zinco cromatado (CZZ) e compostos de

boro. Segundo o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), o uso de madeira tratada nos aviários não é proibido. No entanto, o criador de aves que utilizar resíduos de madeira tratada como cama em seu aviário deverá ficar impedido de comercializar a cama de aves como fertilizante orgânico, conforme instrução normativa nº 27 (Brasil, 2006).

4.5.2. Determinação da variação dos valores de elementos-traço e atributos do solo nas áreas agrícolas cultivados com couve-flor em Nova Friburgo–RJ.

As amostras de solos cultivados foram classificadas dentro dos grupos a partir das funções discriminantes definidas no capítulo I para os teores de metais e valores de atributos dos solo. A Tabela 31 apresenta a distribuição das amostras dentro dos grupos para os teores de metais e atributos do solo.

Tabela 31. Distribuição das amostras de solo dentro dos grupos definidos pela análise discriminante.

Grupos	Distribuição das amostras		
	1	2	3
Metais	101	22	40
Atributos do solo	-	163	-

Observa-se que para a distribuição das amostras pelo conteúdo de metais, o maior número de amostras foi classificado no grupo 1 (101), seguida pelo grupo 3 (40) e grupo 2 (22). O grupo 1 corresponde as amostras que apresentaram maiores valores naturais para Fe, Zn, Cr, Cu, Ni, o grupo 2 (G2) com os maiores valores, para Mn, Cd e Pb e o grupo 3 (G3) os maiores valores de Al total.

Em relação aos atributos do solo, 100% das amostras foram classificadas no grupo 2 que apresenta os maiores valores para P, K, Ca, Mg, Na, S, CTC, Silte, argila e FeT, ou seja, o grupo que apresenta maior fertilidade (Tabela 29).

A partir da classificação das amostras foi determinada a variação percentual dos teores de elemento traço e de atributos dos solos em relação aos valores naturais nas amostras retiradas nas 16 propriedades produtoras de couve-flor no município de Nova Friburgo –RJ (tabela 32).

Tabela 32. Análise descritiva da percentagem de variação dos elementos-traço (Cu, Ni, Cr, Pb, Cd e Zn) em relação aos valores de referência de qualidade (VRQs).

	Cu	Ni	Cr	Pb	Cd	Zn
	%					
Média	-14,70	-51,29	-69,70	-9,14	956,17	47,94
Mediana	-13,71	-60,98	-80,69	-4,60	492,59	52,07
Desvio padrão	56,54	44,91	34,26	35,70	1212,95	95,96
Mínimo	-97,59	-99,67	-99,39	-100,00	-100,00	-97,10
Máximo	206,20	252,32	172,76	114,20	4025,00	426,13

Para todos os metais estudados verifica-se uma ampla variação entre os valores mínimos e máximos, demonstrando que em todos os casos foram observadas amostras com teores abaixo e acima dos valores naturais. Entretanto, para os elementos Cu, Ni, Cr e Pb as médias das variações foram negativas, demonstrando que a maior parte das amostras se encontravam abaixo dos valores naturais, evidenciando um possível empobrecimento desses

elementos nos solos cultivados. Entretanto, para Cd e Zn as médias foram positivas, demonstrando assim, enriquecimento desses solos por esses dois metais.

4.5.3. Análise de componentes principais

Para avaliar as relações entre as variações nos valores dos elementos-traço no solo e as variações dos atributos (P, K, Ca, Mg, MO e Mn) e a declividade, realizou-se Análise de Componentes Principais (ACP) (figura 9). Ressalta-se que os valores das % de variação foram em módulo e que os dados incluindo a declividade foram padronizados para média 0 e variância 1.

As CP1, CP2 e CP3, para todos os elementos, estudados foram satisfatórias explicando em conjunto mais de 60% da variação total dos dados.

Observa-se que, para os elementos Cu, Ni, Cr e Pb, as maiores percentagens de variação dos teores no solo estão associadas, principalmente, com a maior variação de Mn e de MO, além de apresentar para a maioria destes metais associação estreita com a declividade (Figuras 9-A, 9-B, 9-C e 9-D). No entanto, vale enfatizar que a variação média desses elementos-traço, incluindo o Mn, é negativa, ou seja, estão abaixo dos valores naturais determinados para região serrana, sugerindo assim um empobrecimento desses elementos. Esses resultados, ratificam a influência da declividade na remoção/transporte de elementos-traço e da MO. A análise desses dados indica que o empobrecimento desses quatro metais pode estar associada as perdas de Mn influenciada, diretamente, pela declividade.

De acordo com Amorim et al. (2001), o escoamento superficial é bastante afetado pelas condições da superfície do solo, entre elas a declividade. Segundo os mesmos autores, o escoamento superficial favorece o transporte de nutrientes, metais pesados, matéria orgânica, sementes e defensivos agrícolas acarretando o empobrecimento gradativo dos solos agrícolas. Segundo vários autores (Sposito 2008; Amaral Sobrinho et al, 2009; Amaral Sobrinho & Zonta e 2016) em solos intemperizados, os elementos-traço apresentam baixa mobilidade, pela alta adsorção específica decorrente da formação de complexos estáveis (internos) com grupos funcionais hidroxilas presentes na superfície de óxidos, oxidróxidos e hidróxidos de Fe e Mn, acumulando-se, geralmente, na camada superficial.

Considerando o sistema de preparo do solo típico da região produtora de couve-flor e o relevo da área (Figura 6), a maior intensidade das perdas de solo ocorre, principalmente, na camada superficial, onde as chances de perdas de metais pesados por erosão aumentam, podendo causar também a contaminação de corpos d'água com esses elementos, conforme verificado por Ramalho et al. (2000). Santos et al., (2003) e Nuñez et al. (2006a e 2006b) utilizando parcelas do tipo Wischmeier também verificaram em cultivo de hortaliças na região serrana (Paty do Alferes) perdas expressivas de elementos traço por erosão.

Em relação ao Zn e Cd, os resultados são opostos aos observados para os demais elementos (Cu, Ni, Cr e Pb), com as suas maiores variações apresentando relação muito estreita, principalmente, com a variação de P, Ca e K (Figuras 9-E e 9-F). Considerando os resultados da tabela 31, as médias foram positivas e portanto, apresentam enriquecimento, isto é, variação positiva em relação aos valores naturais.

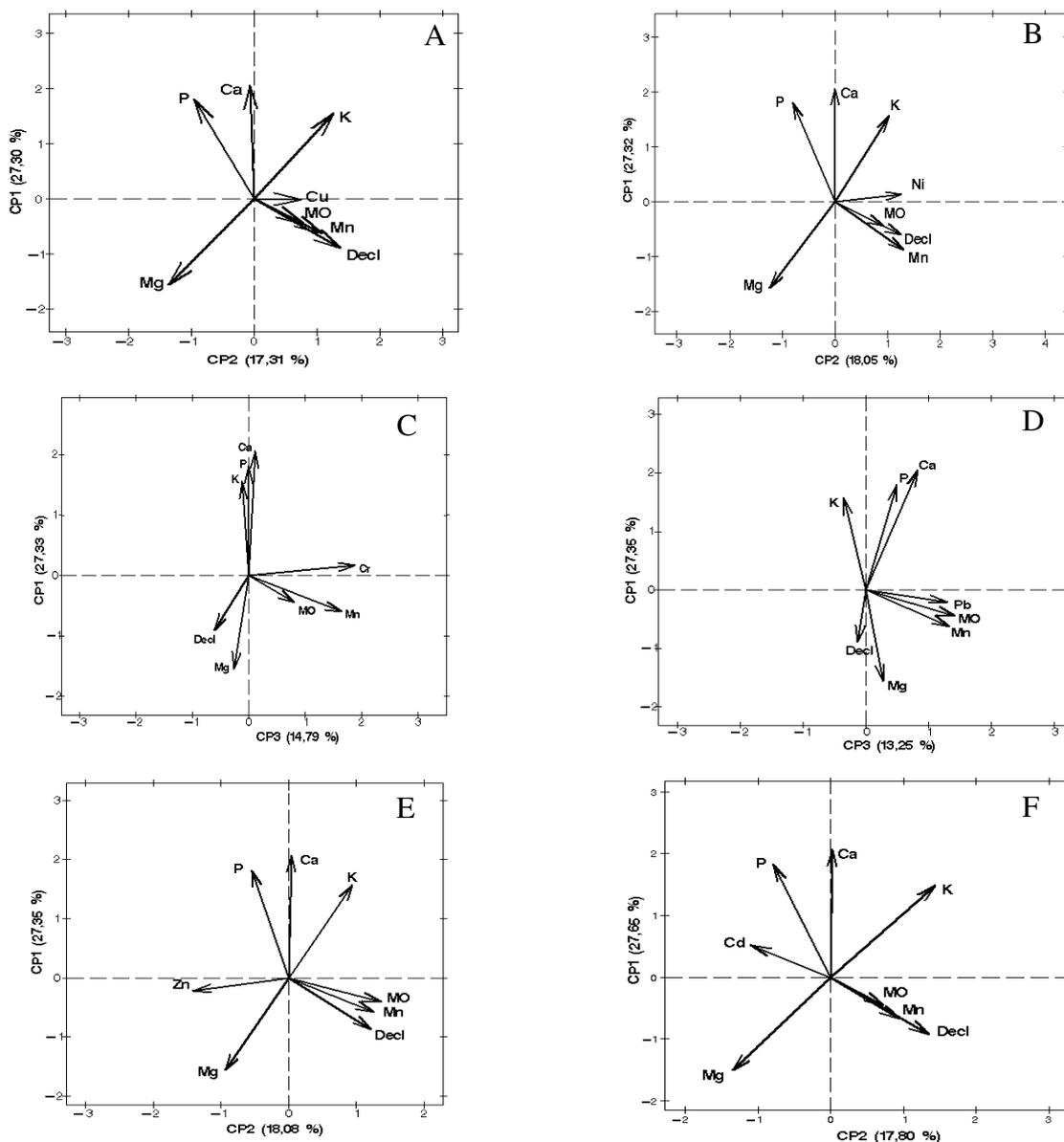


Figura 9. Análise de Componente Principal. A- Cu, B- Ni, C- Cr, D- Pb, E- Zn, F- Cd .

Para elucidar os resultados de ACP apresentados anteriormente, os dados de variação percentual dos teores de elementos-traço foram agrupados de modo que as amostras pudessem ser classificadas em grupos mais homogêneos, com base no seu grau de semelhança. Para tanto, foi realizada uma análise de agrupamento (AA), a partir das 163 observações (valores médios das três repetições analíticas), obtendo-se um dendograma (Figura 10).

Para definição o número de grupos formados foi adotado como ponto de corte no dendograma a distância de ligação de 0,028. Este valor representa 1,25 vezes o desvio padrão da distância de ligação de todas as observações (Milligan & Cooper, 1985). Sugerindo a formação de 2 a 9 grupos.

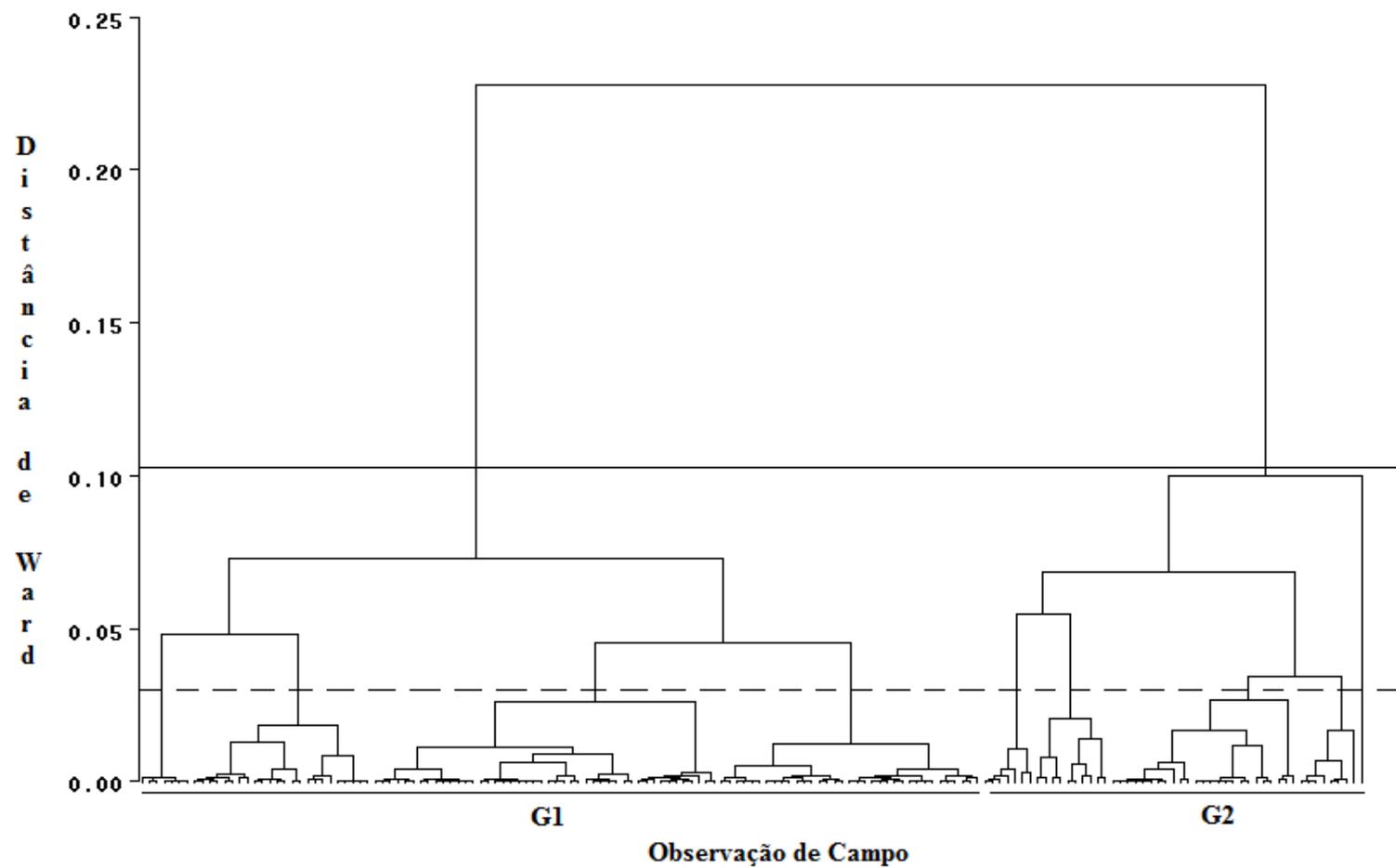


Figura 10. Dendrograma formado pela análise de agrupamento com o método de Ward e distância Euclidiana.

Para melhor aferir a escolha do número de grupos e avaliar a taxa de erro global da distribuição das amostras nos grupos, utilizou-se a análise discriminante (tabela 31). Por meio da taxa de erro, verificou-se que a formação de dois grupos, assim como a formação de três grupos, apresentava uma taxa de erro menor (3,23%). Entretanto, na formação de três grupos, um grupo apresentava apenas uma amostra. Sendo assim, optou-se por dois grupos, sendo o grupo 1 (G1) constituído por 112 observações e o grupo 2 (G2) por 51.

Tabela 33. Erro de Classificação por validação cruzada na Análise de discriminante dos possíveis grupos, formados pela análise de agrupamento através do método de Ward.

Grupos	Nº de amostras dentro de cada grupo										Taxa de Erro Geral	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
2	112	51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,23%
3	112	50	1	—	—	—	—	—	—	—	—	3,23%
4	31	81	50	1	—	—	—	—	—	—	—	8,79%
5	31	81	17	33	1	—	—	—	—	—	—	9,92%
6	31	81	7	10	33	1	—	—	—	—	—	9,40%
7	7	24	81	7	10	33	1	—	—	—	—	10,80%
8	7	24	46	35	7	10	33	1	—	—	—	10,06%
9	7	24	46	35	7	10	25	8	1	—	—	22,32%

A percentagem de variação dos teores de elementos-traço nos dois grupos formados (G1 e G2) é apresentado na figura 11.

O G1 é composto pelas amostras que apresentaram maior variação para os metais Cu, Ni, Cr e Pb (figura 11-A, 11-B, 11-C, 11-D). Destaca-se que as maiores variações observadas foram negativas e portanto, os teores médios eram inferiores aos valores naturais, apontando para um empobrecimento destes elementos nestas amostras. Contudo, para os teores de Zn e Cd, as variações foram positivas, ou seja, os teores foram superiores aos valores naturais, havendo enriquecimento desses dois metais. Para o G2, as variações negativas de Ni, Cr e Pb foram bem inferiores as observadas para o G1, caracterizando um menor empobrecimento nessas amostras desse grupo. O empobrecimento de Ni, Cr e Pb no G1 foi cerca de 8; 1,4 e 1,3 superior ao verificado no G2. No G2, inclusive, houve enriquecimento de Cu além de Cd e Zn. O enriquecimento de Zn e Cd no G2 foi cerca de 5 vezes superior ao G1. Cabe ressaltar que no G2 os teores de Zn duplicaram em relação ao seu valor natural e os de Cd tiveram um incremento de 1800%.

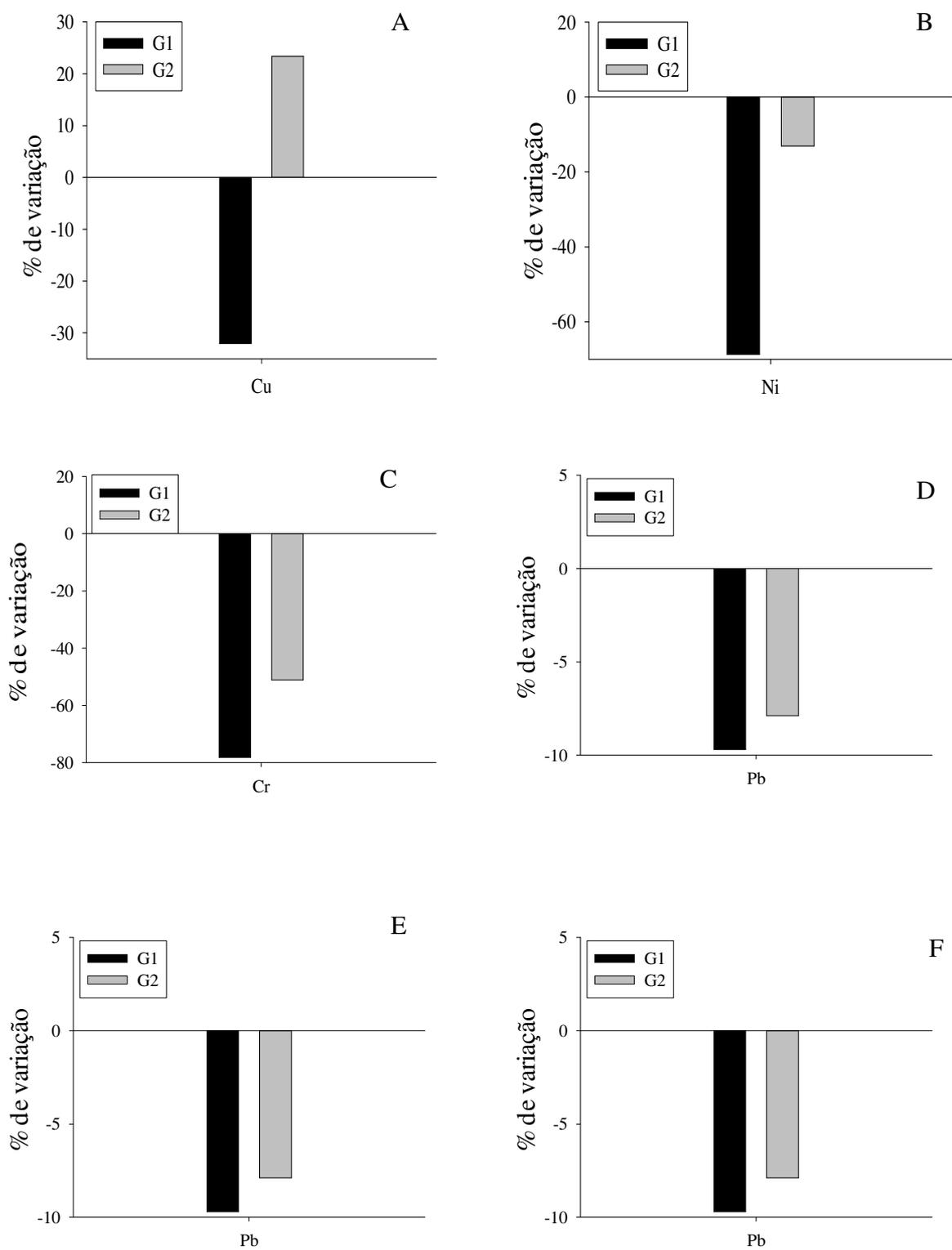


Figura 11. Porcentagem de variação de metais em relação aos VRQs para cada grupo de amostras (A-Cu, B-Ni, C-Cr, D-Pb, E-Zn, F-Cd).

Em relação aos atributos do solo, foram observadas variações positivas para P, K, Ca, Al³⁺, H+Al e MO (figura 12) e negativa para Mn. As variações de pH, argila foram negativas entretanto, relativamente pequenas. Ressalta-se a variação, extremamente, positiva no teor de fósforo, matéria orgânica e acidez potencial. A variação de P foi de cerca de 1200% e 1100% para os grupos G2 e G1, respectivamente.

O teor de matéria orgânica para ambos os grupos, aumentou cerca de 50% (figura 12-B), demonstrando que a aplicação de quantidades elevadas de cama de aviário contribuiu, possivelmente, de forma relevante para esse incremento. A relação estreita entre a MO e o Cu, principalmente, no G2 deve estar também associado a carga de Cu aplicada por esse adubo orgânico conforme pode ser observado na figura 8-B. A acidez potencial e o teor de alumínio tóxico (Al³⁺) duplicaram e, possivelmente, estão também associados ao aporte dessa fonte de matéria orgânica.

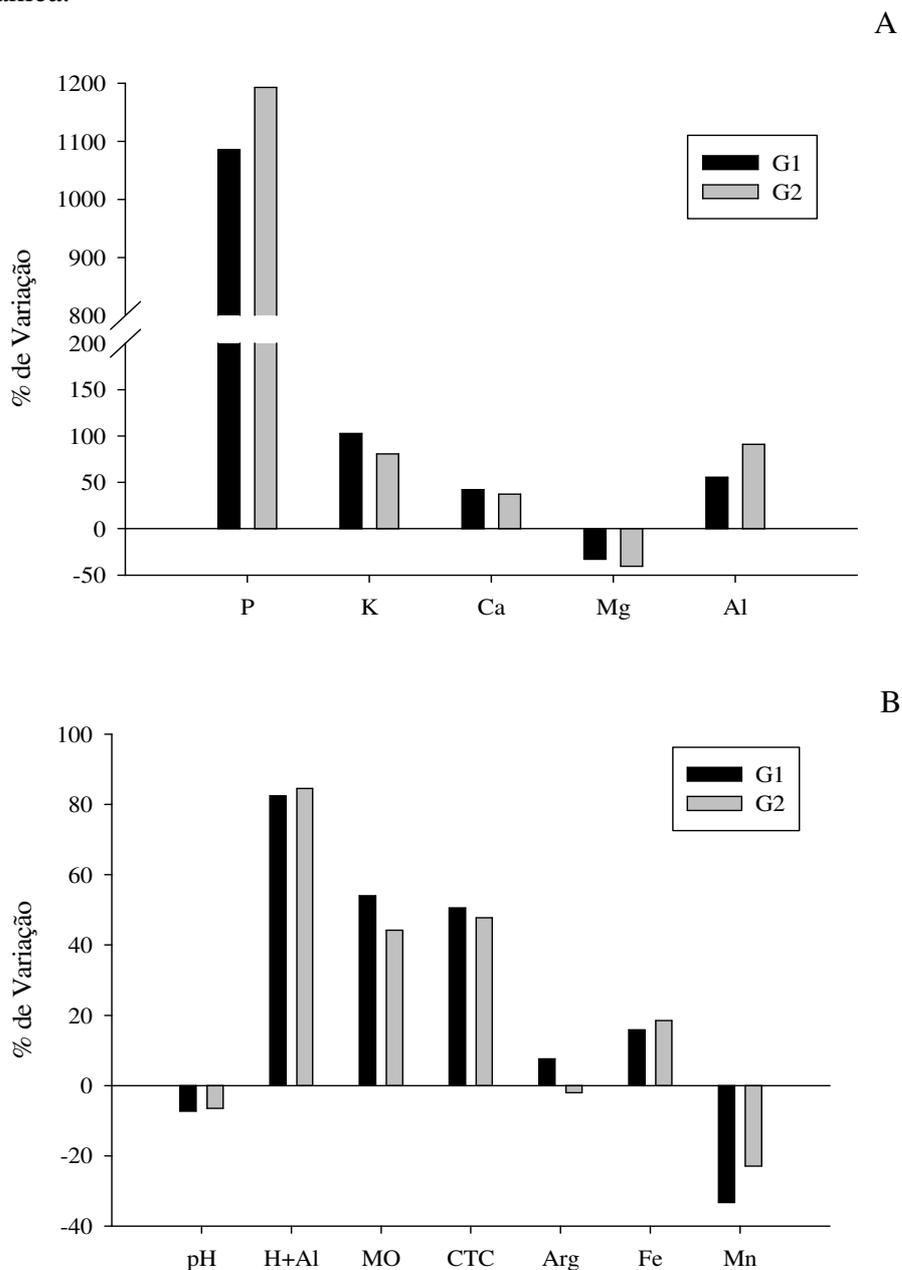


Figura 12. Porcentagem de variação dos atributos do solo em relação aos VRQs para cada grupo de amostras.

A figura 13 demonstra, de uma maneira geral, que as amostras do G1 apresentam uma maior declividade e altitude quando comparadas com as do grupo G2. Esses resultados são ratificados, de forma muito clara, pela figura 14, onde é apresentado o mapa de declividade para a área em estudo, que evidencia que 62% das amostras encontram-se entre 20-45% de declividade (relevo forte-ondulado) e o restante entre 8-20% (ondulado), segundo a classificação da Embrapa (1979), sendo que 71 amostras do G1 encontram-se com declividade entre 20-45% e do G2 apenas 31 amostras.

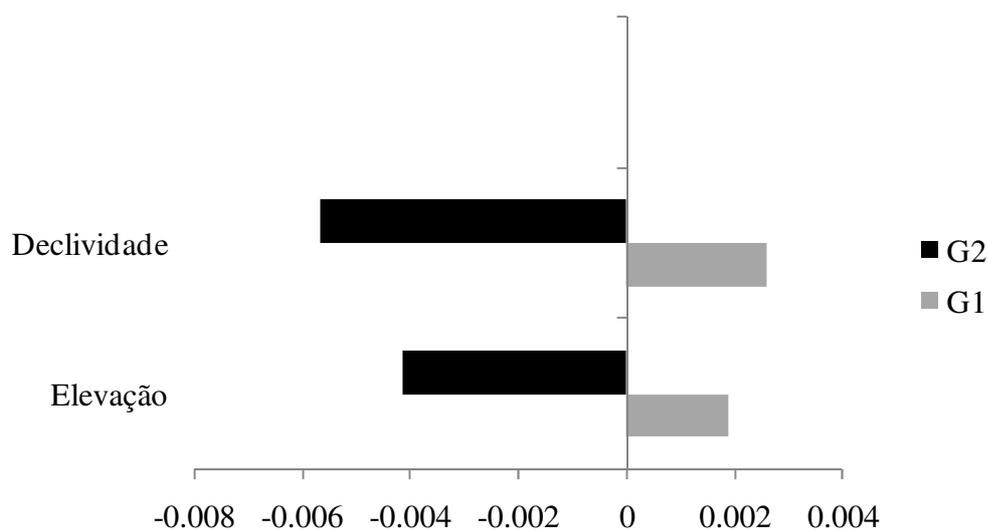


Figura 13. Médias da declividade padronizada para média 0 e variância 1 para os grupos formados na análise de agrupamento.

Esses resultados corroboram com os observados na ACP, onde verificou-se uma relação estreita entre declividade e variação de Mn com a variação nos teores de Cu, Ni, Cr e Pb. Conforme discutido, anteriormente, nas amostras do G1, onde há maior declividade, verificou-se o maior empobrecimento desses metais e menores ganhos de Zn e Cd. Essas perdas, provavelmente, estão associadas com a variação também negativa observada para Mn. Conforme verificado no capítulo I, há uma correlação positiva e altamente significativa entre Mn e os metais Cu, Ni, Cr e Pb indicando uma relação geoquímica estreita entre esses 4 metais e o Mn, i.e, na gênese desses solos, coprecipitaram com o Mn. As perdas de metais decorrentes da erosão tem sido verificado em alguns trabalhos no município de Paty do Alferes também localizado na região serrana (Amaral Sobrinho, et al., 1992, Núñez et al., 1999, Ramalho et al., 2000, Santos et al., 2003, Núñez et al. 2006a e 2006b).

Entretanto, os resultados indicam que o elevado enriquecimento de Zn e Cd parece menos influenciado pela declividade e variação de Mn. Conforme apresentado e discutido, anteriormente, há uma relação estreita entre o enriquecimento desses dois metais e o ganho expressivo de P e também de K e Ca nesses solos (figura 12-A). Como os teores naturais de Cd nesses solos são muito baixos (tabela 15), podemos inferir que o aporte da adubação mineral e orgânica, nesse enriquecimento, apresentou uma contribuição relevante conforme pode ser verificado na figura 8-B.

Dentre os elementos-traço presentes em fertilizantes, o Cd tem despertado maior preocupação em função da sua biodisponibilidade, mobilidade e alta toxicidade. A contaminação de solos agrícolas por Cd associado a aplicação de adubos, principalmente fosfatados, tem sido reportada em diversos trabalhos (Amaral Sobrinho et al., 1992,

Kauwenbergh 2009, Aydin et al., 2010, Valle, 2012). O elevado enriquecimento de Zn também está associado à adubação orgânica. Conforme pode ser verificado na figura 8-B a principal fonte de incorporação de Zn foi a cama de aviário em função concentração e da quantidade aplicada.

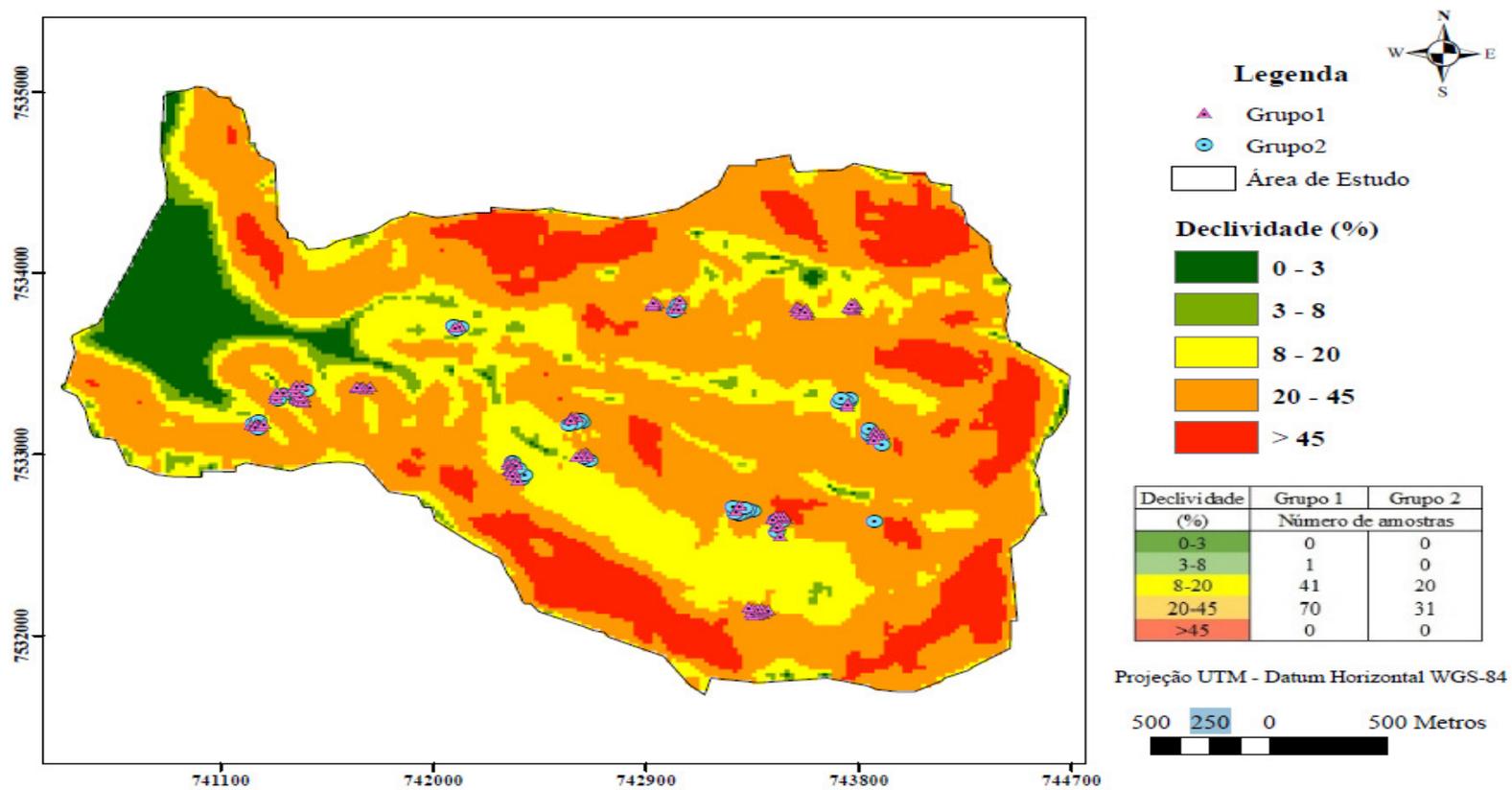


Figura 14. Mapa de declividade da área de estudo, evidenciando os pontos amostrados por grupo (http://goto.arcgisonline.com/maps/World_Imagery).

O uso de fertilizantes fosfatados também pode ser responsável pelo aumento dos teores de Zn, além do uso de pulverizações, para controle de doenças fúngicas, com sais de Zn, Mn e Cu, principalmente, para hortaliças. Alguns fertilizantes NPK apresentam-se enriquecidos com alguns micronutrientes, como o Zn. Esse material utilizado para o enriquecimento também pode ser responsável pelo aumento nos teores de outros elementos-traço, já que uma fonte importante de micronutrientes em adubos são os resíduos industriais, assim como observado por Amaral Sobrinho, et al. (1992 e 1997), Bizzarro, et al. (2008), Freire et al. (2009). As principais fontes de fósforo solúvel são os superfosfatos, os quais são obtidos após o tratamento ácido (H_2SO_4 ou H_3PO_4) de rochas fosfatadas (apatita). Existem 16 elementos associados à rocha fosfatada e, conseqüentemente, aos fertilizantes. Esses elementos tóxicos são, potencialmente, perigosos para a saúde humana, em função da maior solubilidade desses metais, principalmente, nos superfosfatos em função do seu resíduo ácido. Segundo Sposito (2008), o pH em torno de grânulos de superfosfato encontra-se na faixa entre 1,5 a 2,5. Nesse valor de pH, praticamente, todo o Cd está solúvel (Amaral Sobrinho et al. 1992, Van Der Sloot et al., 1996, Hooda, 2010, Valle 2012). Os elementos mais comuns na apatita são: As, Cd, Pb, Cr, Hg, U, V e Se (Kauwenbergh, 2009). Segundo Hooda (2010) as matérias-primas utilizadas na fabricação de adubos fosfatados e de micronutrientes são as principais fontes de contaminação do fertilizante por elementos-traço.

Na produção de fertilizantes fosfatados o reaproveitamento do ácido sulfúrico da fundição de zinco ou sulfeto de chumbo também favorece a introdução de Pb, Cd e outros elementos-traço no processo (Hooda, 2010).

Os resultados sugerem que o enriquecimento de elementos como o Cd, pode ser devido ao uso de doses excessivas de fertilizantes fosfatados presentes, principalmente, na adubação de plantio. Os resultados mostram que estas áreas estão recebendo doses muito altas de P (mais de 1000% de enriquecimento de P). Estes altos teores podem resultar em desequilíbrios nutricionais como, por exemplo, a indução de deficiência de zinco nas plantas. Valle (2012) constatou que quanto maior o teor de P disponível observado no solo, maior o teor de Cd extraível obtido. O acúmulo detectado no solo, no entanto, não fornece indicação direta de sua biodisponibilidade (um elemento é biodisponível quando encontra-se numa forma química que as plantas são capazes de absorver, afetando o ciclo de vida das mesmas). Esses elementos-traço existentes nas rochas fosfatadas podem ser introduzidos e redistribuídos em produtos e subprodutos comercializados. (Hutton & Meeus, 2001).

4.6. CONCLUSÕES

- Dentre os insumos analisados, os fertilizantes são as principais fontes de elementos-traço no sistema produtivo de couve-flor (*brassica oleracea* var. botrytis) no município de Nova Friburgo-RJ. Sendo a maior contribuição via adubação orgânica (cama de aviário). Os demais insumos analisados contribuíram pouco para entrada de elementos-traço,;
- A variação percentual dos teores de elemento traço e de atributos dos solos apresentaram em todos os casos, amostras com teores abaixo e acima dos valores naturais;
- Para os elementos Cu, Ni, Cr e Pb, as maiores percentagens de variação dos teores no solo estão associadas, principalmente, com a maior variação de Mn e de MO, além de apresentar para a maioria destes metais associação com o relevo;
- Em relação ao Zn e Cd observou-se que suas maiores variações foram explicadas, principalmente, pela relação existente com a variação de P, Ca e K;
- As amostras foram separadas em 2 grupos, onde o G1 é composto pelas amostras que apresentaram maior variação negativa para os metais Cu, Ni, Cr e Pb e maior declividade,, apontando para um empobrecimento destes elementos nestas amostras causadas pelas maiores perdas por erosão provocadas pela relevo.
- Para os teores de Zn e Cd, as variações foram positivas nos dois grupos, i.e, houve enriquecimento desses dois metais, sendo mais pronunciada no grupo 2, de menor declividade, e apresentando uma relação estreita com a variação de P, Ca e K, caracterizando a contribuição dos fertilizantes minerais e orgânicos.

5. CAPITULO III-

IDENTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS FATORES DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS-TRAÇO PARA PLANTAS DE COUVE-FLOR (*Brassica oleracea* var. *botrytis*)

5.1. RESUMO

Com o objetivo de identificar os principais fatores de transferência de elementos-traço para plantas de couve-flor, realizou-se um estudo em área de produção localizada na microbacia de Barracão dos Mendes, no município de Nova Friburgo, no estado do Rio de Janeiro, durante a colheita da safra de inverno de 2013. Foram coletadas amostras de planta, solo e agroquímicos. Posteriormente, foram determinados os teores dos elementos-traço no solo e em todas as partes da planta, inclusive na inflorescência com o objetivo de avaliar a qualidade do alimento produzido. A extração pelas plantas de Zn, Cu e Cd foi inferior a quantidade aportada pelos fertilizantes minerais (plantio+cobertura) solúveis em água. Entretanto, o total extraído de Pb, Ni e Cr foi superior aos aportado pelos fertilizantes minerais. Alta taxa de transferência de Cd, Pb, Zn, Cr e Mn foi observada, apresentando em torno de 80% da quantidade total absorvida, translocada da raiz para a parte aérea. Contudo, para o Ni e Cr, cerca de 70% da quantidade total foi translocada. Observou-se uma relação estreita e negativa entre o pH, MO e argila e o total extraído de metais por plantas de couve-flor. Da população de plantas de couve-flor coletada, a parte comestível (*in natura*) apresentava teores de Cd e Pb 29,5% e 32,9%, respectivamente, superiores aos limites toleráveis no alimento pela ANVISA e união Européia, sendo que 14,4% e 21,2% dos teores para Cd e Pb, respectivamente, eram superiores ao dobro do valor permitido. Para Cu todas as amostras encontraram-se com os teores abaixo do limite de valor máximo. Os resultados demonstram que os fatores que apresentaram maior influência na transferência de elementos traço do solo para plantas de couve-flor foram a carga de metais introduzida pela adubação, principalmente, pela adubação mineral em função da sua solubilidade em água, o relevo e as características do solo (pH, MO e argila) que influenciaram, diretamente, na disponibilidade desses elementos para as planta. A estimativa de ingestão diária de Cd por consumo de 100 g de couve-flor por um adulto pesando 70kg, nos três cenários ($0,025 \text{ mg.kg}^{-1}$, $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ e $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ do alimento *in natura*) seria de 3,57%, 7,14% e 14,24% do valor máximo ingerido de Cd, respectivamente. Em crianças pesando 15 kg, a ingestão seria de 6,67, 13,34 e 26,68% do valor máximo total ingerido de Cd. Para o Pb, a estimativa de ingestão diária seria 3,06%, 6,12% e 11,24% do valor máximo, para adultos, e em crianças a seria de 5,71, 11,42, 22,84% do valor máximo.

Palavras-Chave: Extração de elementos traço. Cama de aviário. Erosão. Relevo.

5.2. ABSTRACT

In order to identify the main factors of trace elements transfer to cauliflower plants, a study was carried out in a crop production area located in the Barracão dos Mendes micro basin, in Nova Friburgo, Rio de Janeiro State, during the winter harvest of 2013. Plant, soil and agrochemical samples were collected. Subsequently, the trace element contents were determined in the soil and in all parts of the plant, including the inflorescence, in order to evaluate the quality of the food produced. The values of Zn, Cu and Cd in the plant extracted were lower than the amount supplied by mineral fertilizers (planting + cover) which are soluble in water. However, the total amount of Pb, Ni and Cr extracted was superior to those provided by mineral fertilizers. High transfer rate of Cd, Pb, Zn, Cr and Mn was observed, presenting about 80% of the total amount uptake, translocated from the root to the aerial part. On the other hand, for Ni and Cr, about 70% of the total amount uptake was translocated. A close and negative relationship between pH, OM, clay and total metals extracted by cauliflower plants was observed. Of the population of plants collected, the edible part of cauliflower plants presented around 29.45% and 32.87% of Cd and Pb, respectively, higher than twice the allowed value limits tolerated by ANVISA and European Union (14,4% and 21,2% of the content for Cd and Pb, respectively). For Cu, all samples were below the maximum limit. The results showed that the factor which most influenced on the transfer of trace elements from the soil to cauliflower plants was the metal loading by fertilizers, mainly by mineral fertilization due to its solubility in water, with relief and soil attributes (pH, OM and clay) influencing directly on the availability of these elements to the plant. The estimated values to daily intake of Cd per 100 g of cauliflower consumed by an adult weighing 70 kg in the three scenarios (0.025 mg.kg^{-1} , 0.05 mg.kg^{-1} and 0.1 mg.kg^{-1} of cauliflower in natura) would be, respectively, 3.57%, 7.14% and 14.24% higher than the maximum value of Cd determined. In children weighing 15 kg, the intake would be 6.67, 13.34 and 26.68% of the total maximum ingested value of Cd. For Pb, the estimated daily intake would be 3.06%, 6.12% and 11.24% higher than the maximum value for adults, where as for children it would be 5.71; 11.42 and 22.84% of the maximum value.

Key words: Extraction of trace elements. Poultry litter. Erosion. Relief.

5.3. INTRODUÇÃO

A elevada demanda por alimentos gera grande pressão por aumento de produção, intensificando o uso de agroquímicos, e como consequência a degradação dos agroecossistemas, principalmente, pela contaminação por elementos tóxicos e agrotóxicos (Moraes, 2009). Este cenário é agravado em regiões tropicais, com solos intemperizados, com alta lixiviação de N e K e elevada adsorção de P, exigindo aplicação de grandes quantidades de fertilizantes minerais solúveis e orgânicos para obter boas produtividades (Filgueira, 2008).

Freitas et al. (2009) avaliando o potencial de contaminação de Cd e Pb adicionados ao solo por diferentes fertilizantes fosfatados, verificaram em superfosfato simples teor de Cd de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e de Pb de $5,4 \text{ mg kg}^{-1}$. Concentração ainda superior (Cd de $2,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) foi encontrada por Carvalho (2011) em fertilizantes comercializados na região Nordeste. Segundo Cunha Filho (2013), o efeito residual dos fertilizantes fosfatados pode elevar as concentrações de Cd ao nível de contaminação, afetando diretamente o meio ambiente, os seres vivos que dele dependem e sua introdução na cadeia alimentar. Além dos fertilizantes minerais, os orgânicos também podem ter concentrações relevantes de elementos-traço (Silva, 2015).

O cultivo de hortaliças tem se destacado pelo caráter intensivo tanto pelo uso do solo, quanto pela utilização de insumos agrícolas (Filgueira, 2008). Essas culturas têm elevada exigência nutricional em curto período de tempo e alta susceptibilidade a pragas e doenças, sendo comum aplicação de altas quantidades de agrotóxicos e fertilizantes, e em consequência desse sistema produtivo a contaminação por elementos tóxicos e agrotóxicos das hortaliças produzidas nesses agroecossistemas (Vieira, 2011). O acúmulo de metais tóxicos varia entre as partes da planta e podem não ser observados sintomas de fitotoxicidade ou redução na produtividade da cultura (Cunha et al., 2008), podendo reduzir a qualidade dos alimentos.

O teor total de metais em solos contaminados não reflete a biodisponibilidade (Lópes Mosquera et al., 2000) ou toxicidade (Yusuf et al., 2009), pois só uma fração do metal está disponível para absorção pelas raízes das plantas. Os vegetais crescidos em ambientes contaminados podem absorver e acumular elementos tóxicos, inclusive nas partes comestíveis (Lim et al., 2008), sem sintomas visíveis de toxicidade ou mesmo redução na produção de biomassa (Piechalak, et al., 2002; Hong et al., 2008). Estas características despertam grande preocupação devido aos sérios riscos à saúde humana e ambiental.

Nos últimos anos, observa-se incremento no consumo de hortaliças na dieta humana, e dessa forma, aumenta a preocupação com a qualidade desses produtos, sendo importante monitorar as concentrações de elementos-traço (Antonious & Kochhar, 2009). De acordo com Stertz (2004), o consumo de produtos agrícolas, e principalmente hortícolas, é uma das principais causas de contaminação da população humana por elementos-traço via ingestão.

Vários problemas decorrentes desses efeitos tóxicos nas plantas tem sido observados, como diminuição do rendimento da safra e acúmulo dos elementos tóxicos nas partes comestíveis usadas para alimentação humana ou animal (Kabata-Pendias & Pendias, 2000). Concentrações máximas de elementos tóxicos como As, Cd, Pb, Hg e Sn têm sido adotadas por órgãos fiscalizadores em escala mundial (ANVISA 2013, EU 2006). Assim, a acumulação de elementos-traço, acima dos níveis permitidos, nos solos e plantas, tem sido reconhecida como problema socioambiental, pois além de promover a contaminação dos recursos naturais, afeta a qualidade e segurança alimentar. Dessa forma, é necessário monitorar a qualidade de vegetais que podem servir de via de introdução dos elementos-traço na cadeia alimentar.

Portanto, o objetivo desse trabalho foi avaliar os fatores de transferência, o acúmulo de elementos-traço e a qualidade da couve-flor produzida na microbacia de Barracão dos Mendes no município de Nova Friburgo, no estado do Rio de Janeiro.

5.4. MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado em 16 propriedades familiares nas comunidades de Serra Nova, Serra Velha e Rio Grande, na microbacia de Barracão dos Mendes, Município de Nova Friburgo-RJ, no período de agosto/setembro de 2013, durante a colheita da safra de inverno de couve-flor.

Foram coletadas 163 plantas de couve-flor (*brassica oleracea* var. *botrytis*), cultivares piracicaba e bola de neve, ao acaso, de acordo com o desenvolvimento e maturidade comercial, amostrando de 6 a 16 plantas por propriedade em função do tamanho. As amostras de planta foram lavadas em água corrente para eliminar resíduos de terra aderidas na superfície, compartimentalizadas em raiz, caule, folhas e inflorescência. Em seguida, foram acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa a 60°C, até peso constante, moídas em moinho analítico IKA modelo A-11.

Para a determinação dos teores totais de metais, 1 g de cada parte da planta seca foi digerida por via úmida em sistema fechado, Digestor MARS Xpress®, pelo o método SW-846 3051A (USEPA, 2007), utilizando 10 mL de HNO₃.

Após a obtenção dos extratos, os mesmos foram filtrados e diluídos para 50 ml com água milliQ. Os brancos tiveram o mesmo tratamento. As concentrações de Zn, Mn, Cd, Fe, Pb, Ni, Cr e Cu nos extratos foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica (equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Varian SpectrAA 55B).

Para amostras com concentrações de metais abaixo do limite de detecção foi utilizado o valor equivalente a metade do limite de quantificação praticável para cada elemento.

Para validação da análise de planta, foi utilizado material de referência padrão certificado pela *National Institute of Standards and Technology* (SRM1573a, Tomato leaves). Leituras de brancos de reagentes analíticos foram realizados em todo processo analítico. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

As recuperações para os metais analisados (Cu, Ni, Cr, Pb, Cd e Zn) foram satisfatórias, acima de 60% (Tabela 32).

Tabela 34. Recuperação dos metais nas plantas de referência padrão SRM 1573a-Tomate Leaves, obtido pelo método EPA 3051A.

	Valor determinado	Valor certificado ¹	Recuperação
	mg.kg ⁻¹		%
Mn	229	246±8	93,1
Zn	21,3	30,9±0,7	68,9
Cr	2,64	1,99±0,06	132,66
Cu	2,79	4,7±0,14	59,36
Ni	1,41	1,59±0,07	88,67
Cd	1,15	1,52±0,04	75,6
Pb	6,0	6,3±0,3	95,23

5.4.1. Teores biodisponíveis de elementos-traço no solo

Para a determinação dos teores biodisponíveis, foram utilizados 10 g de TFSA, de cada amostra de terra, em erlenmeyer e adicionou-se 100 ml de solução extratora de Mehlich-1 (HCl 0,05 mol.L⁻¹ + H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹). Em seguida, a mistura foi agitada por cinco minutos a 220 rpm em agitador mecânico orbital e filtrada imediatamente a suspensão. As

concentrações dos elementos-traço foram determinadas em Espectrômetro de Absorção Atômica (equipamento de marca Agilent Technologies, modelo Variam SpectrAA 55B).

5.4.2. Análise estatística

Realizou-se análise de componentes principais (PCA) para avaliar as relações entre as variações no teor de nutrientes (ΔP , ΔCa , ΔK) e variação dos teores de elementos traço no solo (ΔCu , ΔNi , ΔCr , ΔPb , ΔCd e ΔZn), metais biodisponíveis no solo (% do total), produção de biomassa total, acúmulo de metais na planta e teor de metais na massa fresca da inflorescência.

Utilizando o agrupamento realizado no capítulo 2, as amostras de plantas foram alocadas dentro dos respectivos grupos.

Os dados foram padronizados (média igual a 0 e variância igual a 1), para cada grupo, dos atributos: produção de biomassa, elementos traço acumulados na planta e elementos traços disponíveis no solo.

Para os elementos-traço foi determinado o índice de translocação (IT), de acordo com ABICHEQUER & BOHNEN (1998), onde:

$$IT\% = \frac{\text{Quantidade Acumulada Parte Aérea}}{\text{Quantidade Acumulada na Planta}} \times 100$$

Onde,

- Quantidade Acumulada na parte Aérea = (Teor do elemento na Cabeça x massa seca de cabeça + teor no caule x massa seca de caule + teor do elemento nas folhas x massa seca de folha)
- Quantidade Acumulada na planta = (Teor do elemento na Cabeça x massa seca de cabeça + teor no caule x massa seca de caule + teor do elemento nas folhas x massa seca de folha + teor do elemento na raiz x massa seca de raiz).

5.4.3. Metais tóxicos na parte comestível das plantas de couve-flor

A partir dos teores de elementos-traço determinados na parte comestível das plantas de couve-flor (inflorescência), comparou-se com os limites máximos toleráveis para Cd, Pb e Cu estabelecidos pela Anvisa (2013) e EU (2006). O limite adotado para Cd é de 0,05 mg.kg⁻¹ de peso fresco, para Pb 0,3 mg.kg⁻¹ de peso fresco e para Cu 10 mg.kg⁻¹ de peso fresco. Para avaliação, foram estabelecidas quatro classes de contaminação. Para Cd em mg.kg⁻¹ de peso fresco: 0-0,024; 0,025-0,049; 0,050-0,1 e acima de 0,1. Para Pb em mg.kg⁻¹ de peso fresco: 0-0,14; 0,15-0,29; 0,3-0,6; e maior 0,6. Posteriormente, foi determinada a percentagem das plantas em cada uma das classes para Cd e Pb.

5.4.4. Estimativa da ingestão diária de Cd e Pb

Para avaliar o risco à saúde humana pela ingestão de Cd e Pb por alimentos, calculou-se a ingestão diária de Cd, multiplicando-se o teor determinado na parte comestível de couve-flor, pela taxa de consumo diário de frutas e hortaliças. Segundo dados do IBGE (2008), o consumo médio de frutas e hortaliças por adulto no Brasil varia de 74,2 a 100g e crianças consomem em torno de 40% do consumo de um adulto. Dessa forma, para este estudo estabeleceu-se o valor de 100g para o consumo diário de um adulto e 40g para crianças.

Os valores de ingestão diária de Cd e Pb foram comparados com os valores aceitáveis de Cd e Pb por kg de massa corporal, conforme Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) (2011), de 0,001 e 0,007mg kg⁻¹d⁻¹ de peso corporal, respectivamente.

5.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1. Absorção de metais pelas plantas

A tabela 33 apresenta a análise estatística descritiva dos teores de elementos-traço nas plantas de couve-flor.

Tabela 35. Análise descritiva dos teores de elementos-traço nas plantas.

	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Cr	Mn
	mg.kg ⁻¹						
Média	0,53	3,58	42,39	3,47	5,44	4,22	54,12
Desvio padrão	0,61	3,45	23,12	5,72	3,43	4,46	32,81
Mínimo	0,02	0,03	2,02	0,07	0,61	0,02	6,43
Máximo	4,40	20,42	137,67	44,71	25,20	21,67	173,82

Observa-se uma ampla variação entre os valores mínimos e máximos para todos os elementos. De acordo com Bowen (1985), os teores normais para Cd, Pb, Cu, Ni, Cr e Zn variam de 0,1 a 2,4 mg.kg⁻¹, 0,2-20 mg.kg⁻¹, 5-20 mg.kg⁻¹, 0,002-5 mg.kg⁻¹, 0,03-14 mg.kg⁻¹ Cr e 1-400 mg.kg⁻¹, respectivamente. Verifica-se que para Cd, Cu, Ni, Cr os teores encontrados foram superiores aos considerados normais.

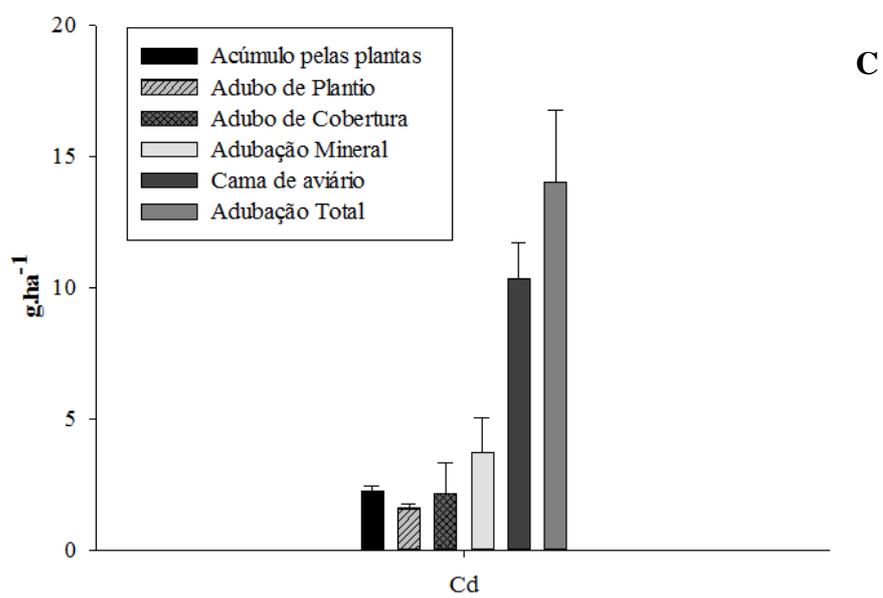
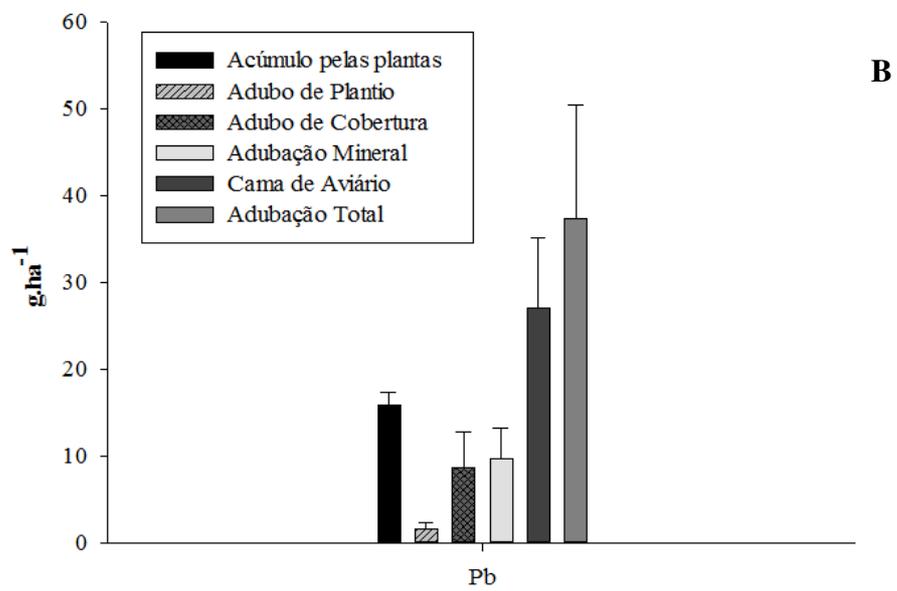
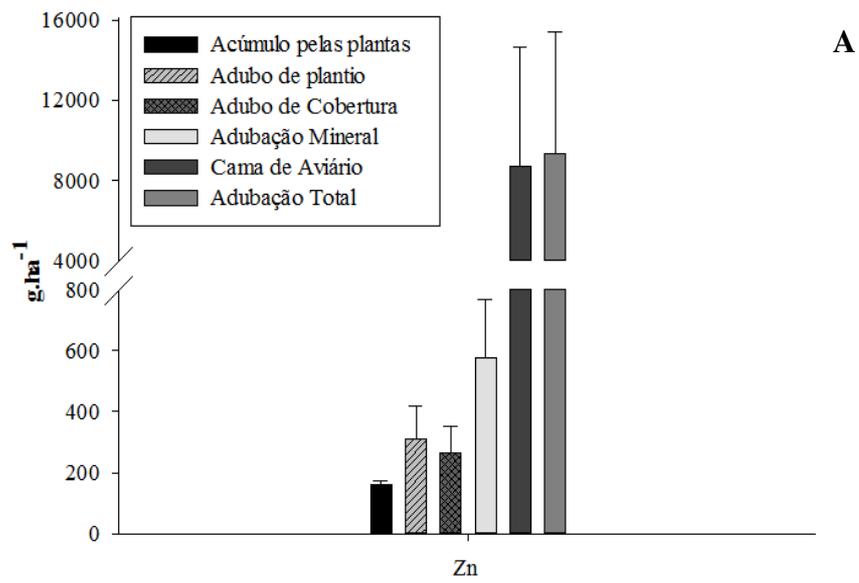
Apesar das elevadas concentrações de elementos-traço nessas plantas, não foram encontradas alterações morfológicas visíveis. O fato de não serem observados sintomas de toxicidade aumenta os riscos de introdução de elementos tóxicos na cadeia alimentar.

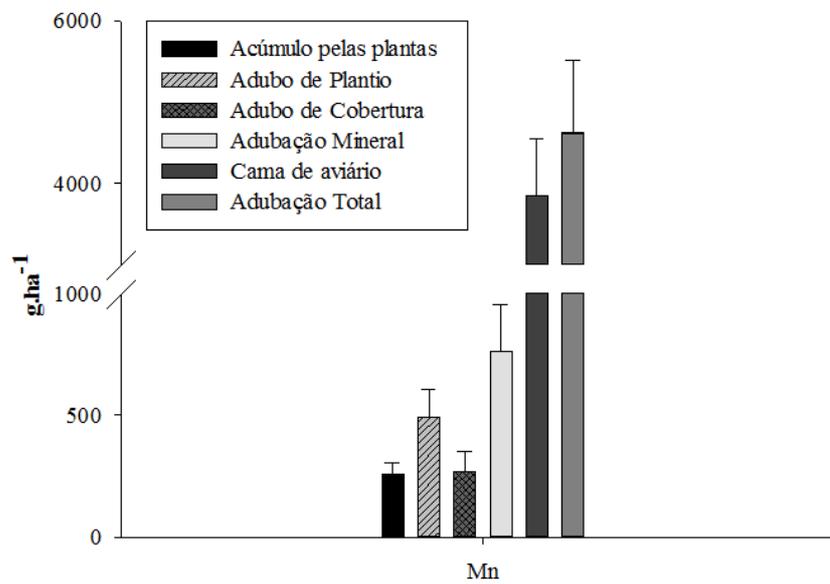
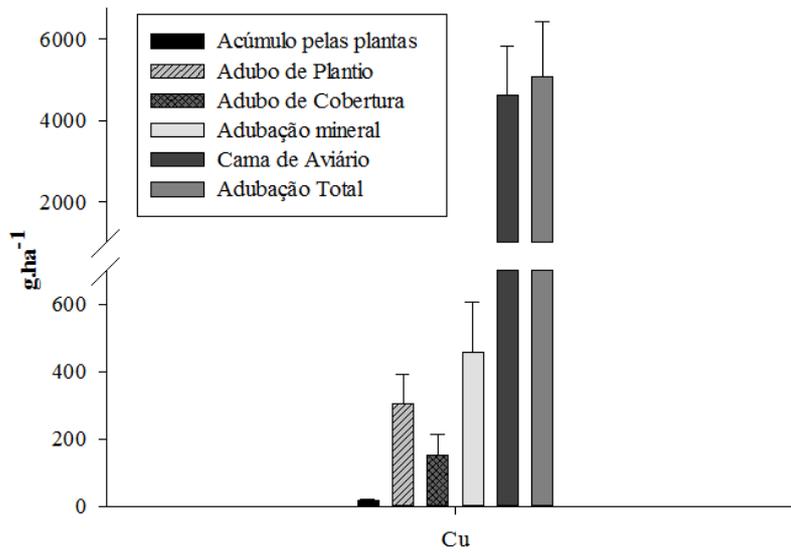
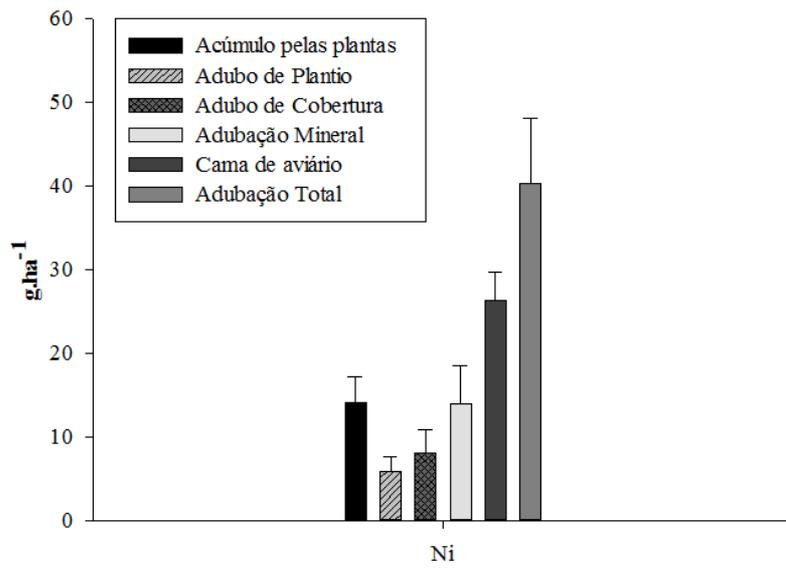
A figura 15 apresenta a quantidade extraída (g.ha⁻¹) dos metais pelas plantas de couve-flor em comparação ao aporte de metais via fertilizantes (minerais e orgânico). Observa-se que as plantas extraíram, em média, aproximadamente, 160 g.ha⁻¹ de Zn, 15 g.ha⁻¹ de Pb, 2,5 g.ha⁻¹ de Cd, 40 g.ha⁻¹ de Ni, 18 g.ha⁻¹ de Cu, 274 g.ha⁻¹ de Mn e 25 g.ha⁻¹ de Cr. Essas quantidades foram bem inferiores as aplicadas pela adubação total (mineral+orgânica), demonstrando que houve um excedente de todos esses elementos. Ressalta-se que para os metais Zn, Cu e Mn, as quantidades aportadas pelo adubo orgânico foram muito superiores à extração. Para Zn, essa quantidade foi cerca de 40 vezes superior, para Cu cerca de 200 vezes e para Mn 16 vezes. Contudo, a quantidade aplicada pela adubação mineral (plantio+cobertura) apresentou uma relação bem menor com a extraída. Para Zn, foi de cerca de 2,5 vezes, para Mn foi de 4 vezes e para Cu 23 vezes.

Entretanto, as quantidades extraídas pelas plantas de couve-flor de Pb, Cd, Ni e Cr foram, relativamente, próximas às aplicadas via adubação mineral. Para os metais Pb, Ni e Cr, inclusive, a extração ultrapassou a adubação mineral.

Considerando-se que os adubos minerais (plantio e cobertura) apresentam uma alta solubilidade em água e que o adubo orgânico (cama de aviário) tem alto conteúdo de celulose (maravalha) e alta relação C/N, é aplicado “fresco” (não curtido) e apenas em cobertura sem incorporação, podemos supor que a quantidade aportada via adubação mineral, possivelmente, encontrava-se mais biodisponível, sendo, preferencialmente absorvida pelas plantas de couve-flor. Dessa forma, o excedente desses metais estará associado, predominantemente, com o adubo orgânico.

Esses resultados corroboram com os observados no capítulo II onde verificou-se uma relação estreita entre a variação de MO e dos metais Cu, Ni, Cr, Pb e Mn (Figura 9).





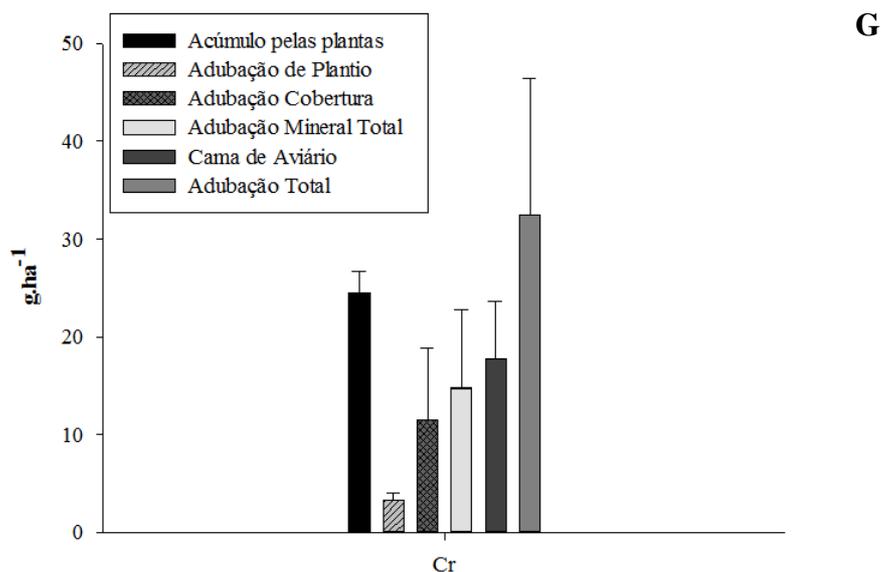


Figura 15. Acúmulo dos metais pelas plantas e aporte pelos fertilizantes. A-Zn, B- Pb, C- Cd, D- Ni, E- Cu, F-Mn, G-Cr.

5.6. Relações entre biodisponibilidade, atributos do solo e acúmulo nas plantas de elementos-traço

A Figura 16 apresenta a análise de componentes principais (ACP) entre a variação dos teores de P, Ca, K, os teores disponíveis de elementos traço no solo, dos parâmetros de desenvolvimento da planta (produção de biomassa total e acúmulo de metais na massa fresca da inflorescência) e a concentração dos elementos na inflorescência fresca (concentração de metal que expressa a qualidade do alimento).

Observa-se que, para todos os elementos, exceto Cr, os teores disponíveis no solo apresentaram relação positiva com os teores acumulados totais (CuAT, NiAT, PbAT, CdAT e ZnAT) e acumulados na inflorescência fresca (CuAInfF, NiAInfF, PbAInfF, CdAInfF e ZnAInfF), bem como, com a concentração dos elementos na inflorescência fresca ([Cu]InfF, [Ni]InfF, [Pb]InfF, [Cd]InfF e [Zn]InfF). No entanto, não foi evidenciado relação entre as variações das concentrações totais no solo desses elementos com os teores acumulados nas plantas (extração).

Também verificou-se relação estreita e positiva entre os teores disponíveis dos elementos traço (exceto para Cr) com o enriquecimento de P e K (ΔP e ΔK), e em geral, relação negativa com o enriquecimento de MO (ΔMO) (Figura 16). Esses resultados, indiretamente, permitem inferir sobre a possível relação existente com a adubação mineral (adubação de plantio e de cobertura) e com a orgânica. Os resultados obtidos demonstram que apesar do aporte dos elementos traço via insumos orgânicos (cama de aviário) ser superior ao adicionado via adubação mineral (Figura 8), a maior solubilidade dos insumos minerais, possivelmente, causou uma maior influência na disponibilidade destes elementos e, conseqüentemente, no maior acúmulo (extração) pelas plantas e na qualidade da couve-flor. Vale ressaltar, que os adubos orgânicos são dispostos na área em cobertura (não incorporados) na forma “fresca”, possivelmente com baixo estágio de decomposição, favorecendo assim o predomínio de formas ainda não disponíveis de elementos traço.

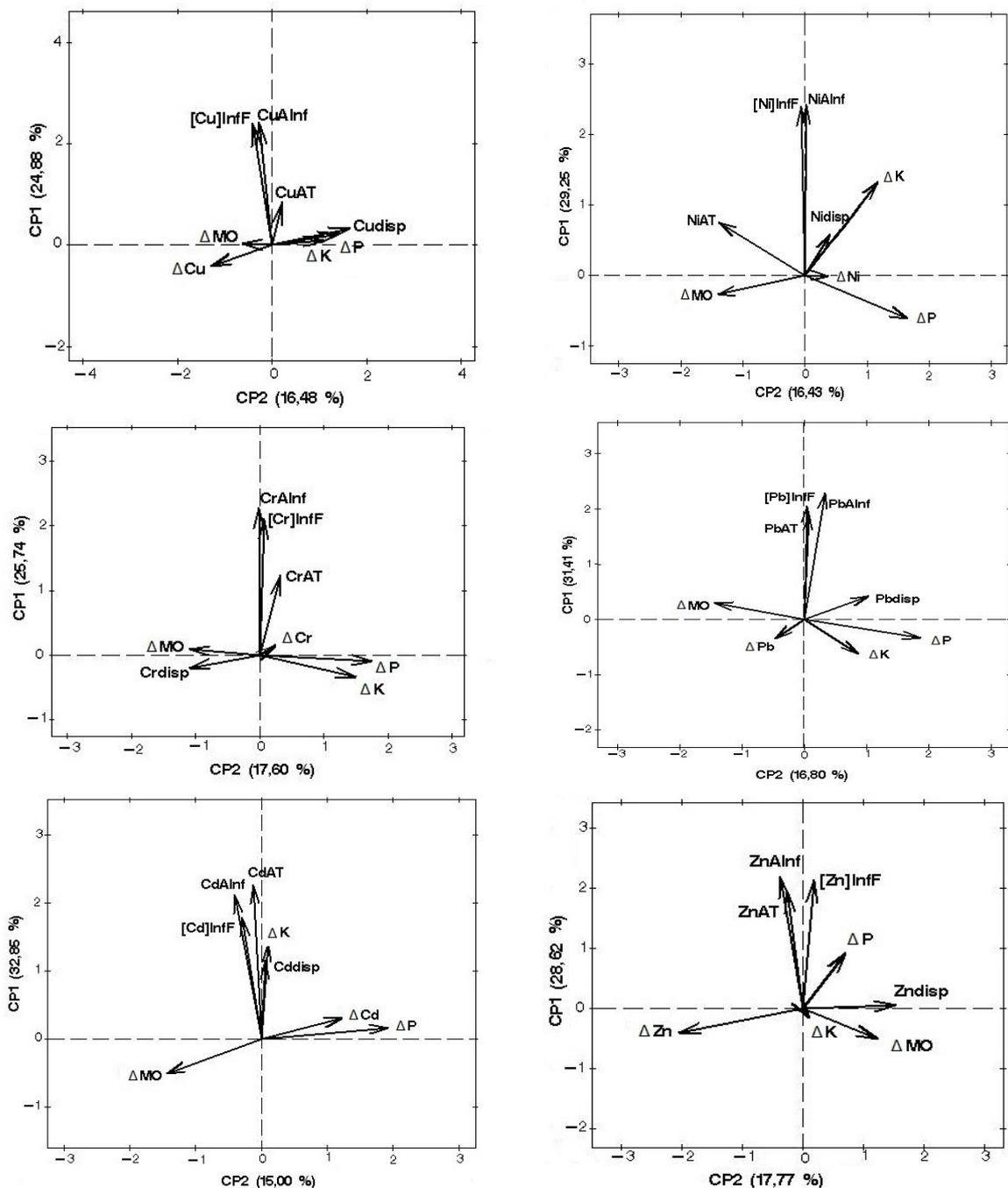


Figura 16. Análise de componentes principais entre a variação dos teores de P, Ca, K, os teores disponíveis de metais no solo, a produção de biomassa total, o acúmulo de metais na massa fresca da inflorescência e a concentração dos elementos na inflorescência fresca.

Diversos fatores interferem na retenção dos elementos traço no solo e, conseqüentemente, na sua biodisponibilidade e mobilidade, dentre eles o teor de argila, a matéria orgânica, a capacidade de troca catiônica e o pH do solo. Diante disso, além da relação entre a quantidade extraída de metais por plantas de couve-flor e o aporte por insumos, buscou-se avaliar que características do solo que poderiam estar contribuindo para a maior disponibilidade destes elementos e extração pelas plantas. Para tal, foi realizada a ACP entre o teor disponível do elemento no solo, a percentagem disponível em relação ao total e as características dos solos (pH, MO, H+Al, CTC e Argila) (Figura 17).

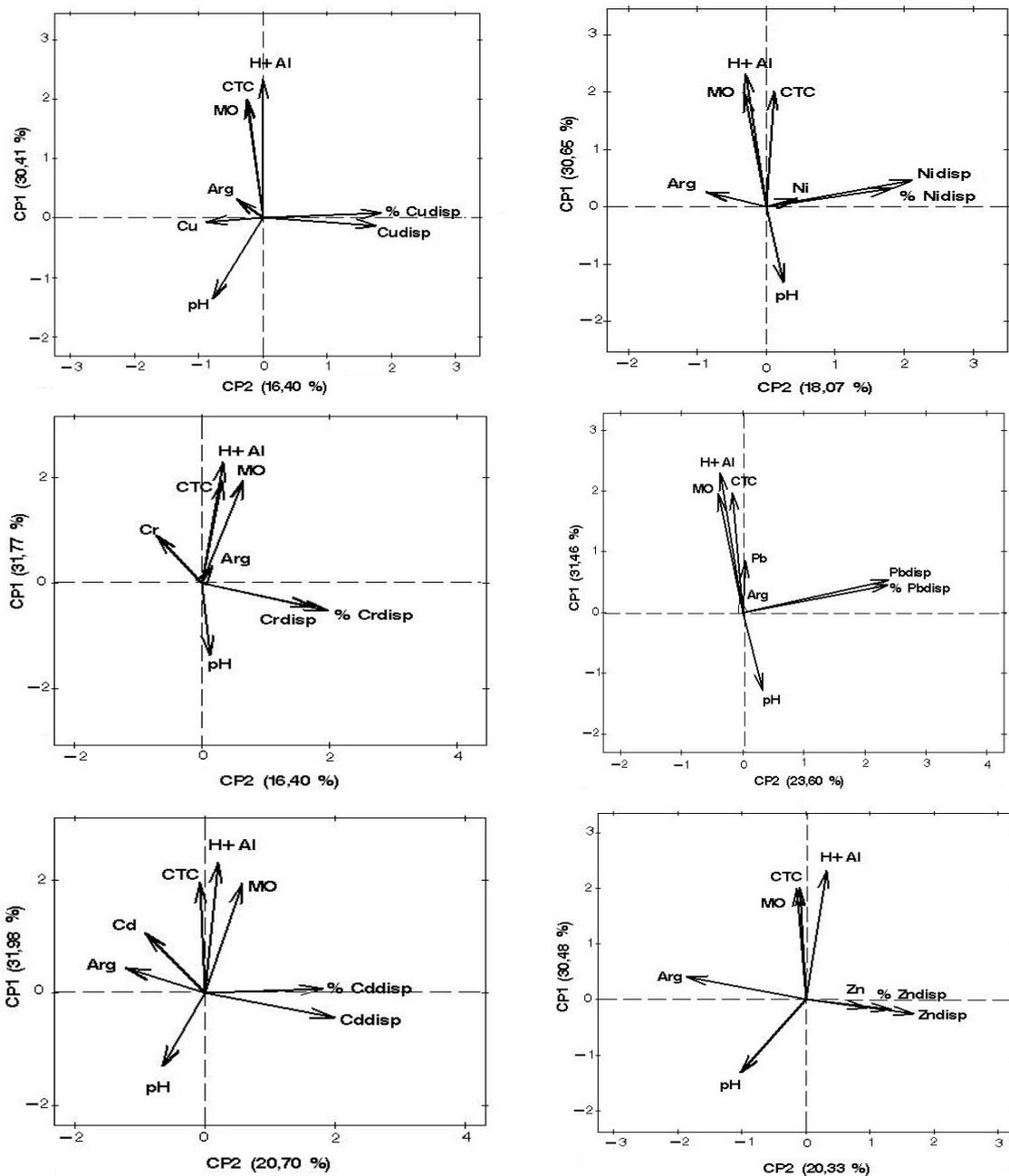


Figura 17. Análise de componentes principais entre o teor disponível dos elementos traço no solo, a percentagem disponível em relação ao total, o teor total e as características dos solos.

Na Figura 17, observa-se que para todos os elementos analisados, o teor disponível dos elementos apresentou o mesmo comportamento do parâmetro percentagem do elemento disponível (% do total), e que estes parâmetros apresentaram relação negativa com pH (exceto o Cr), ou seja, quanto menor o valor de pH dos solos maior a disponibilidade desses elementos. Segundo Sposito (2008), o pH exerce forte influência na dinâmica dos íons metálicos catiônicos, sendo estes mais solúveis em condições de pH mais baixo, por outro lado, a menor biodisponibilidade de metais ocorre tanto em condições de pH mais elevado, como em solos com maior teor de argila e óxidos, e/ou em solos com maiores quantidades de matéria orgânica. Segundo esse autor a redução de uma unidade de pH aumenta cerca de 100 vezes a solubilidade desses metais divalentes.

Segundo Amaral Sobrinho et al. (1992), a alteração do pH através da adição de corretivos e fertilizantes, juntamente com a produção de agentes quelatantes e os menores valores de pH encontrados na rizosfera das plantas, também podem alterar a disponibilidade de elementos traço no solo.

Para os elementos Zn e Cd, também foi evidenciada uma relação negativa com os teores de argila e MO, sugerindo que esses atributos do solo também contribuem para uma menor disponibilidade desses elementos.

Em relação aos teores pseudo-totais dos elementos-traço, observa-se comportamento diferenciado entre os elementos. Os elementos Cu, Cr e Cd apresentaram relação negativa com os teores disponíveis, enquanto Ni, Pb e Zn apresentaram relação positiva. Portanto, a avaliação do impacto causado pelos elementos traço não deve levar em consideração apenas o seu teor total no solo e sim a sua labilidade, que é uma característica associada às formas químicas hidrossolúveis e trocáveis que apresentam maior biodisponibilidade e mobilidade (Costa et al.,2007).

A Figura 18, apresenta os valores médios padronizados da percentagem de elementos traços disponíveis no solo, dos teores acumulados totais de elementos traços na planta e da produção de biomassa nas diferentes partes das plantas, separados pelo grupos definidos no capítulo II.

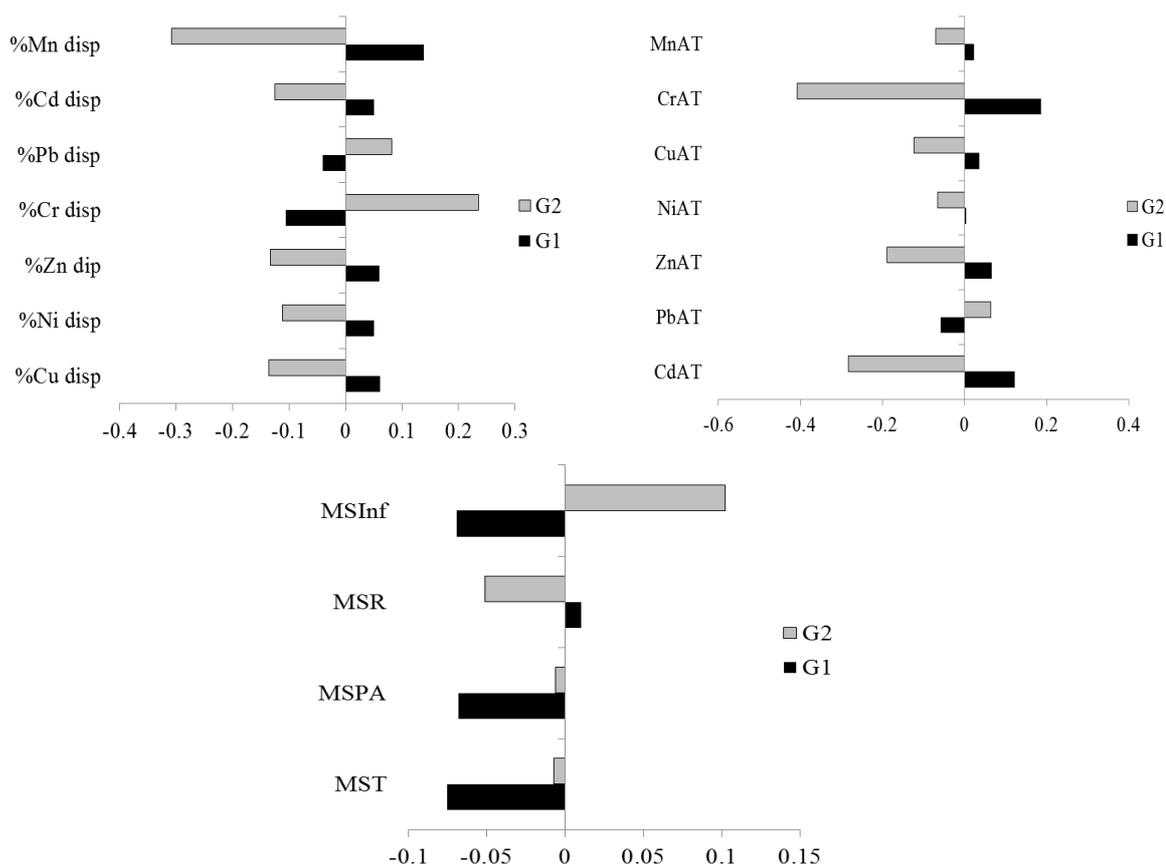


Figura 18. Médias padronizadas da percentagem disponível de elementos traço no solo, dos teores acumulados totais e da biomassa seca das plantas de couve-flor, em função dos grupos definidos no capítulo II.

O grupo 1 (G1), apesar de apresentar menores valores pseudo-totais dos elementos traço, foi o grupo que apresentou as maiores percentagens disponíveis no solo de Mn, Cd, Zn, Ni e Cu (%Mn disp, % Cd disp, % Zn disp, % Ni disp, % Cu disp), e conseqüentemente maior extração total (MnAT, CdAT, ZnAT, NiAT, CuAT) pelas plantas de couve-flor, que pode ter

levado a uma menor produção de biomassa seca total (MST), da parte aérea (MSPA) e da inflorescência (MSInf). A maior acidez nesse grupo, possivelmente, favoreceu a maior absorção de metais pelas plantas de couve-flor.

O grupo 2 (G2), ao contrário do G1 apresentou as menores percentagens disponíveis dos elementos, exceto para Pb e Cr. Assim, como para outros elementos, a maior disponibilidade do Pb promoveu também o seu maior acúmulo nas plantas, efeito não evidenciado para o elemento Cr. Essa falta de relação entre o teor disponível de Cr e seu acúmulo pelas plantas, já havia sido evidenciado na ACP (Figura 16).

A menor disponibilidade dos elementos no G2, possivelmente está relacionada com a declividade, visto que, esses pontos por estarem localizados na parte mais baixa do terreno podem estar sofrendo um efeito de diluição, ou seja, o material que é perdido, principalmente material orgânico e adsorvido, acumula-se na parte baixa, elevando assim a concentração total dos elementos e indiretamente reduzindo a sua disponibilidade. Possivelmente, esse efeito não ocorre para o elemento Pb, pois como pode-se observar na Figura 10 do capítulo II, a variação do Pb foi muito baixa (inferior a 10% em ambos os grupos) diferente do observado para os demais elementos, sendo o teor que permaneceu no solo após a coleta o teor próximo ao natural do solo, não contribuindo assim efetivamente para esse efeito de diluição.

Segundo vários autores (Liu et al., 2007; Peris et al., 2007; Sharma et al., 2007) a absorção e acúmulo de elementos-traço nos tecidos das plantas é muito variável entre as espécies e variedades, e depende também das propriedades fisiológicas da cultura e de fatores ambientais como o pH, textura do solo, capacidade de troca de cátions, matéria orgânica.

5.6.1. Índice de translocação de elementos-traço para as plantas de couve-flor

O índice de translocação (IT) é representado pela porcentagem da quantidade total absorvida, que foi transferida para a parte aérea (Abichequer & Bohnen, 1998). A translocação refere-se ao movimento ou a transferência do íon, do local de absorção na raiz para outro ponto qualquer, fora da raiz (Malavolta et al., 1997). A figura 19 mostra os índices de translocação de elementos-traço para as plantas de couve-flor.

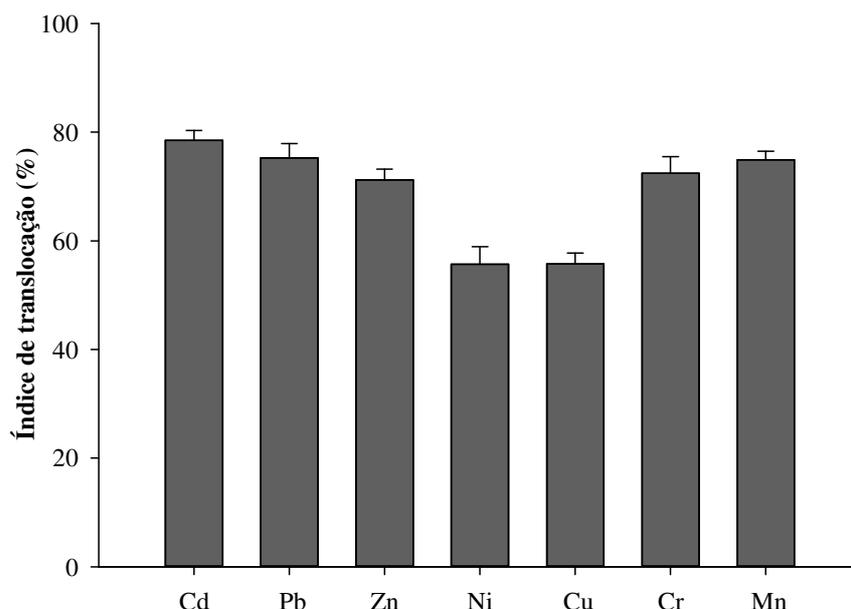


Figura 19. Índice de translocação dos metais traços da raiz para a parte aérea das plantas de couve-flor.

Observa-se alta taxa de transferência de Cd, Pb, Zn, Cr e Mn apresentando em torno de 80% da quantidade total absorvida translocada da raiz para a parte aérea. Para o Ni e Cr, cerca de 60% da quantidade total foi translocada. Esses elevados índices de translocação demonstram a alta mobilidade dos metais nos tecidos da couve-flor. Algumas hortaliças são acumuladoras, ou seja, conseguem conter elevadas quantidades intracelulares de elementos-traço. Várias espécies hiperacumuladoras de elementos-traço pertencem a família das Brassicas (Zacchini et al., 2009). Uma estratégia para a eliminação da fitotoxicidade de íons metálicos livres seria a quelação com ligantes de alta afinidade específica (Yong & Ma, 2002) com o grupamento sulfidrílico. A quelação de metais permite a restrição da captação, da absorção, do sequestro, compartimentação, do carregamento do xilema e transporte de elementos-traço na planta.

A alta translocação pode gerar um maior risco, já que os elementos poderão se acumular nas partes comestíveis, aumentando a ingestão, afetando assim a saúde humana.

A translocação do Pb foi diferente dos encontrados na literatura (Silva et al., 2007; Lim et al., 2008), que geralmente apresentam teores mais elevados nas raízes, devido, principalmente, a barreira parcial exercida pelo córtex na movimentação do Pb através do apoplasto (Verma & Dubey, 2003). Silva et al. (2007), estudando a translocação de metais em plantas de arroz e soja observaram que as raízes limitaram a translocação de Cd, Cu, Fe e Pb para a parte aérea de ambas as culturas. Mesmo com a translocação limitada pelas raízes, o Pb apresentou-se em altos teores nos grãos de soja.

Plantas com capacidade hiperacumuladoras apresentam a possibilidade de movimentação dos metais dentro da planta, mediante a absorção pelas raízes, transporte e acúmulo da maioria dos contaminantes nas raízes ou em suas respectivas partes aéreas (Lamhamdi et al., 2013).

O Cd é eficientemente absorvido e sua absorção pode ser influenciada pela presença de outros elementos, como o Ca, onde seus íons são capazes de substituir o Cd nos mecanismos de transporte. Interações de Cd com vários outros elementos essenciais (por exemplo Mg) são observadas, e podem estar relacionadas ao efeito prejudicial que o Cd possui na membrana celular, o que dificulta a absorção e transporte dentro dos órgãos da planta.

5.6.2. Metais tóxicos na parte comestível das plantas de couve-flor

A figura 20 apresenta a percentagem de plantas classificadas de acordo com as classes de contaminação estabelecidas através do limite considerado tolerável pela ANVISA (2013) e União Européia (2006) para o teor de metais na massa fresca da parte comestível para hortaliças (brássicas). Segundo ANVISA e a União Européia, para Cd, o limite tolerável é de $0,05 \text{ mg.kg}^{-1}$ de peso fresco, para Pb $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ de peso fresco e para Cu 10 mg.kg^{-1} de peso fresco. Ressalta-se que ainda não foram estabelecidos limites toleráveis para os demais elementos avaliados neste estudo.

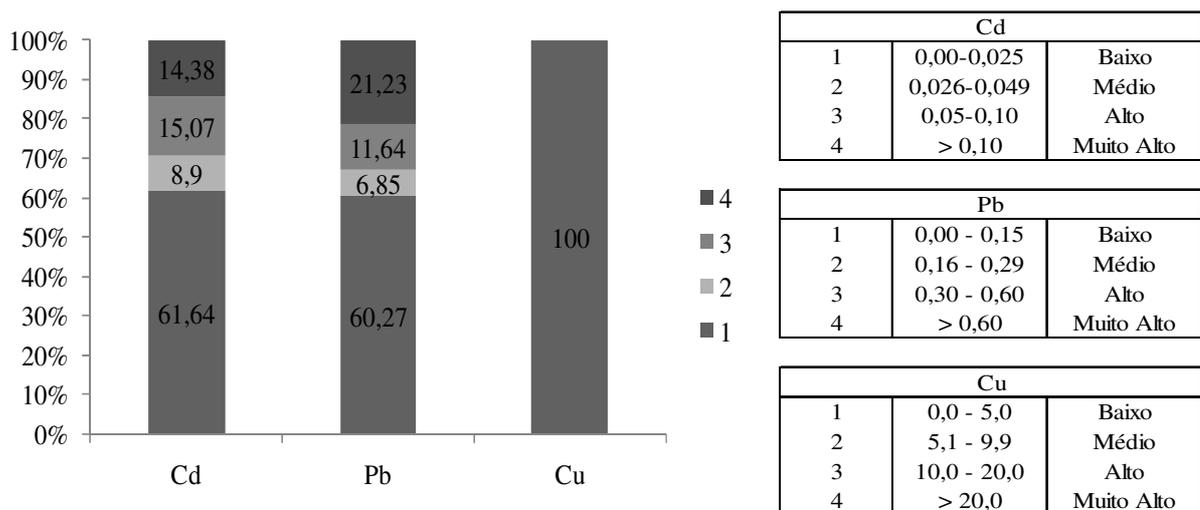


Figura 20. Porcentagem de plantas com teores de Cd, Pb e Cu na massa fresca das inflorescências nas diferentes faixas de concentração dos metais.

Constatou-se que 29,45% para Cd e 32,87% para Pb das plantas de couve flor apresentaram teores na parte comestível superiores aos limites considerados toleráveis. Das plantas com níveis acima do tolerável, 15,07% para Cd e 11,64% para Pb apresentaram teores que variaram do limite máximo ao dobro do valor e 14,38% para Cd e 21,23% para Pb com teores superiores ao dobro. Para Cu todas as amostras encontram-se com os teores abaixo do limite.

Estes resultados despertam grande preocupação, visto que, o consumo das plantas com níveis elevados de Cd poderá causar sérios riscos de provocar neurotoxicidade, hepatotoxicidade e nefrotoxicidade em seres humanos. Além disso, o Cd é um agente comprovadamente cancerígeno e teratogênico (Henriques, 2008). A ingestão de alimentos e água contaminados com altos teores de cádmio causa transtornos gastrintestinais, provocando irritação da mucosa estomacal, vômitos e diarreias, levando algumas vezes a óbito. A ingestão de baixas concentrações por um longo período leva a danos renais e provoca o aparecimento de osteomalácia (ATSDR, 2008).

Para Pb há informações sobre a relação entre níveis de chumbo no sangue e a pressão arterial. Afeta várias reações enzimáticas críticas na síntese de heme, causando concentrações anormais dos precursores no sangue e urina. Efeitos neurológicos e anemia satúrnica têm sido atribuídos ao metal (Paoliello, 2001). Nos adultos, o efeito neurológico mais severo é a encefalopatia (doenças que afetam o funcionamento de cérebro), com sintomas de apatia, irritabilidade, dificuldade de concentração, dor de cabeça, tremor muscular, perda de memória e alucinações (Roese, 2008). Vários estudos demonstraram que a exposição a altas doses de Pb produz encefalopatia em crianças. Em crianças assintomáticas, a diminuição dos valores de QI (coeficiente de inteligência) e outras deficiências neurofisiológicas ocorrem em níveis de Pb em sangue bastante elevados. Entretanto, foram reportadas associações entre efeitos neurocomportamentais em crianças assintomáticas e baixa carga corpórea de Pb e concluíram que o prejuízo neurofisiológico está associado com exposição a longo prazo (Roese, 2008).

Outros estudos vem mostrando efeitos tóxicos para os outros elementos avaliados neste estudo, mesmo os essenciais, entretanto não há limites toleráveis definidos pela legislação.

O espectro dos efeitos tóxicos promovidos pelos cromos (VI) e (III) incluem a ação carcinogênica para o homem, atribuída ao cromo (VI), as dermatoses, ulcerações e perfurações do septo nasal, rinite atrófica e lesões renais, demonstrando a necessidade de se evitar a exposição a concentrações excessivas do metal.

Alguns estudos correlacionam altos níveis de Ni com índices aumentados das imunoglobulinas IgG, IgA e IgM, e índices baixos de IgE, sendo as mulheres mais predispostas à intoxicação. Alguns dos efeitos são as dermatoses, dermatites de contato; alergias (eczemas, rinite, sinusite, conjuntivite); alterações tireoideanas e adrenais. Em casos de intoxicação aguda produzem sintomas como: náuseas, vômitos, palpitação, fraqueza, vertigens e dor de cabeça.

O Mn em doses excessivas podem causar anemia ferropriva e deficiência de cobre, além de interferir na utilização da Tiamina (vitamina B1) e aumentar a necessidade de vitamina C. Os sintomas dos danos provocados pelo Mn no sistema nervoso central (SNC) podem ser divididos em três estágios: a) subclínico astenia (fraqueza), distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental e movimentos desajeitados; b) início da fase clínica (transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos exagerados e tremor); c) clínico (psicose maníaco-depressiva e a clássica síndrome que lembra o Parkinsonismo). Além dos efeitos neurotóxicos, há maior incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia.

A toxicidade pelo Zn é rara, sendo importante ter em conta que comparativamente com outros íons metálicos com propriedades químicas semelhantes, o Zn é relativamente inofensivo. Apenas em doses elevadas, entre 100-300 mg de Zn por dia pode ter efeito tóxico. Para além das intoxicações agudas, doses elevadas de Zn, a longo prazo, podem interferir com a absorção de Cu. Muitos dos efeitos tóxicos do Zn são de fato, devidos à deficiência em Cu (Semeado, 2014).

5.6.3. Estimativa de Ingestão diária de Cd e Pb

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda o consumo mínimo diário de 400 g de frutas e hortaliças frescas para o alcance de seu efeito saudável e protetor de doenças. Há evidências científicas de que o consumo regular de frutas, legumes e verduras em quantidades adequadas reduz o risco de ocorrência de doenças crônicas. Porém, no Brasil, esse consumo está muito abaixo do recomendado.

De acordo com dados IBGE (2010) o consumo de hortaliças no Brasil equivale a uma média 27,09 kg por pessoa⁻¹ ano⁻¹, o que equivale a um consumo médio diário por pessoa de aproximadamente 76 g. Outros estudos demonstram que o consumo médio situa-se entre 80 a 100g (Fernandes, 2011). Para este estudo, utilizou-se uma média de 100g de consumo para adultos e 40g para crianças. A ingestão diária máxima de Cd e Pb por kg de massa corporal sugeridas pela Joint FAO/WHO Expert committee on Food Additives (JECFA) (2011) é de 0,001e 0,007mg kg⁻¹ de peso corporal dia⁻¹, respectivamente. Com base nesta informação, uma pessoa que pese 70 kg pode ingerir um máximo de 0,07 mg de Cd e 0,49 mg de Pb por dia. Se essa pessoa consome uma média de 100 g.dia⁻¹ de couve-flor com teores mais baixos de Cd (0,025 mg.kg⁻¹), essa pessoa irá ingerir um total de 0,0025 mg de Cd, ou aproximadamente 3,57% do valor máximo de Cd. Ingerindo couve-flor com teores médios de Cd (0,05 mg.kg⁻¹) essa pessoa poderá ingerir um total de 0,005 mg, ou seja, 7,14% do valor máximo de Cd. Para plantas de couve-flor com teores altos de Cd (0,1 mg.kg⁻¹), a ingestão seria de 0,01 mg, 14,24% do valor máximo total (tabela 34).

Tabela 36. Cálculo da estimativa de ingestão diária de Cd e Pb.

Elemento	Cenário	População	Peso Corporal	PTWI*	Consumo de hortaliças	IDA**	Ingestão diária***	% da ingestão total
	mg.kg ⁻¹		kg	mg.kgPC.dia	g.dia ⁻¹	mg.dia ⁻¹	mg	
Pb	0,15	Criança (0-9 anos)	15	0,007	40	0,105	0,006	5,71
		Adulto (20-75)	70		100		0,49	0,015
	0,3	Criança (0-9 anos)	15	0,007	40	0,105	0,012	11,42
		Adulto (20-75)	70		100		0,49	0,03
	0,6	Criança (0-9 anos)	15	0,007	40	0,105	0,024	22,84
		Adulto (20-75)	70		100		0,49	0,06
Cd	0,025	Criança (0-9 anos)	15	0,001	40	0,015	0,001	6,67
		Adulto (20-75)	70		100		0,070	0,0025
	0,05	Criança (0-9 anos)	15	0,001	40	0,015	0,002	13,34
		Adulto (20-75)	70		100		0,070	0,005
	0,1	Criança (0-9 anos)	15	0,001	40	0,015	0,004	26,68
		Adulto (20-75)	70		100		0,070	0,01

*PTWI – Ingestão tolerável máxima provisória. Joint FAO/WHO Expert committee on Food Additives (JECFA) (2011).

**IDA- Ingestão diária aceitável=PTWI*Peso Corporal.

***Ingestão diária = cenário*consumo

Em crianças, as a ingestão seria de 0,001, 0,002 e 0,004 mg, para os três cenários (baixo, médio e alto), correspondendo a 6,67, 13,34 e 26,68% do valor máximo total.

Mesmo em pequenas quantidades a presença de Cd nos alimentos pode trazer riscos a saúde humana. Em geral, os efeitos são a longo prazo, pois os Cd se acumula no organismo. De acordo com Tavares e Carvalho (1992) em torno de 95% do Cd introduzido no organismo humano é eliminado. Entretanto, o restante se acumula nos rins e no fígado, onde apresenta uma meia vida de 10 anos. Outros autores sugerem que, uma vez no corpo humano, o Cd pode permanecer no metabolismo por 16 a 33 anos (Cozzolino, 2005, Nogueira, 2007).

Para o Pb, o consumo de couve-flor com teores mais baixos ($0,15 \text{ mg.kg}^{-1}$), levaria a ingerir um total de 0,015 mg de Pb, ou aproximadamente 3,06% do valor máximo. Ingerindo couve-flor com teores médios de Pb ($0,30 \text{ mg.kg}^{-1}$) essa pessoa ingere um total de 0,03 mg, ou seja, 6,12% do valor máximo de Pb. Para plantas de couve-flor com teores altos de Pb ($0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$), a ingestão seria de 0,06 mg, 11,24% do valor máximo total. Em crianças a ingestão seria de 0,006, 0,012 e $0,024 \text{ mg.kg}^{-1}$, correspondendo a 5,71, 11,42, 22,84% do valor máximo.

Levando em consideração que parte da população pode ter uma dieta superior aos dados médios do IBGE, seria necessário maior cuidado com o consumo de hortaliças em níveis superiores aos críticos. Visto que estes elementos são encontrados em diversos grupos de alimentos e na água (US EPA, 2005).

5.7. CONCLUSÕES

- Para Zn, Cu e Cd a extração pelas plantas foi inferior ao aportado pelos fertilizantes minerais. Estes resultados corroboram com os encontrados no Capítulo II, visto que as variações para Cu, Zn e Cd foram positivas, ou seja, há enriquecimento destes metais já que o aporte é maior que a absorção pelas plantas.
- O total extraído de Pb, Ni e Cr foi superior aos aportado pelos fertilizantes minerais (plântio+cobertura).
- Para todos os elementos, exceto Cr, os teores disponíveis no solo apresentaram relação positiva com os teores acumulados totais (CuAT, NiAT, PbAT, CdAT e ZnAT), acumulados na inflorescência fresca (CuAInf, NiAInf, PbAInf, CdAInf e ZnAInf) e com a concentração dos elementos na inflorescência fresca ([Cu]InfF, [Ni]InfF, [Pb]InfF, [Cd]InfF e [Zn]InfF).
- O teor disponível dos elementos, para todos os elementos apresentou relação negativa com pH.
- O grupo 1 (G1) apresentou menores valores pseudo-totais dos elementos traço, as maiores percentagens disponíveis no solo de Mn, Cd, Zn, Ni e Cu (%Mn disp, % Cd disp, %Zn disp, % Ni disp, %Cu disp), e conseqüentemente maior acúmulo total (MnAT, CdAT, ZnAT, NiAT, CuAT) nas plantas de couve-flor.
- O grupo 2 (G2), ao contrário do G1 apresentou as menores percentagens disponíveis dos elementos, exceto para Pb e Cr. Assim, como para outros elementos, a maior disponibilidade do Pb promoveu também o seu maior acúmulo nas plantas, efeito não evidenciado para o elemento Cr.
- A taxa de transferência de Cd, Pb, Zn, Cr e Mn foi em torno de 80% da quantidade total absorvida translocada da raiz para a parte aérea. Para o Ni e Cr, cerca de 70% da quantidade total foi translocada.
- Em 29,45% das plantas de couve flor apresentaram teores de Cd na parte comestível superiores aos limites considerados toleráveis e 32,87% para o Pb. Para Cu todas as amostras encontraram-se com os teores abaixo do limite.

6. CONCLUSÕES GERAIS

- Neste estudo, o uso de funções de classificação utilizando as variáveis pH, Mg, Fe e Mn permitiu a estimativa dos valores naturais de elementos traço em áreas com alta atividade antrópica..
- As concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn definidas em cada grupo podem ser utilizadas para a avaliação preliminar de áreas com suspeita de poluição ou com uso agrícola, cujos solos possuam características similares às deste estudo.
- Os fertilizantes foram as principais fontes de entradas anuais de elementos-traço no atual sistema produtivo de couve-flor no município de Nova-Friburgo-RJ. A Adubação orgânica (cama de aviário) analisada é uma importante fonte de entrada de Zn, Cu e Mn, entretanto a adubação mineral, em função da sua maior solubilidade, teve uma contribuição maior para a quantidade de elementos-traço extraída pelas plantas de couve-flor e para a qualidade da hortaliça produzida. Os demais insumos aplicados, diretamente, na parte aérea das plantas contribuem pouco para o aporte de elementos traço às plantas.
- Os resultados observados neste trabalho demonstram que o manejo inadequado do solo de áreas de alta declividade e com aplicações massivas de fertilizantes sem realização de correção do solo, favoreceu o enriquecimento do solo com elementos-traço e a transferência para plantas de couve-flor.
- O aumento da disponibilidade e da quantidade extraída de elementos traço pelas plantas de couve-flor estiveram estreitamente relacionado com o aumento da acidez do solo.
- Cerca de 30% das plantas de couve-flor apresentavam teores de Cd e Pb na parte comestível acima do limite máximo tolerável, podendo promover a entrada destes elementos na cadeia trófica e assim gerando risco a saúde humana.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante do exposto neste trabalho, onde o modelo agrícola se caracteriza por manejo intensivo do solo, em áreas declivosas, aplicação massiva de agroquímicos, sistemas inadequados de irrigação, plantio em sistema “morro abaixo” e pouca diversificação das espécies/famílias cultivadas. É fundamental para redução dos riscos de contaminação e melhoria da qualidade das hortaliças produzidas nessa região a utilização de modelos mais conservacionistas que minimizem os impactos negativos da agricultura no ambiente, buscado práticas de uso e manejo do solo que vise reduzir o aporte de elementos traço e o volume do escoamento superficial e conseqüentemente à erosão.

Outra atividade fundamental é a racionalização da adubação através da realização de análises de solos periódicas, a fim de se conhecer a disponibilidade de nutrientes no solo e a partir destas informações, juntamente, com exigências nutricionais da cultura, estabelecer doses de adubação que satisfaça as necessidades da cultura, reduzindo assim o aporte excessivo de nutrientes/contaminantes, as perdas de nutrientes por lixiviação, erosão e volatilização, além da redução de custos com adubação. Segundo informações prestadas pelos produtores, através dos questionários respondidos, mais 87% não realizam análise de solo para fins de aplicação de adubos e corretivos da acidez..

Outro manejo indispensável é a realização de correção da acidez, haja visto, que os solos da região são ácidos e de acordo com as informações obtidas pelo questionário realizado junto aos produtores, esta prática também não é realizada com frequência. O aumento do pH do solo, além de aumentar a disponibilidade de nutrientes essenciais, e diminuiu a biodisponibilidade de elementos tóxicos.

A aplicação de fertilizantes e corretivos de forma correta, utilizando o princípio fundamental de aplicar o fertilizante certo na quantidade necessária, em tempo e local adequados, não apenas aumenta a produtividade, como também a sustentabilidade do sistema.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABICHEQUER, A.D & BOHNEN, H. Eficiência de absorção, translocação e utilização de fósforo por variedades de trigo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 22:21-26, 1998.
- ALLEONI, L. R. F.; MELLO, J. W. V.; ROCHA, W. S. D. Eletroquímica, adsorção e troca iônica no solo. In: ALLEONI, L. R. F. & MELLO, V. F. *Química e Mineralogia do Solo, Parte II - Aplicações*. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. cap. 2, p. 69–130. 2009.
- ALLEONI, L.R.F.; IGLESIAS, C.S.M. MELLO, S.C.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.; LAVORENTI, N.A. Atributos do solo relacionados à adsorção. Presidente Bernardes. Cubatão: Instituto para o Desenvolvimento do Meio Ambiente, Paraná, 2005.
- ALLOWAY, B.J. *Heavy metals in soils*. London: Blackie Academic. 368p. 1995.
- ALMEIDA JUNIOR, A. B. Teores naturais e valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do estado da Paraíba. 93f. Tese (Doutorado em Ciências do solo) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2014.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. (Org.). *Química e Mineralogia do Solo: Parte II – Aplicações*. Viçosa. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1 ed. p. 249-312. 2009.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B., COSTA, L. M., OLIVEIRA, C., VELLOSO, A. C. X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 16, p 271-76, 1992.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; GOMES, M. F. ; VELLOSO, A. C. X. ; OLIVEIRA, C. Fracionamento de zinco e chumbo em solos tratados com fertilizantes e corretivos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 21, n.1, p. 17-21, 1997.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; ZONTA, E. Química dos metais pesados no solo. In: Amaral Sobrinho; Chagas; Zonta. (Org.). *Impactos Ambientais Provenientes da Produção Agrícola: Experiências Argentinas e Brasileiras*. 01ed.São Paulo: Editora Livre Expressão, v. 01, p. 393-420. 2016.
- AMORIM, R. S. S. SILVA, D. D., PRUSKI, F. F.; MATOS, A. T. Influência da declividade do solo e da energia cinética de chuvas simuladas no processo de erosão entre sulcos. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.vol.5 n°.1 Campina Grande Jan./Apr. 2001*.
- ANDRADE, E. C. B., BARROS, A. M., TAKASE, I. Avaliação da solubilidade de Cu e Zn em caldos de leguminosas. *Ciência Tecnologia de Alimentos*, Campinas, 23. 3: 386-388, set-dez. 2003.
- ANTONIOUS, G.F.; KOCHHAR, T.S. Mobility of heavy metals from soil into hot pepper fruits: a field study. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v. 82, p. 59-63, 2009.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria Nº nº 685, de 27 de agosto de 1998. Diário Oficial da União. Seção 1. Brasília. 1998.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução - RDC Nº 42, de 29 de agosto de 2013. Diário Oficial da União. Seção 1. Brasília. Nº 168, sexta-feira, 30 de agosto de 2013.

ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução da Diretoria Colegiada. RDC nº 352, de 23 de dezembro de 2002. Publicada no D.O.U de 08/01/2003.

ARAÚJO, P. R. M .Teores de referência e geoquímica de metais pesados em solos da Bacia Cabo - PE. 102 f. 2014.

AUSTRALIAN GOVERNMENT COMLAW. Código Food Standards Australian – New Zealand. Parte 1.4.1. Act. 2013.

AYDIN, I., FIRAT AYDIN, F., SAYDUT, A., GULHAN BAKIRDERE, E. , HAMAMCI, C. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). Microchemical Journal, London, v. 90, n. 2, p. 247-251, Apr. 2010.

BEUTLER, A.N.; FERNANDES, L.A.; FAQUIN, V. Efeito do alumínio sobre o crescimento de duas espécies florestais. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 25, p.923-928, 2001.

BHATTACHARYA D., GUPTA, RK. Nanotechnology and potential of microorganisms. Critical reviews in biotechnology, 2005.

BINI, C., SARTORI, G.; WAHSHA, M.; FONTANA, S. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. Journal of Geochemical Exploration., v.109, p.125–133, 2011.

BIONDI, C. M. Teores Naturais de Metais Pesados nos Solos de Referência do Estado de Pernambuco, 67p. Tese (Doutorado) Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2010.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRÍCIO NETA, A. B. & RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. Revista Brasileira de Ciencia do Solo, v 35, p. 1.057-1.066, 2011.

BISSANI, C.A.; GIANELLO, C.; TEDESCO, M.J.; CAMARGO, F.A.O. (eds). Fertilidade dos solos e manejo da adubação das culturas. Porto Alegre, Gênese, 328p. 2004.

BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes comercializados no Brasil. Ciência Rural, Santa Maria, v. 38, n. 2, p. 247-250, mar./abr. 2008.

BORKERT, C.M.; LANTMANN, A.F. Enxofre e nutrientes na agricultura brasileira. In: Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, 17, Londrina. Resumos. 31p. 59. 1988.

BOSE, S.; BHATTACHARYYA, A.K. Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. Chemosphere, v. 70, p. 1264–1272, 2008.

BOWEN, H.J.M. Environmental chemistry of the elements. New York: Academic Press, 273 p. 1979.

BRASIL. Instrução Normativa nº 27, de 5 jun. 2006. Dispõe fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender os limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados, pragas e ervas daninhas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 09 jun. 2006. Seção 1, p. 15. 2006.

BRICKER, T.J., PICHTEL, J., BROWN, H.J., SIMMONS, M. Phytoextraction of Pb and Cd from superficial soil: effects of amendments and croppings. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 36, 1597–1610. 2001.

BURAK DL, FONTES MPF, SANTOS NT, MONTEIRO LVS, MARTINS ES, BECQUER T. Geochemistry and spatial distribution of heavy metals in Oxisols in a mineralized region of the Brazilian Central Plateau. *Geoderma*; 160: 131-142. 2010.

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. 321 p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

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*, v.34, p.547-557, 2003.

CANCELA, R. C., ABREU, C. A.; GONZÁLEZ, A. P. Heavy metal reference limit values proposol obtained from natural soils from the region of Galicia, Spain. *Papers of Eurosoil*, v.1, p.1–6, 2004.

CANCELA, R. C.,Contenido de macro-micronutrients, metales pesados y otros elementos em suelos naturais de São Paulo (Brasil) Y Galicia (Espana). 574p. Tese (Doutorado). Universidade de A Coruña. 2002.

CARVALHO FILHO, A.; LUMBRERAS, J. F. & SANTOS, R. D. Os solos do Estado do Rio de Janeiro. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil: Rio de Janeiro. 1CD-Rom, 2000.

CARVALHO, V. G. B. Teores de elementos tóxicos e micronutrientes em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste. 68f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Ciências do Solo). Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife/PE. 2011.

CENTEC. Produtor de plantas medicinais-Cadernos tecnológicos. Instituto Centro de Ensino Tecnológico. 2.ed. Fortaleza: Edições Demócrito Rocha, 2004.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - Decisão de diretoria nº 045/2014/e/c/i, de 20 de fevereiro de 2014, p. 1-4, 2014.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. CASARINI, D. C. P.; DIAS, C. L. São Paulo: CETESB, 73p. 2001.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Relatório Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo:

CETESB; 2005. Disponível em < http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>.

CHEN, T.B.; WONG, J.W.C.; ZHOU, H.Y.; WONG, M.H. Assessments of trace metal distribution and contamination in surface soil of Hong Kong. *Environmental Pollution*, v. 96, p. 61-68, 1991.

CHIANG, H.C. LO, J.-C.; YEH, K.-C. Genes associated with heavy metal tolerance and accumulation in Zn/Cd hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*: a genomic survey with cDNA microarray, *Environmental Science & Technology*. 40 6792–6798. 2006.

CHINNICI, G.; DÁMICO, M.; PECORINO, B. A multivariate statistical analysis on the consumers of organic products. *British Food Journal*, v. 104, n. 3, p. 187-199, 2002.

COBBETT, C.; GOLDSBROUGH, P. Phytochelatins and Metallothioneins: Roles in Heavy Metal Detoxification and Homeostasis. *Annual Reviews Plant Physiology*, v.53, p.159-82, 2002.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n. 375, de 29 de agosto de 2005. Brasília, 32p. 2005.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA n. 420, de 28 de janeiro de 2009. Brasília, 16 p. 2009.

COPAM - CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL –. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Disponível em: <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>> Acesso em: 13 mar. 2015.

COSTA, A. C. R., CAMELO, G. L. P., SOUZA, S. S. A gestão ambiental influenciando o desempenho competitivo das empresas exportadoras. *Holos*, ano 23. Vol. 3. 2007.

COSTA, W. P. B. Metais pesados em solos do Rio Grande do Norte: valores de referência de qualidade e relações geopedológicas. 121p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2013.

COZZOLINO, S.M.F. Biodisponibilidade de Nutrientes. 1ª edição. Barueri. Manole. p. 259-271. 2005.

CUNHA, K.P.V. da; NASCIMENTO, C.W.A. do; SILVA, A.J. da. Silicon alleviates the toxicity of cadmium and zinc for maize (*Zea mays* L.) grown on a contaminated soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v.171, p.849-853, 2008.

DARMON N, FERGUSON E, BRIEND A. Do economic constraints encourage the selection of energy dense diets? *Appetite*; 41(3):315-22. DOI:10.1016/S0195-6663(03)00113-2. 2003.

DAVIES, B.E. & WIXSON, B.G. Use of factor analysis to differentiate pollutants from other trace metals in surface soils of the mineralized area of Madison County, Missouri, USA. *Water Air Soil Pollution*, 33:339-348, 1987.

DEMÉTRIO, C.G.B. Análise multidimensional para dados de cana-de-açúcar. 126p. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

DONAGEMMA, CAMPOS, D. V. B., CALDERANO, S. B., TEIXEIRA, W. G. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária -. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, 230p. 2011.

DREWNOWSKI A, DARMON N, FERGUSON E, BRIEND A. Replacing fats and sweets with vegetable and fruits – a question of cost. *Am J Public Health*. 94. 9:1555-9. 2004.

DUFFUS, J. H., Heavy Metal, IUPAC, *Pure Appl. Chem.* 74 (5): 793-807. 2002.

EMATER-RJ. Levantamento da microbacia de São Lourenço: Nova Friburgo, RJ. Mimeografado, 1994.

EMBRAPA. Mapa de Solos do estado do Rio de Janeiro. EMBRAPA-SNLCS, Rio de Janeiro, 1992.

EMPRAPA. Serviço nacional de levantamento e conservação de solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro. 1979.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiras. *Bragantia*, v. 62(2), p.151–159, 2002.

FADIGAS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Proposição de valores de referência para a concentração natural de metais pesados em solos brasileiros. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.10, p. 699-705, 2006.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Food and Agricultural commodities production. 2009. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>>. Acesso em 07 novembro 2013.

FAO/WHO.Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS-683 JECFA 26/32, 1982).

FAO/WHO.Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS-696-JECFA 27/29,1983).

FAO/WHO.Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS-959 JECFA 72, 1988).

FAO/WHO.Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS-683 JECFA 53/81, 1999).

FAO/WHO.Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS-960 JECFA 73, 2010).

FAO/WHO.Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission (TRS-960 JECFA 73, 2011).

FAO/WHO.Codex General Standard for Food Additives. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Joint FAO/ WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.net/gsfonline/index.html>).

FARIDULLAH, M. I. SADAHIRO YAMAMOTO, TOSHIMASA, H., A. EGRINYA E. Characterization of trace elements in chicken and duck litter ash. *Waste Management*, v. 29, n. 1, p. 265-271, 2009.

FERNANDEZ, R. O.; CERVERA, J. V. G.; VANDERLINDEN, K.; BOJOLLO, R. C.; FERNÁNDEZ, P. G. Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in soils polluted by Mine Spill. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 178, p.229-243, 2007.

FIFIELD, F. W, & Haines, P. J. *Environmental Analytical Chemistry*. Wiley- Blackwell, 512. 2000.

FILGUEIRA, F.A.R. *Novo manual de olericultura: agrotecnologia moderna na produção e comercialização de hortaliças*. 3ed. Viçosa: UFV, 421p. 2008.

FILHO-CUNHA, F. F. *Metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas produtoras de olerícolas na zona da mata de Pernambuco*. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco, 2013.

FOLLI-PEREIRA, M. S.; MEIRA-HADDAD, L. S., BAZZOLLI, D. M. S, MEGUMI KASUYA, M. C. Micorriza arbuscular e a tolerância das plantas ao estresse. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. vol.36 n.6 Viçosa Nov./Dec. 2012.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FREITAS, E. V. S. NASCIMENTO, C. W. A; GOULART; D. F., SILVA, J. P. S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solos adubados com fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 33, n. 6, p. 1889-1907, nov./dez. 2009.

FRIERDICH, A.J.; HASENMUELLER, E.A.; CATALANO, J.G. Composition and structure of nanocrystalline Fe and Mn oxide cave deposits: Implications for trace element mobility in karst systems. *Chemical Geology*, n. 284, p.82-96, 2011.

FUNDAÇÃO CIDE - Centro de Informações e Dados do Rio de Janeiro. *Mapa de uso e cobertura do solo: Estado do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, escala 1:50.000. 2003.

FURLANI, P. R.; BATAGLIA, O. A.; VALADARES, J. M. A. Cobalto em solos do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.1, p.65-67, 1977.

GALÁN, E.; FERNANDEZ-CALIANI, J. C.; GONZÁLEZ, I.; APARICIO, P.; ROMERO, A. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils.

Application to soils of South-West Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, v.98, p. 89-106, 2008.

GRISEL, P.; ASSIS, R L Adoção de Práticas Agrícolas Sustentáveis: estudo de caso de um sistema de produção hortícola familiar em ambiente de montanha *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, v 29, p 133-158, 2012.

GUNTHER, W. M. R. Poluição dos solos. In: PHILIPPI JÚNIOR, A.; PELICIONI, M. C. (Org.). *Educação ambiental e sustentabilidade*. São Paulo: Manole, p. 195-215. 2005.

GUPTA, A.K. & SINHA S. Chemical fractionation and heavy metal accumulation in the plant of *Sesamum indicum* (L.) var. T55 grown on soil amended with tannery sludge: Selection of single extractants. *Chemosphere*, 64:161–173, 2006.

HAIR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. & BLACK, W.C. Análise multivariada de dados. Trad. Adonai S. Sant'Anna e Anselmo C. Neto. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 600 p., 2005.

HASSE, I., MAY DE MIO, L. L., LIMA NETO, V. C. Efeito do pré plantio com plantas medicinais e aromáticas no controle de *Plasmodiophora brassicae*. *Summa Phytopathologica*, v. 33, p. 74-79, 2007.

HAYDON, M.J.; COBBETT, C.S. Transporters of ligands for essential metal ions in plants, *New Phytologist*. 174. 499–506. 2007.

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*, v. 22, n. 2, p. 335-348, 1993.

HONG, C.L., JIA, Y.B., YANG, X.E., HE, Z.L., STOFFELLA, P.J. Assessing lead thresholds for phytotoxicity and potential dietary toxicity in selected vegetable crops. *Bull. Environmetal Contamination Toxicology*. 80, 356–361. 2008.

HOODA, P. S. *Trace elements in soils*. Londres: Willey, 618 p. 2010.

HORCKMANS, L., SWENNEN, R., DECKERS, J., MAQUIL, R. Local background concentrations of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxemburg. *Horizonte*, v.9, p. 10-12. 2005.

HUGEN, C.; MIQUELLUTI, D. J.; CAMPOS, M. L.; DE ALMEIDA, J. A.; FERREIRA, É. R. N. C.; POZZAN, M.; Cu and Zn contents in soil profiles of different lithologies in Santa Catarina. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17 n. 6, p. 622-628, 2013.

HUTTON, C., MEEUS C. Final report, analysis and conclusions from cadmium in fertilizers, contract nº EDT/00/503201, reference 7440. London: Environment Resources Management, 2001.
Disponível em:
http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/reports/erm_503201_en.pdf.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Censo demográfico 2010. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <www.censo2010.ibge.gov.br>. Acesso: 22/08/2014.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa de Orçamentos Familiares 2002-2003: Antropometria e análise do estado nutricional de crianças e adolescentes no Brasil. Rio de Janeiro, 2006. 140 p. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 mar. 2015.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa de Orçamentos Familiares 2008-2009: Aquisição alimentar domiciliar per capita - Brasil e Grandes Regiões. Rio de Janeiro, 2010. 282 p. Disponível em: <www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 mar. 2015.

IBGE. Produção Agrícola Municipal (PAM), 2006, Rio de Janeiro, IBGE. Disponível www.sidra.ibge.gov.br, acesso em 02/03/2013

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia .2014. http://www.inmet.gov.br Accessed on december 19, 2014.

INSTITUTO DE BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Saneamento básico 2002. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br >. Acesso em: 05/01/ 2013.

ISO- International Organization for Standardization. Soil quality: Guidance on the determination of background values. ISO 19258: 2005.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. 1. ed. Berlin: Springer, 550 p. 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 331 p. 2000.

KÄMPF, N.; MARQUES, J.J.; CURI, N. Mineralogia de solos brasileiros. In: KER, J.C.; CURI, N.; SCHAEFER, C.E.G.R.; VIDAL-TORRADO, P. (Eds). Pedologia: fundamentos. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, p. 81-145. 2012.

KAUWENBERGH, S. J. van. Heavy metals and radioactive elements in phosphate rock and fertilizer processing. In: PHOSPHATE FERTILIZER PRODUCTION TECHNOLOGY WORKSHOP, 11., 2009, Rabat. Proceedings... Rabat: Institutional Fertilizer Industry Association, p. 1-58. 2009.

KHAI, N. M. HA, P. Q.; VINH, N. C.; GUSTAFSSON, J. P.; ÖBORN, I. Effects of biosolids application on soil chemical properties in periurban agricultural systems. VNU Journal of Science, Earth Sciences, Hanoi, v. 24, 202-212, 2008. disponível em:<http://tapchi.vnu.edu.vn/e_4_08/b5.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2013.

KLAMT, E., VAN REEUWIJK,L.P. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of ferralsols and related soils. Revista brasileira de ciência do solo. Viçosa. V.24, nº3, p. 573-587. 2000.

LACKOVIC, K.; ANGOVE, M. J.; WELLS, J. D.; JOHNSON, B. B. Modeling the adsorption of Cd(II) onto Muloorina illite and related clay minerals. Journal Colloid Interface Science, Amsterdam, v.257, p.31–40, 2003.

LAMHAMDI, M.,EL GALIOU, O., BAKRIM, A., NÓVOA-MUÑOZ, J. C., ARIAS-ESTÉVEZ, M., AARAB, A., LAFONT, R. Effect of lead stress on mineral content and

growth of wheat (*Triticum aestivum*) and spinach (*Spinacia oleracea*) seedlings. Saudi Journal Biological Science Jan; 20(1): 29–36. 2013.

LEE, S.; LEUSTEK, T. The affect of cadmium on sulfate assimilation enzymes in *Brassica juncea*. Plant Science, v.141, p.201-207, 1999.

LIM, H. S., LEE, J. S., CHON, H. T., SAGER, M. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au–Ag mine in Korea. Journal Geochemical Exploration 96, 223–230. 2008.

LIMA, E. S. A, AMARAL SOBRINHO, N. M. B., PAIVA, F. S. D., COUTINHO, I. B, PEREIRA, M. G., ZONTA, E. Quality reference values of trace elements in Brazilian Organosols. Environmental Monitoring and Assessment. 2016.

LIU, C. P., SHEN, Z. G., LI, X. D. Accumulation and detoxification of cadmium in *Brassica pekinensis* and *B. chinensis*. Biologia Plantarum. 51 (1): 116-120. 2007.

LÓPEZ-MOSQUERA, M.E.; MOIRÓN, C.; CARRAL, E. Use of dairy-industry sludge as fertilizer for grasslands in northwest Spain: heavy metal level in the soil and plant. Resource, Conservation and Recycling, v.30, 95-109, 2000.

LUI, W-X., LI, H-H., LI, S-R., WANG, Y-W. Heavy Metal Accumulation of Edible Vegetables Cultivated in Agricultural Soil in the Suburb of Zhengzhou City. People's Republic of China. Bull. Environmental Contamination Toxicology. 76, 163–170. 2006.

LUO W., LUY, L., ZHANG, Y., WANG, B., JIAO, W. T., TONG, X. T., GEISY, J. P. Watershed-scale assesment of arsenic and metal contamination in the surface soils surrounding Miyun Reservoir, Beijing, China. Journal of environment management, London, v.91, n.12, p. 2599-2607. 2010.

LUO, L., MA, Y., ZHANG, S., WEI, D., ZHU ,Y.G. An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China. Journal of Environmental Management, 90, 2524–2530. 2009.

MAESTRI, E, & MARMIROLI, M. Genetic and molecular aspects of metal tolerance and hyperaccumulation. In: Gupta, D.K. and Sandalio, L.M. (Editors). Metal toxicity in plants: Perception, signaling and remediation. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 41-63. 2012.

MAESTRI, E, MARMIROLI, M, VISIOLI, G, & MARMIROLI, N. (2010). Metal tolerance and hy- peraccumulation: Costs and trade-offs between traits and environment. Environmental and Experimental Botany, 68, 1-13. 2010.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e elementos-traço: mitos, mistificação e fatos. São Paulo: Petroquímica, 153p. 1994.

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas. São Paulo. Ceres. 638 p. 2006.

MALAVOLTA, E.; MORAIS, M. F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. Informações Agronômicas, Piracicaba, v. 114, p. 10-14, 2006.

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

MAMBREU, E.; CARABOLANTE, M.H.; REIS, S. Hortaliças: valor nutritivo, medicinal e cromoterápico. Jaboticabal: Funep, 145p. 2007.

MAPA. (2006). Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 27, de 5 de junho de 2006. <http://www.agricultura.gov.br/legislacao>. Accessed 6 May 2011.

MARKOVSKA, Y.K., GORINOVA, N.I., NEDKOVSKA, M.P., MITEVA, K.M.: Cadmium-induced oxidative damage and antioxidant responses in *Brassica juncea* plants. - Biol. Plant. 53: 151-154, 2009.

MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere: a review. Science of the total environment, Amsterdam, v.249, n1/3, p 297-312, apr. 2000.

MATTOS, A. G. Valores de referência de qualidade e adsorção de metais pesados em solos da Região do Médio Paraíba – RJ. 73f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

MAY, A.; TIVELLI, S.; VARGAS, P.; SAMRA, A.G.; SACCONI, L.V.; PINHEIRO, M.Q. A cultura da couve-flor. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC, 2007.

MCKAY, M., BECKMAN, R., AND CONOVER, W. A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. Technometrics, 21:239–245. 1979.

MENDES, A. M. S., DUDA, G.P., NASCIMENTO, C. W. A., LIMA, A. G. & MEDEIROS, A. D. L. Acúmulo de metais pesados e alterações químicas em Cambissolo cultivado com meloeiro. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. vol.14 no.8 Campina Grande. 2010.

MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G.; GUEDES, A. C. T. P.; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, v. 34, n. 6, p. 2031-2039, 2010.

MGANGA, N, MANOKO, M. L. K, & RULANGARANGA, Z. K. Classification of plants according to their heavy metal content around north mara gold mine, Tanzania: Implication for phytoremediation. Tanzania Journal of Science, 37, 109-119. 2011.

MICROSOFT ® office Excel ® 2007 (12.0.6425.1000) SP2 MSO (12.0.6425.1000) parte do microsoft Office enterprise 2007 ©2008 microsoft corporation. 2007.

MILLIGAN, G.W., COOPER, M.C An examination of procedures for determining the number of cluster in a data set. Psychometrika. v.50, p.159-179, 1985.

MINASNY, B. & MCBRATNEY, A. B. A conditioned Latin hypercube method for sampling in the presence of ancillary information. Computers & Geoscience, v.32, p.1378–1388, 2006.

MINEROPAR. Minerais do Paraná. Geoquímica de solo – Horizonte B: Relatório final de projeto. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2v., 2005.

MINGOTI, S. A. Análise de Dados Através de Métodos de Estatística Multivariada: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

MINISTÉRIO DA SAÚDE DA CHINA. China MoH Released GB 2762-2012 Limiting Chemical Contaminants in Food. 2012.

MIRANDA, A.P. Suínos em diferentes fases de crescimento alimentados com milho ou sorgo: desempenho, digestibilidade e efeitos na biodigestão anaeróbia. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal – SP, 2009.

MITHOFER, A., SCHULZE, B., BOLAND, W. Biotic and heavy metal stress response in plants: evidence for common signals. FEBS Letters 566, 1–5. 2004.

MORESCHI, J. C. Produtos preservantes de madeira. Curitiba: Universidade Federal do Paraná (UFPR). Departamento de Engenharia e Tecnologias Rurais da UFPR. 30 p. Material didático. Disponível em:<<http://engmadeira.yolasite.com/resources/Preservantesdemadeira.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2013.

MURAYAMA, S. Horticultura. 2ed. Campinas: Instituto Campineiro de Ensino Agrícola. 322p. 1983.

NASCIMENTO, W. M. Novos Rumos para Produção de Hortaliças -Fisiologia de Sementes. Embrapa Hortaliças textos técnicos, 2000. <http://www.cnph.embrapa.br/public/textos/texto1.html>. Acesso 07/03/2013.

NIST - National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 2709 - San Joaquin Soil. Baseline Trace Element Concentrations. Certificate Issue Date: 18 July 2003.

NIST - National Institute of Standards and Technology. Standard Reference Materials -SRM 1573a –Tomato leaves. Baseline Trace Element Concentrations. Certificate Issue Date: 19 Oct 1993.

NOCITO, F.F.; PIROVANO, L.; COCUCCI, M.; SACCHI, G.A. Cadmium-induced sulfate uptake in maize roots. Plant Physiology, v.129, p.1872-1879, 2002.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, v. 32, n. 5, p. 2195-2207, 2008.

NOGUEIRA, T.A.R., SAMPAIO, R.A., FONSECA, I.M., FERREIRA, G.S., SANTOS, S.E., FERREIRA, L., GOMES, E., FERNANDES, L.A. Metais pesados e patógenos em milho e feijão caupi consorciados adubados com lodo de esgoto. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental. 11, 331-338. 2007.

NÚÑEZ, J.E.V.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; PALMIERI, F. & MESQUITA, A.A. Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23:981-990, 1999.

NÚÑEZ, J. E. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Sistema de preparo do solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsum Annum L.*). *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 36, n.01, p. 113-119, 2006a.

NÚÑEZ, J. E. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Consequência do Sistema de Preparo do Solo no Acúmulo e Perda por Erosão de Fósforo e Bases Trocáveis por Erosão. *Edafología (Madrid)*, v. 13, p. 57-68, 2006b.

OLIVEIRA TS, COSTA LM. Metais pesados em solos de uma topolitossequência do triângulo mineiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*; 28:785–796. 2004.

OLIVEIRA, M. L. J., TORRADO, P. V.; OTERO, X, L; FERREIRA, J. R. Mercúrio total em solos de manguezais da Baixada Santista e Ilha do Cardoso, estado de São Paulo. *Química Nova*. vol.30. no. 3. São Paulo. 2007.

OMS. Opioid overdose: trends, risk factors, interventions and priorities for action, Organização Mundial de Saúde, Programa relativo ao Abuso de Substâncias, Departamento de Saúde Mental e Prevenção do Abuso de Substâncias, Genebra. 1998.

PANDOLFO, C. M., VEIGA, M. Atributos químicos de um Nitossolo Vermelho sob sistemas de manejo de fitomassa associado a doses de dejetos líquidos de suínos. X Reunião Sul-Brasileira de Ciência do Solo. Fatos e Mitos em Ciência do Solo. Pelotas, RS. 2014.

PAOLIELLO, M. M. B. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. *Cadernos de referência ambiental*; v. 3. Salvador: CRA, 144 p. 2001.

PAYE, H. S. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no Estado do Espírito Santo. 64p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

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

PERIS, M., MICÓ, C., RECATALÁ, L., SÁNCHEZ, R., SANCHEZ, J. Heavy metal in horticultural crops of a representative area of the European Mediterranean region. *Science of the Total Environment*. 378, 42-48. 2007.

PFEILSTICKER, K., Quality of organic-grown food — an experimental, multifactorial approach on vegetables for example. In: INTERNATIONAL IFOAM SCIENTIFIC CONFERENCE, 9th, ano, Proceedings..., Brasil. Germany: Ifoam, 1992, p. 331-337. 1992.

PIECHALAK, A.; TOMASZEWSKA, B.; BARALKIEWICZ, D. & MALECKA, A. Accumulation and detoxification of lead ions in legumes. *Phytochemistry*, 60:153-162, 2002.

PINO, G. A. H. Biossorção de Elementos-traço Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*) Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – Rio de Janeiro, 113 f. 2005.

PLIESKI, G. L. do A.; EBELING, A. G.; ANJOS L. H. C. dos; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S. Avaliação de métodos analíticos para determinar acidez em solos com alto teor de matéria orgânica. *Revista Universidade Rural, Série Ciências da Vida*, v. 24, n.2, p.15-21, 2004.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A. D.; BIONDI, C. M.; JUNIOR, V. S. D. S.; SILVA, W. R. D.; FERREIRA, H. A.; Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

RAMALHO, J.F.G.P.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. & VELLOSO, A.C.X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 35:1289-1303,2000.

REA, P.A.; VATAMANIUK, O.K.; RIGDEN, D.J. Weeds, worms, and more. Papain's long-lost cousin, phytochelatase synthase. *Plant Physiology*, v.136, p.2463-2474, 2004.

RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of the total Environment*, v.366, p.64–875, 2006.

ROCA, N.; PAZOS, M. S.; BECH, J. Background levels of potentially toxic elements in soils: A case study in Catamarca (a semiarid region in Argentina), *Catena*, v. 92, p. 55-56, 2012.

RODRIGUES, S., DUARTE, A. C. Poluição do solo. In. PHILLIPP, JR. A. (ED.) *Saneamento, saúde e Ambiente: fundamentos para um desenvolvimento sustentável*. São Paulo, Manole. PP 485-515. 2003.

ROESE, F. M. Metais em água, solo e hortaliças produzidas na região urbana do município de Campo Grande, MS. Dissertação submetida ao Programa de Pós- Graduação em Tecnologias Ambientais da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos. Campo Grande, MS. 86p. 2008.

ROTKITTIKHUN, P, KRUATRACHUE, M, CHAIYARAT, R, NGERNSANSARUAY, C, POKETHITIYOOK, P, PAIJITPRAPAPORN, A, & BAKER, A. J. M. Uptake and accumulation of lead by plants from the Bo Ngam lead mine area in Thailand. *Environmental Pollution*, 144, 681-688. 2006.

SAMPAIO, R. A., SILVA; L. G.; COSTA; C. A.; FERNANDES; L. A.; GUILHERME; D. O. Caracterização qualitativa e quantitativa de metais pesados em alface adubada com composto de lixo urbano. Campina Grande, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 13, p. 948-954, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662009000700018>>. Acesso em: 18 mar. 2013.

SANTOS, F. S., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., MAZUR, N. Conseqüências do manejo do solo na distribuição de metais pesados em um agrossistema com feijão- de-vagem

(*Phaseolus vulgaris* L.). Revista Brasileira de Ciência do Solo. vol.27 no.1 Viçosa Jan./Feb. 2003.

SANTOS, S. N. Valores de referência de metais pesados em solos de Mato Grosso e Rondônia. Dissertação de mestrado. 101p. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. 2011.

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, 185:5737-5748, 2012.

SAS Institute Inc. SAS OnlineDoc® 9.2. Cary, NC: SAS Institute Inc. 2010.

SCHAAF, G, HONSBEIN, A, MEDA, A. R, KIRCHNER, S, WIPF, D, & VON WIREN, N. AtIREG2 encodes a tonoplast transport protein involved in iron-dependent nickel detoxification in *Arabidopsis thaliana* roots. Journal Biological Chemistry, 281, 25532-25540. 2006.

SCHÄFER, H.J.; HAAG-KERWER, A.; RAUSCH, T. cDNA cloning and expression analysis of genes encoding GSH synthesis in roots of the heavy metal accumulator *Brassica juncea* L.: evidence of Cd-induction of a putative mitochondrial γ -glutamylcysteine synthetase isoform. Plant Molecular Biology, v.37, p.87–97, 1998.

SCHEEL, D. in: Oxidative Stress in Plants (Inz_e, D. and Van Montagu, M., Eds.), pp. 137–153, Taylor & Francis, London. Gatehouse, J.A. (2002) New Phytologist. 156, 145–169. 2002.

SCHMIDT, R. O. Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (75 p.), 2013.

SCHUTA, L. R. Boro, nitrogênio, concentração de inóculo e pH no controle da *Plasmodiophora brassicae*. Tese doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2003.

SENA, M.M.; FRIGHETTO, R.T.S.; VALARINI, P.J.; TOKESHI, H.; POPPI, R.J. Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study. Soil & Tillage Research, Amsterdam, v.67, p.171-181, 2002.

SHARMA, P., DUBEY, R.S. Toxic Metals in: Lead toxicity in plants. Braz. J. Plant Physiology. 17 (1), 35-52. 2005.

SHARMA, R.K., AGRAWAL, M., MARSHALL, F. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varansi. India. Ecotoxicology and Environmental Safety. 66, 258–266. 2007.

SHWANTZ, M.; FERREIRA, J. J.; FRÖEHLICH, P.; ZUANAZZI, J. A. S.; HENRIQUES, A. T. Análise de elementos-traço em amostras de *Peumus boldus* Mol. (Monimiaceae). Brazilian Journal of Pharmacognosy, n. 18, v. 1, p. 98-101, 2008.

SILVA, F.I.A.; GUERRA, S.M.G. Analysis of the energy intensity evolution in the Brazilian industrial sector – 1995 to 2005. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.13, n.9, p.2589 – 2596. 2009.

SILVA, J. A. M. F. Metais pesados em Nitossolo Vermelho Distrófico fertilizado com dejetos líquido de suínos, sob manejos de fitomassa, em Campos Novos – SC. 39f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2015.

SILVA, L.C. & SILVA, H.C. Geologia do Estado do Rio de Janeiro. In: CPRM. Rio de Janeiro. CPRM – Serviço Geológico do Brasil : Rio de Janeiro. 1CD Rom, 2000.

SILVA, M.C.P.; GROppo, G.A.; TESSARIOLI NETO, J. Couve-flor (*Brassica oleracea* var. *botrytis*). 2009. Disponível em: < <http://www.cati.sp.gov.br/novacati/intranet/Tecnologias/culturas/couveflor.html> >2009. Acessado em: 2015.

SILVA, M.L.S. & VITTI, G.C. Fracionamento de metais pesados em solo contaminado antes e após cultivo de arroz. *Química Nova*, 31:1385-1391, 2008.

SLOOT, H. A. van der; COMANS, R. N. J.; HJELMAR, O. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 178, n. 1, p. 111-126, Mar. 1996.

SLOOT, H. A. van der; COMANS, R. N. J.; HJELMAR, O. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 178, n. 1, p. 111-126, Mar. 1996.

SOARES, M. R. Coeficiente de distribuição (kd) de metais pesados em alguns solos do Estado de São Paulo. 202p. (Tese de doutorado- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba, 2004.

SOLANKI, R, & DHANKHAR, R. Biochemical changes and adaptive strategies of plants under heavy metal stress. *Biologia*, 66, 195-204. 2011.

SOUZA, L. C. Teores naturais de Arsênio, Bário, CádmiO e Níquel para solos do estado de Santa Catarina. 2015. 147 p. Tese (doutorado) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveteinárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Lages, 2015.

SOUZA, R.J. Origem e Botânica de algumas Brássicas. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.9, p. 10-12, 1983.

SPOSITO, G. The chemistry of soils, Second edition New York. Oxford University Press, 342p. 2008.

STERTZ, S. C. Qualidade de hortícolas convencionais, orgânicas e hidropônicas na Região Metropolitana de Curitiba. 260 f. Tese Doutorado. Universidade federal do Paraná. 2004.

STIGLIANI, W. M. Changes in valued “capacities” of soils and sediments as indicators of nonlinear and time-delayed environmental effects. *Environmental Monitoring and Assessment*, v.10, p.245-307, 1988.

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*, Netherlands, v.98. p. 57-64, 2008.

SULTAN K., SHAZILI, N. A. Rare earth elements in tropical surface water, soil and sediments of the Terengganu River Basin, Malaysia. *Journal of Rare Earths*, vol. 27 (6), 1072-1078. 2009.

TABACHNICK, B.G.; FIDELL, L.S. Using multivariate statistics. 5th.ed. Boston: Pearson Allyn & Bacon, 980p. 2007.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas a elementos-traço no ambiente: Exemplos no Recôncavo Baiano. *Química Nova*, v.5, n.2, p.147-153, 1992.

TONG, Y, KNEER, R, & ZHU, Y. Vacuolar compartmentalization: a second-generation approach to engineering plants for phytoremediation. *Trends Plant Science* , 9, 7-9. 2004.

UNIÃO EUROPEIA, Teores máximos de certos contaminantes presentes nos gêneros alimentícios. Regulamento (CE) nº 1881/2006 da comissão de 19 de dezembro de 2006.

USEPA. (2007). Method 3051A, Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. Retrieved from <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> Accessed January, 2015.

VALLE, L A R. Avaliação de elementos-traço em fertilizantes e corretivos. 78f. dissertação (Programa de pós-graduação em ciência do solo). Lavras. 2012.

VAN DE MORTEL, J.E.; SCHAT, H.; MOERLAND P.D.; VER LOREN VAN THEMAAT, E.; VAN DER ENT, S.; BLANKESTIJN, H.; GHANDILYAN, A.; TSIATSIANI, S.; AARTS, M.G. Expression differences for genes involved in lignin, glutathione and sulphate metabolism in response to cadmium in *Arabidopsis thaliana* and the related Zn/Cd-hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*, *Plant Cell Environment*. 31. 301–324. 2008.

VERBRUGGEN, N.; HERMANS, C.; SCHAT, H. Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants, *New Phytologist* 181. 759–776. 2009.

VERMA S, DUBEY R. Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. *Plant Science*. 164:645-655. 2003.

VIEIRA, L. P. Acumulação de Nutrientes e Metais Pesados em Solo, Água e Hortaliças em Áreas Cultivadas com Olerícolas no Agreste de Pernambuco. 109f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2011.

VISSER, W. J. F. Contaminated land policies in some industrialized countries. 2 ed. The Hague: Technical Soil Protection Committee, 149 p. 1994.

VOGELILANGE, R, & WAGNER, G. J. Subcellular-localization of cadmium and cadmium-binding peptides in tobacco-leaves- implication of a transport function for cadmium-binding peptides. *Plant Physiol.* , 92, 1086-1093. 1990.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Reducing risks, promoting healthy life. Geneva; 2002. (The world health report 2002).

YANG X.E.; LONG, X. X.; YE, H. B.; HE, Z. L.; CALVERT, D. V.; STOFFELLA, P. J. Cadmium tolerance and hyperaccumulation in a new Znhyperaccumulating plant species (*Sedum alfredii Hance*). Plant Soil 259 (2004) 181–189.

YANG, Q-W, XU, Y., LIU,S-J, HE, T-F, LONG, F-Y. Concentration and potencial health risk of heavy metals in market vegetables in Chongqing, China. Ecotoxicology and environment Safety. 74. 1664-1669. 2001.

YANG, X., FENGA, Y., ZHENLI HEA,B, PETER J. STOFFELLAB. Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation. REVIEW. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 18. 339–353. 2005.

YONG, C, & MA, L. Q. Metal tolerance, accumulation, and detoxification in plants with emphasis on arsenic in terrestrial plants. In: Biogeochemistry of Environ- mentally Important Trace Elements. American Chemical Society, , 95-114. 2002.

YUSUF, K.A; OLUWOLE, S.O. Heavy Metal (Cu, Zn, Pb) Contamination of Vegetables in Urban City: A Case Study in Lagos. Research Journal of Environmental Sciences, New York, v. 3, p. 292-298, 2009.

ZACCHINI, M, & PIETRINI, F. SCARASCIA MUGNOZZA, G., IORI, V., PIETROSANTI, L. AND MAS- SACCI, A. Metal tolerance, accumulation and translocation in poplar and wil- low clones treated with cadmium in hydroponics. Water Air Soil Pollution , 197, 23-34. 2009.

ZAMBOLIM, L. Manejo integrado fitossanidade: cultivo protegido, pivô central e plantio direto. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa. 2001.

ZENK, M. H. Heavy metal detoxification in higher plants- a review. Gene , 179, 21-30. 1996.

ZOFFOLI, H.J.O.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; ZONTA, E.; LUISI, M.V.; MARCON, G.; TOLÓN-BECERRA, A. Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's Southern Region. Environmental Monitoring and Assessment; 2012.

ZOFFOLI, H J O. Metais pesados em lavouras de tabaco (*Nicotiana tabacum*) tipo Virgínia da região sul do Brasil. 91f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciências do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2013.

9. ANEXOS

Tabela 37. Resultado de fertilidade das amostras de solo.

Amostras	ID	Prof	pH	P*	K*	Ca	Mg	Al ³⁺	H + Al	Na	C	MO	S	CTC	Areia	Silte	Argila
				—MG dm ⁻³ —	cmolc dm ⁻³					%	g dm ⁻³	—cmolc dm ⁻³ —	—g kg ⁻¹ —				
1	S005	0-20	5,7	1,0	107,0	2,0	0,8	0,0	3,2	0,0	1,2	20,9	3,1	6,3	590	237	173
2	S005	20-40	5,7	1,0	98,0	3,1	0,5	0,0	3,3	0,0	0,9	15,0	3,9	7,2	499	111	390
3	S010	0-20	5,4	2,0	220,0	0,7	1,2	0,3	3,3	0,0	0,7	12,6	2,5	5,8	568	141	291
4	S010	20-40	5,2	1,0	110,0	0,2	0,6	0,6	2,6	0,0	0,6	10,3	1,1	3,7	602	96	302
5	S011	0-20	5,9	3,0	131,0	3,4	1,5	0,0	2,2	0,0	1,0	16,6	5,3	7,5	714	115	171
6	S011	20-40	5,9	1,0	45,0	4,7	1,4	0,0	1,9	0,0	0,8	13,3	6,3	8,2	656	142	202
7	S015	0-20	5,3	2,0	31,0	0,2	0,2	0,3	2,4	0,0	0,7	12,6	0,5	2,9	797	33	170
8	S015	20-40	5,2	1,0	14,0	0,1	0,1	0,3	2,4	0,0	0,6	10,3	0,2	2,6	741	77	182
9	S028	0-20	5,0	1,0	31,0	0,3	0,4	1,0	4,8	0,0	1,2	20,9	0,8	5,6	372	301	327
10	S028	20-40	4,7	1,0	14,0	0,2	0,1	1,5	4,4	0,0	0,9	15,9	0,4	4,8	418	129	453
11	S042	0-20	5,6	2,0	60,0	1,1	0,6	0,0	3,0	0,0	0,8	14,1	1,9	4,9	714	76	210
12	S042	20-40	5,7	1,0	19,0	1,8	1,0	0,0	2,3	0,0	0,7	12,6	2,9	5,2	580	88	332
13	S053	0-20	4,8	1,0	19,0	0,1	0,1	1,3	5,1	0,0	1,2	20,9	0,3	5,4	623	81	296
14	S053	20-40	4,8	1,0	5,0	0,1	0,1	1,2	4,0	0,0	0,7	12,6	0,2	4,2	345	317	338
15	S060	0-20	5,0	2,0	48,0	0,9	0,4	0,7	4,4	0,0	1,2	20,9	1,4	5,8	703	106	191
16	S060	20-40	5,1	1,0	17,0	0,6	0,1	1,4	5,1	0,0	0,8	14,1	0,8	5,9	588	114	298
17	S066	0-20	5,8	4,0	64,0	3,2	1,0	0,0	2,7	0,0	0,7	11,7	4,4	7,1	583	145	272
18	S066	20-40	6,0	4,0	33,0	4,1	0,9	0,0	2,7	0,0	0,7	12,6	5,1	7,8	595	155	250
19	S071	0-20	5,9	13,0	41,0	4,3	1,5	0,1	5,5	0,0	2,2	38,1	5,9	11,4	469	189	342
20	S071	20-40	5,0	2,0	22,0	1,2	0,3	1,6	8,3	0,1	1,6	27,4	1,6	9,9	345	183	472
21	S072	0-20	5,3	1,0	55,0	1,0	1,0	0,2	2,8	0,0	1,1	18,3	2,2	5,0	604	180	216
22	S072	20-40	5,4	1,0	26,0	0,4	0,5	0,2	2,1	0,0	0,4	7,4	1,0	3,1	517	134	349

23	S076	0-20	5,4	1,0	45,0	1,1	0,3	0,4	3,4	0,0	1,4	24,5	1,5	4,9	712	98	190
24	S076	20-40	5,1	1,0	14,0	0,3	0,1	0,8	4,1	0,0	1,1	19,1	0,4	4,5	528	149	323
25	S079	0-20	4,8	1,0	12,0	0,1	0,1	1,1	2,3	0,0	0,6	10,3	0,3	2,6	607	228	165
26	S079	20-40	4,8	1,0	7,0	0,1	0,1	0,9	2,6	0,0	0,6	11,0	0,2	2,8	523	195	282
27	S091	0-20	5,4	3,0	74,0	2,3	1,0	0,2	3,7	0,0	1,8	30,5	3,5	7,2	553	165	282
28	S091	20-40	5,2	3,0	22,0	0,7	0,3	0,8	3,7	0,0	0,7	12,6	1,1	4,8	352	134	514
29	S092	0-20	5,8	1,0	48,0	2,3	0,8	0,0	1,2	0,0	1,1	19,1	3,2	4,4	782	88	130
30	S092	20-40	5,8	1,0	36,0	1,8	0,8	0,0	2,5	0,0	0,8	14,1	2,7	5,2	706	142	152
31	S098	0-20	5,2	1,0	29,0	0,9	0,8	0,5	5,2	0,0	1,3	22,8	1,8	7,0	516	178	306
32	S098	20-40	5,1	1,0	10,0	0,4	0,3	0,9	4,6	0,0	0,8	14,1	0,7	5,3	411	164	425
33	S119	0-20	5,5	17,0	204,0	3,4	1,4	0,0	4,4	0,1	1,3	21,7	5,4	9,8	386	189	425
34	S119	20-40	5,2	16,0	48,0	1,8	0,8	0,1	4,5	0,0	0,6	11,0	2,8	7,3	278	160	562
35	S129	0-20	5,6	2,0	57,0	1,6	1,1	0,1	1,7	0,0	1,2	20,9	2,9	4,6	262	365	373
36	S129	20-40	5,3	1,0	12,0	1,0	0,7	0,3	3,1	0,0	0,6	9,7	1,7	4,8	288	88	624
37	S130	0-20	5,9	4,0	50,0	4,1	1,2	0,0	2,7	0,0	1,2	20,9	5,4	8,1	651	159	190
38	S130	20-40	5,5	1,0	17,0	2,9	1,0	0,3	2,9	0,0	0,6	11,0	4,0	6,9	555	183	262
39	S146	0-20	5,4	2,0	57,0	0,7	0,6	0,3	3,9	0,0	0,9	15,0	1,5	5,4	704	178	118
40	S146	20-40	5,3	1,0	12,0	0,3	0,2	0,3	2,2	0,0	0,5	8,1	0,6	2,8	753	143	104
41	S147	0-20	5,1	1,0	45,0	0,4	0,4	0,9	4,3	0,0	0,9	15,0	0,9	5,2	601	160	239
42	S147	20-40	5,2	1,0	26,0	0,4	0,4	0,7	3,7	0,0	0,5	8,8	0,9	4,6	594	162	244
43	S150	0-20	4,9	1,0	24,0	0,5	0,3	0,7	3,7	0,0	0,9	15,9	0,9	4,6	628	142	230
44	S150	20-40	4,9	1,0	7,0	0,3	0,1	0,7	3,2	0,0	0,5	8,8	0,4	3,6	534	142	324
45	S151	0-20	5,1	1,0	12,0	0,9	0,1	0,7	2,8	0,0	0,9	15,0	1,1	3,9	577	95	328
46	S151	20-40	4,9	1,0	5,0	0,5	0,1	1,1	4,6	0,0	1,0	17,4	0,6	5,2	442	118	440
47	S156	0-20	5,1	2,0	55,0	0,5	0,3	0,8	6,4	0,0	1,8	31,5	1,0	7,4	376	157	467
48	S156	20-40	5,1	1,0	19,0	0,2	0,1	0,9	5,5	0,0	1,5	26,4	0,4	5,9	375	151	474
49	S157	0-20	5,4	5,0	48,0	1,8	0,7	0,3	4,1	0,0	1,4	24,5	2,7	6,8	394	108	498
50	S157	20-40	4,8	2,0	22,0	1,1	0,2	0,6	3,2	0,0	1,0	16,6	1,4	4,6	356	220	424
51	S158	0-20	5,3	15,0	41,0	1,1	0,8	0,7	4,7	0,1	1,3	22,8	2,1	6,8	367	283	350

52	S158	20-40	5,3	13,0	14,0	0,4	0,2	1,0	4,0	0,0	0,7	12,6	0,7	4,7	319	228	453
53	S168	0-20	4,9	2,0	5,0	0,2	0,1	2,0	8,6	0,0	1,3	21,7	0,3	8,9	426	115	459
54	S168	20-40	5,0	4,0	50,0	1,0	0,5	0,9	7,1	0,0	2,1	35,9	1,7	8,8	542	160	298
55	S170	0-20	5,9	18,0	252,0	4,3	2,5	0,0	2,0	0,0	1,4	24,5	7,5	9,5	555	232	213
56	S170	20-40	6,3	22,0	351,0	7,0	2,5	0,0	1,3	0,1	1,3	22,8	10,5	11,8	526	228	246
57	S174	0-20	4,7	3,0	14,0	0,6	0,1	1,4	4,6	0,0	1,5	25,5	0,8	5,4	564	108	328
58	S174	20-40	4,8	1,0	5,0	0,1	0,1	1,6	5,2	0,0	0,9	15,9	0,2	5,4	478	130	392
59	S182	0-20	4,8	2,0	29,0	0,7	0,4	1,0	5,2	0,0	1,2	20,9	1,2	6,4	446	140	414
60	S182	20-40	4,8	1,0	10,0	0,3	0,1	1,3	5,2	0,0	0,8	13,3	0,4	5,6	404	114	482
61	S183	0-20	5,0	9,0	98,0	1,3	0,8	0,6	4,8	0,1	1,0	17,4	2,4	7,2	637	191	172
62	S183	20-40	5,5	26,0	36,0	2,0	0,8	0,2	2,9	0,0	0,6	9,7	2,9	5,8	573	203	224
63	S184	0-20	4,8	4,0	22,0	0,2	0,1	1,7	8,1	0,0	1,7	28,4	0,4	8,5	485	177	338
64	S184	20-40	4,8	2,0	10,0	0,1	0,1	1,8	7,4	0,1	1,3	21,7	0,3	7,7	443	178	379
65	S186	0-20	5,0	4,0	67,0	1,3	1,1	0,4	7,1	0,0	2,4	40,5	2,6	9,7	275	339	386
66	S186	20-40	4,8	1,0	19,0	0,6	0,4	0,5	5,0	0,0	1,4	24,5	1,1	6,1	204	406	390
67	S188	0-20	4,4	3,0	41,0	0,3	0,1	1,4	6,6	0,0	1,7	29,5	0,5	7,1	647	118	235
68	S188	20-40	4,5	2,0	17,0	0,1	0,1	1,5	6,6	0,0	1,4	23,6	0,3	6,9	616	119	265
69	S210	0-20	5,7	2,0	38,0	3,2	1,0	0,0	2,5	0,0	1,3	22,8	4,3	6,8	648	140	212
70	S210	20-40	6,1	1,0	10,0	2,5	1,0	0,0	1,5	0,0	0,6	10,3	3,5	5,0	460	125	415
71	S211	0-20	4,9	2,0	50,0	1,5	0,8	0,3	5,0	0,0	1,4	23,6	2,4	7,4	663	137	200
72	S211	20-40	5,0	2,0	43,0	0,2	0,4	1,0	5,5	0,0	0,9	15,9	0,7	6,2	663	140	197
73	S236	0-20	5,2	1,0	57,0	1,1	2,1	0,4	2,8	0,0	0,7	12,6	3,4	6,2	711	152	137
74	S236	20-40	5,4	1,0	76,0	1,2	2,7	0,3	1,9	0,0	0,4	6,0	4,1	6,0	636	150	214
75	S237	0-20	4,8	2,0	50,0	0,8	0,4	1,1	6,9	0,0	1,8	30,5	1,3	8,2	626	116	258
76	S237	20-40	4,7	1,0	14,0	0,1	0,1	1,6	4,8	0,0	1,1	18,3	0,3	5,1	503	149	348
77	S245	0-20	5,4	3,0	117,0	0,9	0,5	0,1	2,6	0,0	0,9	15,9	1,7	4,3	805	84	111
78	S245	20-40	5,1	1,0	31,0	0,3	0,1	0,7	3,0	0,0	0,6	11,0	0,5	3,5	733	135	132
79	S248	0-20	5,1	3,0	110,0	1,0	0,5	0,2	4,0	0,0	1,1	18,3	1,8	5,8	659	151	190
80	S248	20-40	5,2	1,0	24,0	0,8	0,4	0,1	3,3	0,0	0,6	11,0	1,3	4,6	395	383	222

81	S252	0-20	5,7	2,0	31,0	2,7	1,0	0,0	2,5	0,0	0,9	15,9	3,8	6,3	667	162	171
82	S252	20-40	5,9	2,0	22,0	2,8	0,8	0,0	2,3	0,0	0,7	12,6	3,7	6,0	642	188	170
83	S255	0-20	5,0	2,0	79,0	0,4	0,2	1,2	8,7	0,0	1,7	28,4	0,8	9,5	478	131	391
84	S255	20-40	5,0	1,0	31,0	0,1	0,1	1,2	6,9	0,0	1,2	20,9	0,3	7,2	385	103	512
85	S261	0-20	6,0	7,0	43,0	3,8	0,5	0,0	1,0	0,0	1,5	25,5	4,4	5,4	820	75	105
86	S261	20-40	5,8	2,0	12,0	1,5	0,1	0,0	1,7	0,0	0,7	11,7	1,7	3,4	761	129	110
87	S272	0-20	4,5	6,0	76,0	0,7	0,2	1,2	5,5	0,0	2,3	39,3	1,1	6,6	338	184	478
88	S272	20-40	4,2	1,0	31,0	0,1	0,1	1,4	10,7	0,0	1,2	20,9	0,3	11,0	317	257	426
89	S284	0-20	4,7	5,0	48,0	0,4	0,2	2,0	6,5	0,0	1,8	30,5	0,7	7,2	526	188	286
90	S284	20-40	4,7	1,0	22,0	0,1	0,1	2,2	5,0	0,0	1,1	19,1	0,3	5,3	543	235	222
91	S286	0-20	5,6	3,0	64,0	2,0	1,3	0,0	2,5	0,0	1,5	25,5	3,5	6,0	719	150	131
92	S286	20-40	5,4	1,0	24,0	0,7	0,4	0,2	2,2	0,0	0,8	14,1	1,2	3,4	741	139	120
93	S289	0-20	5,7	1,0	98,0	1,6	0,4	0,1	2,9	0,0	1,3	22,8	2,3	5,2	698	180	122
94	S289	20-40	5,9	1,0	24,0	1,3	0,3	0,0	1,9	0,0	0,7	12,6	1,7	3,6	585	288	127
95	S291	0-20	4,4	4,0	43,0	0,3	0,1	1,6	5,2	0,0	1,3	22,8	0,5	5,7	654	117	229
96	S291	20-40	4,2	1,0	22,0	0,2	0,1	1,6	5,0	0,0	1,1	18,3	0,4	5,4	602	148	250
97	S293	0-20	4,5	2,0	31,0	0,5	0,2	2,7	7,2	0,0	1,9	32,6	0,8	8,0	484	290	226
98	S293	20-40	4,7	1,0	12,0	0,3	0,1	2,4	5,6	0,0	1,3	22,8	0,5	6,1	540	248	212
99	S012	0-20	5,8	4,0	93,0	2,6	1,0	0,0	4,0	0,0	2,0	34,7	3,8	7,8	582	128	290
100	S012	20-40	5,3	1,0	36,0	0,3	0,2	0,8	3,6	0,0	1,0	16,6	0,6	4,2	673	123	204
101	S016	0-20	5,6	3,0	76,0	2,9	0,4	0,1	3,7	0,0	1,8	31,5	3,5	7,2	599	155	246
102	S016	20-40	5,4	1,0	43,0	1,3	0,1	0,4	3,6	0,0	1,1	18,3	1,5	5,1	432	190	278
103	S023	0-20	5,2	2,0	95,0	1,4	0,8	0,2	3,3	0,0	1,3	22,8	2,5	5,8	624	186	190
104	S023	20-40	4,8	1,0	45,0	0,6	0,4	0,8	3,5	0,0	0,8	13,3	1,1	4,6	557	175	268
105	S040	0-20	5,7	2,0	64,0	2,3	0,7	0,2	3,5	0,0	1,3	21,7	3,2	6,7	599	145	256
106	S040	20-40	5,7	1,0	29,0	1,8	0,5	0,2	3,2	0,0	0,7	12,6	2,4	5,6	557	179	264
107	S140	0-20	5,5	2,0	41,0	1,2	0,3	0,1	3,8	0,0	1,6	27,4	1,6	5,4	608	192	200
108	S140	20-40	5,5	1,0	10,0	0,4	0,1	0,2	2,8	0,0	0,9	15,0	0,5	3,3	733	109	158
109	S164	0-20	5,5	4,0	133,0	2,5	0,8	0,0	2,8	0,0	1,3	21,7	3,7	6,5	717	116	167

110	S164	20-40	5,8	2,0	88,0	2,3	0,5	0,2	2,8	0,0	0,9	15,9	3,1	5,9	719	116	165
111	S219	0-20	5,2	3,0	210,0	0,7	0,4	1,1	13,5	0,0	2,2	38,1	1,6	15,1	327	159	514
112	S219	20-40	5,0	1,0	57,0	0,2	0,1	2,2	13,4	0,0	2,6	44,1	0,5	13,9	295	139	566
113	S220	0-20	5,4	5,0	93,0	1,5	0,8	0,4	6,4	0,0	1,5	25,5	2,6	9,0	474	343	183
114	S220	20-40	5,2	1,0	19,0	0,5	0,3	1,6	5,8	0,0	0,5	8,8	0,9	6,7	568	220	212
115	S243	0-20	5,3	2,0	24,0	0,4	0,1	0,4	6,6	0,0	1,1	19,1	0,6	7,2	685	127	188
116	S243	20-40	5,3	1,0	14,0	0,1	0,1	0,4	5,3	0,0	1,0	16,6	0,2	5,5	629	150	221
117	S268	0-20	4,7	2,0	38,0	0,8	0,4	1,8	9,0	0,0	2,3	39,3	1,3	10,3	404	116	480
118	S268	20-40	4,6	1,0	33,0	0,2	0,1	1,7	6,0	0,0	2,0	33,6	0,4	6,4	343	168	489
119	S279	0-20	4,9	1,0	19,0	0,3	0,2	1,5	5,5	0,0	1,2	20,9	0,6	6,1	601	99	300
120	S279	20-40	4,8	1,0	12,0	0,2	0,1	1,6	4,7	0,0	1,1	18,3	0,3	5,0	627	127	246
121	S281	0-20	5,1	4,0	50,0	1,1	0,3	1,2	7,0	0,0	1,2	20,9	1,5	8,5	660	137	203
122	S281	20-40	5,4	2,0	24,0	1,2	0,2	1,0	6,7	0,0	1,0	17,4	1,5	8,2	619	149	232
123	S204	0-20	5,4	1,0	95,0	0,8	0,3	0,4	3,7	0,0	1,3	22,8	1,4	5,1	319	319	362
124	S204	20-40	5,5	1,0	19,0	0,7	0,1	0,4	3,2	0,0	0,7	12,6	0,9	4,1	395	228	377

Tabela 38. Caracterização de alguns dos Insumos Agrícolas utilizados no cultivo de couve-flor (Brassica) em Nova Friburgo-RJ.

Insumos	Formulações/Tipo	Composição
<i>Fertilizantes</i>		
RealBio	2-16-6	12 Ca 7S 5,7%Alfert
RealBio	20-0-10	9,8% Ca2,7%Mg
Fosmag	4-7-14	2,6 % Mg 8,4%Ca 0,1%Zn 0,05%B 10,1% S
NPK raizal	3-12-6	9% N T(7 amoniacal e 2 nitrico),45% P2O5, 11% K2O, 1%MgO, 0.8%S pH em sol. 10% 4
Agro dantas	13-12-6	7Ca/6S
Nikalcio yara	07-0-30	7,5%N 9,5%Ca 30%K 0,15%
NPK	4-14-8	
Jara Bela NPK	15-5-10	
Italé Fos 10 (organomineral)		10-20% P2O5 20%Ca
Supra Ferti NK	09-00-17 (FERTIRRIGAÇÃO)	2%Mg, 1%Zn e o,25%B
supra started p/enraizar)	13-13-21 (foliar/enraizador)	1,8%B
Top Phos (organomineral)	3-28-0	10%ca, 7%N, 9%S, 0,12%B 0,3%Zn e Mn
Ecofert (organomineral)	3-15-6	7%N, &%S, 0,04%B, 0,14%Zn
NPK realbio	4-12-8	
NPK	15-12-10	
real bio	7-14-8	
itale flora tomate	3-10-4	
Yara liva	12-00-12	
Heringer	25-0-10	15% de CO
suprafol (fertilizante foliar)	8-2-3	32%Ca 2%Mg 0,2%Cl

outros

Alfert 5,7%	fertilizante mineral de origem orgânica	NT 6g/L N ureico 6g/L, K ₂ O 38g/L, C Húmico T 100g/l, C húmico 10g/L, C fulvico 90g/l
K- Tionic	adubo orânico húmico líquido	10%B, 1%Mo 7,8%Zn
Quimifol	Micronutrientes	1,8%B
Orthene classe I	inseticida	750g/kg O,S-dimethyl acetylphosphoramidothioate 225,5g/kg de silicato de Al
Kasumin	Fungicida/Bactericida, antibiótico sistêmico.	20g/L CASUGAMICINA
Provado	Inseticida sistêmico	200g/L IMIDACLOPRIDO
RanMan	Fungicida	400 g/l ciazofamida
Cuprogarden 500	fungicida/fertilizante	0,07g/L Cu 0,03g/L S
Ridomil	fungicida	64%p/p Mancozebe+4% metalaxil-M
Fungicida		8%Benaloxil + 65% Mancozeb
Ampligo	Inseticida de contato e ingestão	50g/l LAMBDA-CIALOTRINA, 100g/LCHLORANTRANILIPROLE
Revus	FUNGICIDA TRANSLAMINAR	250g/L MANDIPROPAMIDA
Belt	Inseticida com ação de contato e ingestão	480g/l FLUBENDIAMIDA
Decis	Inseticida de contato e ingestão do grupo piretróide	25g/kg DELTAMETRINA
